

Міністерство освіти і науки України
Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Хімічний факультет
Кафедра неорганічної хімії

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Стругацька Марія Борисівна

УДК 546.65+541.49+539.26+535.37

ДИСЕРТАЦІЯ

**ВПЛИВ ПРИРОДИ КОМПЛЕКСНОЇ ЧАСТОЧКИ ТА ЗОВНІШНЬОСФЕРНОГО
ПРОТИЙОНА НА СПЕКТРАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПЛЕКСІВ ЛАНТАНОЇДІВ ІЗ
БІДЕНТАТНО ХЕЛАТУЮЧИМИ ФОСФОРІЛЬНИМИ ЛІГАНДАМИ**

Спеціальність: 102 - хімія

Галузь знань: 10 - природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії.

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

Науковий керівник (консультант) – доктор хімічних наук, професор Амірханов Володимир Михайлович.

Київ – 2025

АНОТАЦІЯ

Стругацька М. Б. Вплив природи комплексної часточки та зовнішньосферного протийона на спектральні властивості комплексів лантаноїдів із бідентатно хелатуючими фосфорильними лігандами. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису. Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії у галузі природничих наук за спеціальністю 102 – хімія. – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, МОН України, Київ, 2024. Київський національний університет імені Тараса Шевченка, МОН України, Київ, 2024.

Дисертаційна робота присвячена вивченню впливу природи комплексної часточки та зовнішньосферного протийона на спектральні властивості комплексів лантаноїдів із бідентатно хелатуючими фосфорильними лігандами. Головним завданням було встановлення залежності спектральних характеристик комплексів лантаноїдів від природи фосфорильного ліганду, типу катіонної частки та зовнішнього протийона з метою розробки теоретичних підстав для створення нових матеріалів, які могли б знайти застосування у сучасних технологіях оптичної та електронної інженерії. Завдання дослідження включали:

- Здійснення синтезу комплексів лантаноїдів із фосфорильними лігандами;
- Визначення їхньої кристалічної та молекулярної будови за допомогою рентгеноструктурного аналізу;
- Вивчення спектральних властивостей комплексів із фокусом на механізми сенсibiliзації люмінесценції;
- Дослідження термічної стабільності комплексів;
- Аналіз залежності спектральних властивостей від хімічної природи протийона та катіонної частки.

Для досягнення цієї мети синтезовано 64 комплексні сполуки, 50 з яких отримано вперше. Люмінесцентні властивості комплексів європію, тербію та

диспрозію показали високу ефективність сенсбілізації емісії фосфорильними лігандами. Ці ліганди належать до класу карбацил- та сульфоніламідфосфатів (КАФ і САФ) – похідними фосфатної кислоти, що містять функціональний фрагмент $C(O)N(H)P(O)$. Вони характеризуються високою здатністю до хелатування і забезпечують стабільність комплексів за рахунок утворення міцних зв'язків із йонами лантанодів. Основні типи фосфорильних лігандів, використаних у роботі:

- Диметил-N-трихлорацетиламідфосфат (HL^1):
 - Хімічна формула: $(CCl_3C(O)N(H)P(O)(OMe)_2)$.
 - КАФ ліганд із простою будовою, забезпечує успішне та відтворюване одержання тетракіс-, трис- і біс-комплексів.
- Біс-N,N,N',N'-тетраетил-N''-(трихлорацетил)фосфортриамід (HL^2):
 - Хімічна формула: $[(CCl_3C(O)N(H)(P(O)(NEt_2)_2)]$.
 - Триамідний КАФ ліганд, виступає ефективним сенсбілізатором люмінесценції, використовується для синтезу катіонних і нейтральних змішанолігандних сполук, що демонструють яскраву метал-центровану люмінесценцію.
- Диметил(фенілсульфоніл)амідфосфат (HL^3):
 - Хімічна формула: $(PhSO_2N(H)P(O)(OMe)_2)$.
 - САФ ліганд, включає фенільний радикал (Ph) і сульфонільну групу (SO_2), схильний до утворення аніонних і катіонних комплексів із відмінними фотофізичними властивостями.

Ліганди формують міцні комплекси з йонами лантанодів через координацію атомів кисню. Це забезпечує високу стабільність комплексів як у твердому стані, так і в розчинах. Завдяки наявності фосфорильних, карбонільних і сульфонільних груп та замісників ароматичної природи ліганди ефективно поглинають УФ-випромінювання та передають енергію на центральний іон металу, що призводить

збудження f-f переходів (ефект "антени"). Зміна природи функціональних груп у ліганді дозволяє впливати на спектральні характеристики комплексів. Включення дипіридилу (2,2'-біпіридил, bpy) до координаційної сфери комплексів лантаноїдів має велике значення для покращення їхніх фізико-хімічних властивостей та розширення функціональності. Дипіридил виступає сенсibilізатором, який поглинає енергію УФ-випромінювання і передає її на центральний іон лантаноїда. Це підвищує ефективність сенсibilізованої люмінесценції. Введення 2,2'-дипіридилу дозволяє створювати різні типи змішанолігандних комплексів (наприклад, $[\text{Ln}(\text{L})_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ або $[\text{Ln}(\text{L})_2(\text{NO}_3)(\text{bpy})]$). Це надає додаткову гнучкість у дизайні матеріалів із заданими властивостями.

У дослідженні використано низку фізико-хімічних методів, включаючи ІЧ-, ЯМР-, електронну, люмінесцентну спектроскопію, термогравіметричний, рентгеноструктурний, рентгенофазовий та елементний аналіз і трилонометричне титрування. У результаті синтетичних робіт одержано катіонні, нейтральні та аніонні комплекси з карбацил- та сульфоніламідодифосфатними лігандами:

- $\text{Cat}[\text{Ln}(\text{L}^1)_4]$, де $\text{Cat}^+ = \text{NMe}_4^+, \text{NEt}_4^+, \text{PPh}_4^+$;
- $[\text{Ln}(\text{L}^{1-3})_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$;
- $[\text{Ln}(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)(\text{bpy})]$;
- $[\text{Ln}(\text{L}^{1,2})_3(\text{bpy})]$.

Визначено енергії триплетних станів лігандів, які забезпечують трансформацію енергії збудження у процесах випромінювання. Експериментально визначено часи життя люмінесценції (до 2.78 мс для європію і 2.9 мс для тербію) та власні квантові виходи (понад 58%) для синтезованих комплексів, що є важливими показниками для оцінки перспективності їхнього використання в оптичних технологіях. Дослідження термічної стабільності показало, що більшість синтезованих комплексів зберігають структуру до температур близько 150°C, що відкриває можливості для їх застосування в умовах достатньо високих температур.

Практичне значення роботи полягає у створенні та дослідженні нових типів люмінофорів, придатних для розробки білих світлодіодів (WLED) та органічних світловипромінюючих діодів (OLED). Крім того, встановлені структурно-спектральні кореляції у властивостях комплексів можуть бути використані для отримання матеріалів із специфічними фізико-хімічними властивостями для потреб медицини, біології та електроніки. Результати досліджень розширюють знання у галузі координаційної хімії лантаноїдів, демонструючи їх високий потенціал для розвитку сучасних матеріалознавчих технологій. Отримані результати сприяють подальшому розвитку координаційної хімії та матеріалознавства, створюючи передумови для розробки нових функціональних матеріалів із заданими властивостями.

Ключові слова: комплекси лантаноїдів, спектральні властивості, фосфорильні ліганди, карбациламідофосфати, сульфоніламідофосфати, інфрачервона спектроскопія, OLED, сенсibilізація, фотолюмінесценція, люмінофори, рентгеноструктурний аналіз, кристалічна структура, водневі зв'язки, час життя емісії, квантовий вихід.

ABSTRACT

Struhatska M.B. The influence of the nature of the complex particle and the outer-sphere counterion on the spectral properties of lanthanide complexes with bidentate chelating phosphoryl ligands. – Qualification research work in manuscript form. Dissertation for the Degree of Doctor of Philosophy in natural sciences, specialty 102 – chemistry. – Taras Shevchenko National University of Kyiv, Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2025.

The dissertation is devoted to studying the influence of the nature of the complex particle and the outer-sphere counterion on the spectral properties of lanthanide complexes with bidentate chelating phosphoryl ligands. The primary goal was to establish the dependence of the spectral characteristics of lanthanide complexes on the nature of the phosphoryl ligand, the type of cationic component, and the counterion to create new materials applicable in modern optical and electronic engineering technologies.

Research Objectives:

- Synthesize lanthanide complexes with phosphoryl ligands.
- Determine their crystal and molecular structures using X-ray diffraction analysis.
- Study the spectral properties of the complexes, focusing on luminescence sensitization mechanisms.
- Investigate the thermal stability of the complexes.
- Analyze the dependence of spectral properties on the chemical nature of the counterion and cationic component.

Sixty-four complex compounds were synthesized, 50 of which were obtained for the first time. Luminescent properties of europium, terbium, and dysprosium complexes demonstrated high emission sensitization efficiency due to phosphoryl ligands. The ligands, carbacylamidophosphates (CAPHs) and sulfonylamidophosphates (SAPHs), derivatives of phosphoric acid with the functional fragment C(O)N(H)P(O). They are characterized by a high

chelating ability and ensure the stability of the complexes by forming strong bonds with lanthanide ions. Types of phosphoryl ligands:

- Dimethyl-N-trichloroacetylamidophosphate (HL¹):

- Formula: $(\text{CCl}_3\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2)$.

- A simple CAPH ligand for reproducible synthesis of tetrakis-, tris-, and bis-complexes.

- Bis-N,N,N',N'-tetraethyl-N''-(trichloroacetyl)phosphortriamide (HL²):

- Formula: $[(\text{CCl}_3\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})(\text{P}(\text{O})(\text{NEt}_2)_2)]$.

- A triamidic CAPH ligand effective as a luminescence sensitizer which is used for the synthesis of cationic and neutral mixed-ligand compounds that exhibit bright metal-centered luminescence.

- Dimethyl(phenylsulfonyl)amidophosphate (HL³):

- Formula: $(\text{PhSO}_2\text{N}(\text{H})\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2)$.

- SAPH ligand, containing a phenyl radical (Ph) and a sulfonyl group (SO₂), tends to form anionic and cationic complexes with excellent photophysical properties.

These ligands form strong complexes with lanthanide ions through oxygen atom coordination, ensuring high stability of the complexes both in solid state and in solutions. The presence of phosphoryl, carbonyl, and sulfonyl groups enables efficient UV absorption and energy transfer to the central metal ion, enhancing f-f transitions, making the ligands universal “antennas”. Substitution of functional groups on the ligand allows for the tuning of the spectral characteristics of the complexes. The inclusion of dipyriddy (2,2'-bipyridyl, bpy) in the coordination sphere of lanthanide complexes plays a significant role in improving their physicochemical properties and expanding their functionality. Dipyriddy acts as a sensitizer, absorbing UV radiation and transferring the energy to the central lanthanide ion. This enhances the efficiency of sensitized luminescence. The introduction of dipyriddy enables the creation of

various types of mixed-ligand complexes (e.g., $[\text{Ln}(\text{L})_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ or $[\text{Ln}(\text{L})_2(\text{NO}_3)(\text{bpy})]$), providing additional flexibility in the design of materials with desired properties.

The study utilized a wide range of physicochemical methods, including IR, NMR, electronic, luminescent spectroscopy, thermogravimetric analysis, X-ray diffraction, powder XRD and elemental analysis and trilonometric titration. Cationic, neutral, and anionic complexes with carbacylamidophosphate and sulfonylamidophosphate ligands were synthesized:

- $\text{Cat}[\text{Ln}(\text{L}^1)_4]$, where $\text{Cat}^+ = \text{NMe}_4^+, \text{NEt}_4^+, \text{PPh}_4^+$;
- $[\text{Ln}(\text{L}^{1-3})_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$;
- $[\text{Ln}(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)(\text{bpy})]$;
- $[\text{Ln}(\text{L}^{1,2})_3(\text{bpy})]$.

The triplet energy levels of the ligands were determined, ensuring optimal energy redistribution during emission processes. The luminescence lifetimes were experimentally measured (up to 2.78 ms for europium and 2.9 ms for terbium), along with intrinsic quantum yields exceeding 58% for the synthesized complexes, which are crucial indicators for their application in optical technologies. Thermal stability studies revealed that most of the synthesized complexes retain their structure at temperatures around 150°C, enabling their use in high-temperature conditions.

The practical significance of this work lies in the creation and investigation of new types of luminophores for white light-emitting diodes (WLEDs) and organic light-emitting diodes (OLEDs). Moreover, the established correlations in the properties of the complexes can be utilized to develop materials with specific physicochemical properties for applications in medicine, biology, and electronics. The research findings expand knowledge in the field of lanthanide coordination chemistry, highlighting their high potential in modern materials science technologies. These results are significant for the further development of coordination

chemistry and materials science, providing a foundation for designing new functional materials with tailored properties.

Keywords: lanthanide complexes, spectral properties, phosphoryl ligands, carbacylamidophosphates, sulfonylamidophosphates, infrared spectroscopy, OLED, sensitization, photoluminescence, luminophores, X-ray analysis, crystal structure, hydrogen bonding, emission lifetime, quantum yield.

Список публікацій здобувача

1. Struhatska, M. B., Kariaka, N. S., Amirkhanov, V. M., Dyakonenko, V. V., & Seredyuk, M. (2021). Crystal structure and Hirshfeld surface analysis of the anionic tetrakis-complex of lanthanum(III) NMe_4LaL_4 with the CAPH-ligand dimethyl (2,2,2-trichloroacetyl)phosphoramidate. *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*, 77, 1307–1310. <https://doi.org/10.1107/S2056989021011750>
2. Struhatska, M., Olyshevets, I., Kariaka, N., Dyakonenko, V., Konovalova, I., Shishkina, S., Smola, S., Rusakova, N., Ovchynnikov, V., Sliva, T. Y., & Amirkhanov, V. M. (2022). Structure and spectral properties of cationic lanthanide(III) complexes with carbacylamidophosphate (CAPH) ligand and tetraphenylborate-ion as counterion. *Inorganica Chimica Acta*, 535, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2022.120844>
3. Struhatska, M. B., Kariaka, N. S., Dyakonenko, V. V., Shishkina, S. V., Smola, S. S., Rusakova, N. V., Ovchynnikov, V. A., Sliva, T. Y., & Amirkhanov, V. M. (2024). Structural and photoluminescence properties of lanthanide(III) complexes with carbacylamidophosphate ligand and α,α' -bipyridine. *Inorganica Chimica Acta*, 563, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2023.121909>
4. Struhatska, M. B., Ovchynnikov, V. A., Kariaka, N. S., Gawryszewska, P., & Amirkhanov, V. M. (2024). Crystal structure of tetraphenyl phosphate tetrakis [dimethyl (2,2,2-trichloroacetyl)phosphoramidato]lutetium(III), $\text{PPh}_4[\text{LuL}_4]$. *Acta Crystallographica Section E*, 80(4), 370–374. <https://doi.org/10.1107/S205698902400210X>

5. Struhatska, M. B., Kariaka, N. S., Dyakonenko, V. V., Shishkina, S. V., Smola, S. S., Rusakova, N. V., ... & Amirkhanov, V. M. (2024). Structure, Thermal Properties and Photoluminescence of Terbium and Dysprosium Mixed-Ligand Complexes with Dimethyl-N-Trichloroacetylamidophosphate and 2, 2'-Bipyridine. *ChemistrySelect*, 9(15), e202305229. <https://doi.org/10.1002/slct.202305229>

6. Struhatska, M. B., Kariaka, N. S., Dyakonenko, V. V., Shishkina, S. V., Smola, S. S., Rusakova, N. V., Gawryszewska, P., Malta, O. L., Carneiro Neto, A. N., Trush, V. O., & Amirkhanov, V. M. (2024). The influence of different cations on the structure and spectral properties of Ln^{3+} tetrakis-complexes with CPh-type ligand dimethyl-N-trichloroacetylamidophosphate. *New Journal of Chemistry*, 48, 11886–11898. <https://doi.org/10.1039/d4nj01700e>

7. Стругацька, М. Б., Каряка, Н. С., Дьяконенко, В. В., Шишкіна, С. В., Лазаренко, М. М., Штеменко, О. В., Амірханов, В. М. (2024). Структурні, спектральні та термографічні дослідження комплексів Лантану з N,N'-тетраетил-N''-(трихлорацетил)фосфотриамідом, 2,2'-біпіридиллом та нітрат аніоном. *Питання хімії та хімічної технології*, (3), 179–186. 10.32434/0321-4095-2024-154-3-179-186

8. Стругацька, М.Б., Олишевець, І.П., Амірханов, В.М. Синтез та спектральні властивості різнолігандних катіонних комплексів лантанодів із диметил(фенілсульфоніл)амідофосфатом. Тези доповідей: XXII Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії», Київ, 19-21 травня 2021 р., с. 80.

9. Стругацька, М.Б., Каряка, Н.С., Амірханов, В.М. Люмінесцентні властивості аніонного тетракіс-комплексу європію із КАФ-лігандом і тетраетиламоній-катіоном. Матеріали ІХ Всеукраїнської науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Об'єднані наукою: перспективи міждисциплінарних досліджень», Київ, 2022 р., 162.

10. Стругацька, М.Б., Каряка, Н.С., Шишкіна, С.В., Смола, С.С., Труш, В.О., Амірханов, В.М. Люмінесцентні тетракіс-комплекси європію і тербію з КАФ-лігандом і тетраметиламоній-катионом. Тези доповідей XXIV Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії», Київ, 17-19 травня 2023 р., 70–71.

11. Стругацька, М.Б., Каряка, Н.С., Дьяконенко, В.В., Шишкіна, С.В., Смола, С.С., Русакова, Н.В., Овчинников, В.А., Слива, Т.Ю., Амірханов, В.М. Структурні та фотолюмінесцентні властивості комплексів лантаноїдів (III) з карбациламідофосфатом та α, α' -біпіридином. Modern problems of science, education and society. Proceedings of the 9th International scientific and practical conference. SPC “Sci-conf.com.ua”. Kyiv, Ukraine. 2023. Pp. 254-259. URL: <https://sci-conf.com.ua/ix-mizhnarodna-naukovo-praktichna-konferentsiya-modern-problems-of-science-education-and-society-6-8-11-2023-kiyiv-ukrayina-arhiv/>.

12. Стругацька, М.Б., Каряка, Н.С., Дьяконенко, В.В., Шишкіна, С.В., Смола, С.С., Гавришевська, П., Амірханов, В.М. Катіонні комплекси РЗЕ із карбациламідофосфатними і сульфоніламідофосфатним лігандами та α, α' -біпіридиллом. VIII Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи», збірник матеріалів конференції, Житомир, 1 травня 2024 р., 302.

13. Struhatska, M. B., Kariaka, N. S., Dyakonenko, V. V., Shishkina, S. V., Trush, V. O., Porębski, P., Gawryszewska, P., & Amirkhanov, V. M. (2024). Luminescence and structure of dysprosium tetrakis complexes with carbacylamidophosphate ligand. Матеріали XI Всеукраїнської науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Об'єднані наукою: перспективи міждисциплінарних досліджень», Київ, 21-22 листопада 2024 р., 268–270.

ЗМІСТ

| | |
|--|----|
| ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ | 16 |
| ВСТУП..... | 18 |
| РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД..... | 22 |
| 1.1. Особливості спектроскопії лантаноїдів | 22 |
| 1.2. Відомі типи комплексів лантаноїдів на основі карбаціламідофосфатних і сульфоніламідофосфатних лігандів | 27 |
| 1.3. Чинники, що впливають на люмінесцентні характеристики лантаноїдів у комплексах | 38 |
| 1.4. Виявлений вплив позасферних іонів і позасферних взаємодій на люмінесцентні характеристики комплексів лантаноїдів..... | 44 |
| Короткі висновки..... | 48 |
| РОЗДІЛ 2. СИНТЕЗ КАФ ЛІГАНДІВ, ЇХ НАТРІЄВИХ СОЛЕЙ ТА КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК ЛАНТАНОЇДІВ НА ЇХ ОСНОВІ..... | 51 |
| 2.1. Вихідні речовини..... | 51 |
| 2.2. Методи дослідження синтезованих сполук | 51 |
| 2.3. Синтез лігандів | 53 |
| 2.3.1. Синтез диметил-N-трихлорацетиламідофосфату HL ¹ | 54 |
| 2.3.2. Синтез біс- N,N,N',N' тетраетил-N''-(трихлорацетил)фосфортриаміду HL ² | 55 |
| 2.3.3. Синтез диметил(фенілсульфоніл)амідофосфату HL ³ | 56 |
| 2.4. Синтез натрієвих солей на основі карбаціламідофосфатів і сульфоніламідофосфату..... | 57 |

| | |
|---|----|
| 2.5. Синтез комплексів лантаноїдів з лігандами карбацил- та сульфоніламідодифосфатного типу..... | 58 |
| 2.5.1. Синтез катіонних комплексів $[\text{Ln}(\text{L}^{1-3})_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ | 60 |
| 2.5.2. Синтез тетракіс-комплексів лантаноїдів..... | 61 |
| 2.5.3. Синтез змішанолігандних комплексів лантаноїдів $[\text{Ln}(\text{L}^{1,2})_3(\text{bpy})]$ | 62 |
| 2.5.4. Синтез змішанолігандних нітрат-вмісних комплексів лантаноїдів $[\text{Ln}(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)(\text{bpy})]$ та $[\text{La}(\text{L}^2)(\text{NO}_3)_2(\text{bpy})_2]$ | 63 |
| Короткі висновки..... | 65 |

РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСІВ РЗЕ З ЛІГАНДАМИ КАРБАЦИЛАМІДОФОСФАТНОГО І СУЛЬФОНІЛАМІДНОГО ТИПУ 66

| | |
|---|----|
| 3.1. ІЧ та ЯМР спектральні дослідження синтезованих комплексів..... | 66 |
| 3.2. Рентгеноструктурні дослідження синтезованих комплексів на основі КАФ і САФ лігандів..... | 78 |
| 3.2.1. Будова тетракіс-комплексів $\text{NMe}_4[\text{Ln}(\text{L}^1)_4]$ | 78 |
| 3.2.2. Будова тетракіс-комплексів $\text{NEt}_4[\text{Ln}(\text{L}^1)_4]$ | 81 |
| 3.2.3. Будова тетракіс-комплексів $\text{PPh}_4[\text{Ln}(\text{L}^1)_4]$ | 83 |
| 3.2.4. Будова трис-комплексів $[\text{Ln}(\text{L}^1)_3(\text{bpy})]$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}$)..... | 85 |
| 3.2.5. Будова катіонних комплексів $[\text{Ln}(\text{L}^1)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ | 87 |
| 3.2.6. Будова катіонного комплексу $[\text{Tb}(\text{L}^2)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ | 88 |
| 3.2.7. Будова комплексів $[\text{Ln}(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)(\text{bpy})]$ | 90 |
| 3.2.8. Будова комплексу $[\text{La}(\text{L}^2)(\text{NO}_3)_2(\text{bpy})_2]$ | 93 |
| 3.2.9. Будова комплексу $[\text{La}(\text{L}^2)_3(\text{bpy})]$ | 94 |
| 3.2.10. Будова комплексів $[\text{Ln}(\text{L}^3)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ | 96 |
| 3.3. Електронні спектри поглинання та дифузного відбиття..... | 98 |

| | |
|---|-----|
| | 14 |
| 3.4. Люмінесцентні дослідження | 111 |
| 3.4.1. Фосфоресценція комплексів гадолінію | 111 |
| 3.4.2. Люмінесценція комплексів європію, тербію та диспрозію | 114 |
| 3.4.3. Порівняльна характеристика люмінесцентних властивостей синтезованих комплексів європію та тербію | 131 |
| 3.5. Дослідження термічної стійкості комплексів | 136 |
| Короткі висновки | 143 |
| ВИСНОВКИ | 147 |
| СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ | 151 |
| ДОДАТКИ | 184 |
| Додаток 1. Результати трилонометричного титрування на визначення вмісту йона Ln^{3+} та температури плавлення нових синтезованих комплексів. | 184 |
| Додаток 2. Кристалографічні дані та основні параметри уточнення структур. | 186 |
| Додаток 3. Аналіз координаційної геометрії йонів лантаноїдів у комплексах на основі карбацил- і сульфоніламідодифосфатів за допомогою програмного забезпечення SHAPE 2.1. | 194 |
| Додаток 4. Значення вибраних довжин зв'язків (Å) та кутів (°) для комплексів на основі карбацил- і сульфоніламідодифосфатів | 200 |
| Додаток 5. Геометричні параметри водневих зв'язків (Å, °) | 219 |
| Додаток 6. Теоретично розраховані та експериментальні порошкові рентгенограми для аніонних (а), нейтральних (б) і катіонних (в) комплексів. | 230 |
| Додаток 7. Положення смуг переходів у ЕСДВ одержаних комплексів неодиму, величини нефелоаксетичного зсуву відносно аквайону $\Delta\Phi_{\text{аква}}$ і вільного йону $\Delta\Phi_{\text{вільн}}$ | 231 |

| | |
|---|-----|
| Додаток 8. Співставлення форми координаційних поліедрів центральних йонів синтезованих комплексів європію з деякими їх люмінесцентними характеристиками. | 238 |
| Додаток 9. Дані термогравіметричних досліджень | 240 |
| Додаток 10. Список опублікованих праць за темою дисертації | 241 |

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

CCDC Cambridge Crystallographic Data Centre
CFT теорія кристалічного поля
CPL циркулярно поляризована фотолюмінесценція
НМРА гексаметилфосфортриамід
ІС внутрішня конверсія
ІЕТ внутрішньомолекулярний перенос енергії
ІЛСТ внутрішньолігандний стан переносу заряду
і-PrOH 2-пропанол
ISC міжсистемна конверсія
LCMD світлоперетворювальні молекулярні девайси
LFT теорія лігандного поля
LMCT перенос заряду з ліганду на метал
MOF гібридні матеріали на основі лантаноїдів
OLED органічні люмінесцентні електродіоди
SHG генерація другої гармоніки
SIM мономолекулярний магніт
ТРРО трифенілфосфін оксид
ЕСДВ електронні спектри дифузного відбиття
ЕСП електронні спектри поглинання
ІЧ інфрачервоний
КАФ карбациламідофосфати
КП координаційний поліедр
КС координаційні сполуки
КЧ координаційне число
РЗЕ рідкісноземельні елементи
РСтА рентгеноструктурний аналіз

РФА рентгенофазовий аналіз

САФ сульфоніамідофосфати

ТГА термогравіметричний аналіз

УФ ультрафіолетовий

ЦА центральний атом

ЯМР ядерний магнітний резонанс

ВСТУП

Актуальність теми. Упродовж кількох десятиліть значна увага дослідників у всьому світі приділяється координаційним сполукам лантаноїдів через перспективність їх використання в сучасних технологіях: у світлогенераторах, електронній мікроскопії, телекомунікаціях, оптичних підсилювачах, перетворенні сонячної енергії, дисплеях, медичній діагностиці, температурних сенсорах, лазерах, в каталізі, магнітних пристроях. Особливий акцент робиться на вивченні комплексів рідкісноземельних елементів (РЗЕ) як люмінесцентних матеріалів. Ці комплекси викликають інтерес завдяки механізму люмінесценції, зумовленому f-f-переходами, які забезпечують монохроматичне випромінювання, на відміну від органічних люмінофорів.

Вирішення проблеми низької поглинаючої здатності f-f-переходів лантаноїдів у координаційних сполуках виконується за допомогою вибору органічних лігандів, які можуть сенсифікувати емісію лантаноїдів шляхом передачі поглинутої ними енергії на метал, а також часткового зняття заборони по парності для переходів всередині f-оболонки. Важливе місце посідають комплекси рідкоземельних елементів (РЗЕ) з гетерозаміщеними структурними аналогами β -дикетонів – карбациламідофосфатами (КАФ-лігандами) – сполуками, які містять хелатуючий фрагмент C(O)N(H)P(O). Можливість утворення ацидоформ КАФ лігандів за рахунок відщеплення амідного протону при комплексоутворенні та наявність PO-функціональної групи, яка має вищий, ніж карбонільна, афінитет до іонів лантаноїдів, дозволяє отримувати стійкі внутрішньокмплексні сполуки РЗЕ. Наявність атома фосфору у складі КАФ лігандів також надає можливості для введення додаткової функціональної групи – "антени", здатної поглинати і передавати енергію світла для збудження електронів f-підрівня центрального атома.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконана на кафедрі неорганічної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка в рамках науково-дослідної

держбюджетної теми "Дизайн поліфункціональних металокомплексів на основі нових поліхелатуєчих лігандів з магніто-люмінесцентними властивостями для сучасних технологій" 22 БФ037-04.

Мета і задачі дослідження.

Мета: встановлення залежності спектральних властивостей комплексів лантаноїдів із бідентатнохелатуєчими фосфорильними лігандами від природи комплексної часточки та зовнішнього протийона.

Для досягнення зазначеної мети було необхідно вирішити наступні задачі: на основі відомих на даний час карбациламідодифосфатних (КАФ) і сульфоніламідодифосфатних (САФ) лігандів синтезувати нові та вже відомі комплекси рідкоземельних елементів, встановити будову синтезованих сполук; дослідити спектральні властивості одержаних комплексів, визначити положення триплетних рівнів лігандів у складі одержаних комплексів та охарактеризувати сенсibiliзуючу здатність обраних лігандів щодо f-f емісії іонів європію, тербію та диспрозію; порівняти спектральні властивості різних типів комплексів та проаналізувати залежність спектральних властивостей від кристалічної будови; дослідити термічні властивості одержаних комплексів.

Об'єкт дослідження – комплекси лантаноїдів на основі лігандів карбациламідодифосфатного та сульфоніламідного типу.

Предмет дослідження: умови синтезу, будова та властивості комплексів лантаноїдів на основі КАФ і САФ лігандів.

Методи дослідження. ІЧ-, ЯМР- (^1H), електронна та люмінесцентна спектроскопія, елементний аналіз, термогравіметрія, рентгеноструктурний, рентгенофазовий аналіз.

Наукова новизна одержаних результатів. Синтезовано та виділено в індивідуальному стані 64 комплекси лантаноїдів загального складу: $\text{Cat}[\text{Ln}(\text{L}^1)_4]$ ($\text{Cat}^+ = \text{NMe}_4^+, \text{NEt}_4^+, \text{PPh}_4^+$), $[\text{Ln}(\text{L}^{1,2})_3(\text{bpy})]$, $[\text{Ln}(\text{L}^{1,2,3})_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$, $[\text{Ln}(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)(\text{bpy})]$ та

$[\text{La}(\text{L}^2)(\text{NO}_3)_2(\text{bpy})_2]$, 50 з яких отримані вперше. Вперше отримані та спектрально і структурно охарактеризовані катіонні комплекси лантаноїдів на основі КАФ ліганду диметил-N-трихлорацетиламідфосфату та САФ ліганду диметил(фенілсульфоніл)амідфосфату, а також нейтральні біс-комплекси на основі біс-N,N,N',N' тетраетил-N''-(трихлорацетил)фосфортриаміду. На основі проведеного аналізу результатів досліджень встановлені закономірності у зв'язку між будовою комплексів і їх термічними та спектральними властивостями.

Практичне значення одержаних результатів.

Отримані результати сприяють поглибленню і структуризації знань про координаційну хімію лантаноїдів із лігандами КАФ і САФ типу. Вони покращують розуміння зв'язку спектральних характеристик комплексів лантаноїдів з будовою, дозволяють більш ефективно вивчати особливості комплексів бідентатно-хелатуючих лігандів фосфорильного типу і встановлювати можливості їх практичного застосування; можуть бути застосовані при складанні навчального матеріалу з координаційної хімії. Дослідження люмінесцентних властивостей комплексних сполук європію та тербію різного складу на основі лігандів диметил-N-трихлорацетиламідфосфату, біс- N,N,N',N' тетраетил-N''-(трихлорацетил)фосфортриаміду та диметил(фенілсульфоніл)амідфосфату з 2,2'-дипіридиллом виявили ефективну метал-центровану, сенсibiliзовану лігандами люмінесценцію, що дає змогу прогнозувати застосування їх для створення люмінофорних матеріалів.

Особистий внесок здобувача.

Основна частина обсягу експериментальних досліджень виконана здобувачем особисто. Вибір напрямку дослідницької діяльності, постановка мети, вибір методів її досягнення, обговорення та заключний аналіз одержаних результатів виконані спільно науковим керівником, д.х.н., проф. В. М. Амірхановим та з к.х.н., н.с., Н. С. Карякою. Синтез органічних лігандів проведено за участю к.х.н., с.д., ст.н.с. В. О. Труша

(Київський національний університет імені Тараса Шевченка, хімічний факультет, кафедра неорганічної хімії), к.х.н., с.д., ст.н.с. В. А. Овчиннікова (Київський національний університет імені Тараса Шевченка, хімічний факультет, кафедра неорганічної хімії). Люмінесцентні дослідження координаційних сполук проведені разом із науковими групами д.х.н., ст.н.с. Н. В. Русакової (Фізико-хімічний інститут імені О.В. Богатського), д.х.н., проф. П. Гавришевської (хімічний факультет Вроцлавського університету, Польща) і д.х.н., проф. В. Аріона (хімічний факультет Віденського університету, Австрія). Рентгеноструктурні дослідження проведено у співпраці з науковими групами к.х.н., с.д. С. В. Шишкіної (НТК “Інститут монокристалів” НАН України) і д.х.н., проф. П. Гавришевської (хімічний факультет Вроцлавського університету, Польща). У дослідженнях методами спектроскопії ІЧ, ЯМР, електронної спектроскопії, термогравіметрії, рентгенофазового аналізу, брали участь інж. 1 кат. Манченко О. Х., к.х.н., с.д., ст.н.с. В. О. Труш, к.х.н., н.с. І. В. Фесич, к.х.н., ст.н.с. О. Ю. Васильєва, пров. інж. М. В. Тимошенко (Київський національний університет імені Тараса Шевченка, хімічний факультет), д.ф.-м.н., доц. М. М. Лазаренко (Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет), асп. О. Іванов.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, трьох розділів, висновків, списку використаних джерел (245 найменувань) та 10 додатків. Загальний обсяг дисертації становить 244 сторінки друкованого тексту та містить 56 рисунків і 10 таблиць.

РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Особливості спектроскопії лантаноїдів

Комплекси лантаноїдів привертають значну увагу через їхні унікальні оптичні, магнітні та каталітичні властивості, які знаходять застосування в медицині, оптоелектроніці, та інших високотехнологічних галузях [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10].

Лантаноїди у стабільному ступені окислення $3+$ мають неповністю заповнену оболонку $4f$, яка екранована від оточення заповненими орбіталями $5s^2$ і $5p^2$. При опроміненні світлом у діапазоні від ближнього УФ до ближнього ІЧ комплекси з іонами лантаноїдів, $4f$ -орбіталі яких заповнені неповністю, тобто, окрім La^{3+} і Lu^{3+} , випромінюють світло в діапазоні від УФ до ближнього ІЧ. Спектри поглинання у комплексів із тим самим лігандом містять широкі смуги і є досить схожими, а спектри збудження та випромінювання включають дуже вузькі смуги, характерні для кожного з іонів Ln^{3+} . Смуги поглинання широкі через те що як основний, так і збуджений електронні стани багатоатомного органічного ліганду складаються з багатьох тісно розташованих коливальних рівнів. Смуги в спектрі емісії вузькі, оскільки випромінювання відбувається внаслідок переходу $4f$ -електронів з вищих на нижчі внутрішні енергетичні рівні, захищені від коливальної взаємодії з оточенням зовнішньою оболонкою $5d$ -електронів.

Якщо збуджені $4f$ -енергетичні рівні центрального йона металу розташовані вище за найнижчий триплетний стан ліганду або неспарені $4f$ -електрони відсутні, як у випадку йонів La^{3+} ($4f^0$) і Lu^{3+} ($4f^{14}$), тоді спостерігається випромінювання, локалізоване на ліганді (флуоресценція та фосфоресценція). Люмінесценція Gd^{3+} ($4f^7$) спостерігається рідко через зависоку енергію збудженого стану, яка не дозволяє перенос енергії на нього з триплетного рівня багатьох лігандів. На рис. 1.1.1 зображена діаграма енергетичних рівнів деяких тривалентних йонів лантаноїдів [11]. На ній стрілками показано основні електронні переходи, а різниця між довжинами хвиль збудженого і основного рівнів показана числом на стрілками. Колір люмінесценції комплексів лантаноїдів залежить від

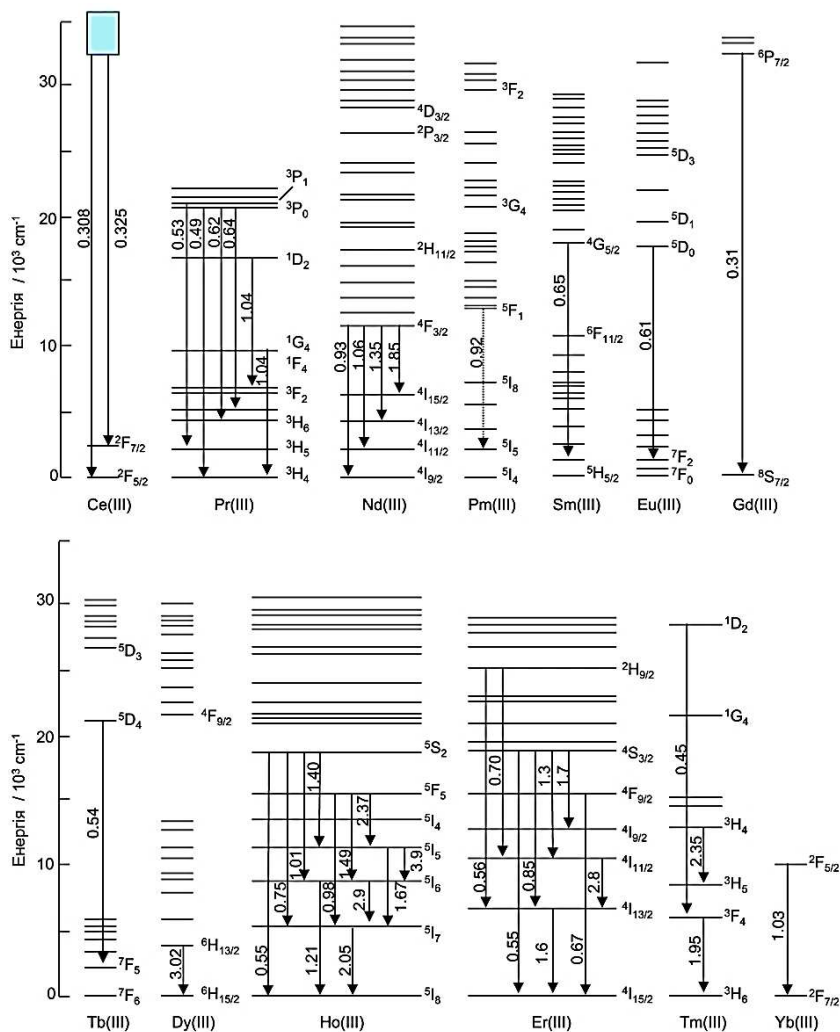


Рисунок 1.1.1. Діаграма Діке енергетичних рівнів деяких тривалентних йонів лантаноїдів. Числові значення над стрілками позначають різниці між довжинами хвиль, мкм (адаптовано з роботи [94]).

величини енергії випромінювальних переходів: для європію характерна червона емісія, для тербію – зелена, для ітербію і неодиму – інфрачервона і т. д.

Рівні енергії йонів лантаноїдів (+3) розщеплюються у малій мірі через екранування електронами 5s і 5p² під дією кристалічного поля, або поля лігандів. Перехідні 3d-метали демонструють інший характер взаємодії з лігандами. 3d-орбіталі не екрановані, тому їхній енергетичний стан сильно залежить від типу ліганду та координаційного оточення. Це призводить до значного розщеплення d-орбіталей у полі лігандів відповідно до теорії

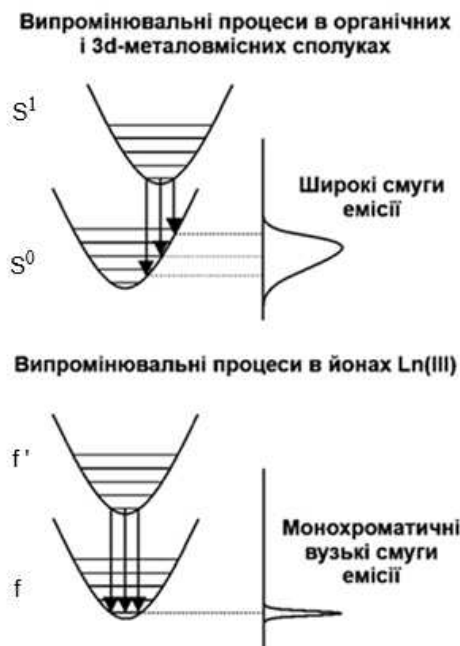


Рисунок 1.1.2. Діаграма конфігураційних координат, що ілюструє емісію органічних барвників, сполук перехідних металів і іонів лантаноїдів. Горизонтальне зміщення парабол на графіках вздовж осі координати ядра відображає ступінь структурної перебудови під час електронного збудження (адаптовано з роботи [94]).

кристалічного поля (CFT) або теорії поля лігандів (LFT) [12, 13]. У результаті спектри поглинання таких комплексів характеризуються широкими смугами, які відповідають дозволенним d-d переходам. Для порівняння, для іонів перехідних металів сила поля лігандів зазвичай становить десятки тисяч обернених сантиметрів, тоді як для іонів лантаноїдів – лише порядку сотень обернених сантиметрів. На діаграмі конфігураційних координат (рис. 1.1.2), у випадку лантаноїдів, рівні енергії зображуються у вигляді паралельних парабол, оскільки електрони 4f добре екрановані від їхнього оточення. Випромінювальні переходи в іонів лантаноїдів спостерігаються у спектрах у вигляді вузьких ліній з півшириною до 10 нм, що значно відрізняється від смуг із півшириною від 50 нм, які спостерігаються для комплексів на основі 3d-перехідних металів та органічних молекул [14, 15].

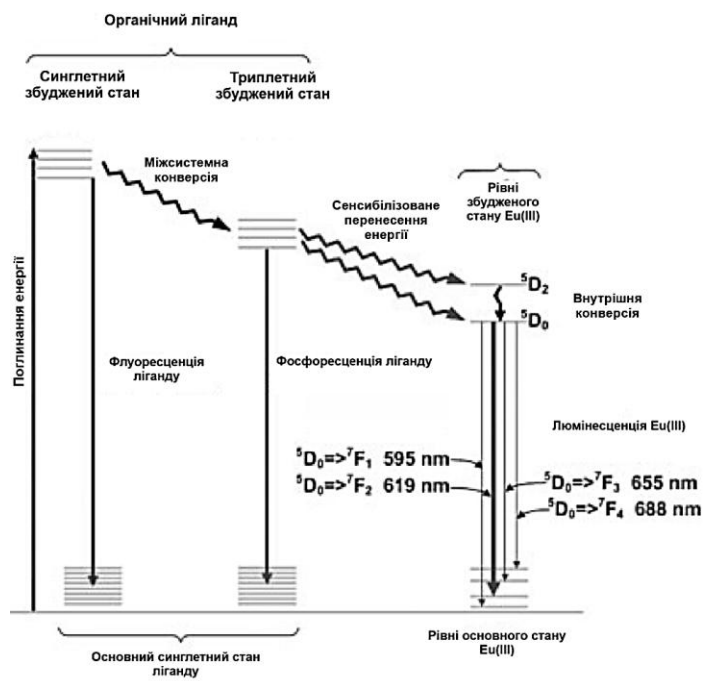


Рисунок 1.1.3. Спрощена діаграма енергетичних рівнів Яблонського, яка ілюструє шляхи перенесення енергії, залучені в процесі люмінесценції комплексів Eu^{3+} з органічними лігандами. Адаптовано з роботи [9 (б)].

На рисунку 1.1.3 ілюструється спрощений механізм люмінесценції Eu^{3+} у комплексах з органічними лігандами. Стрілки, спрямовані вгору та вниз, відповідно позначають збудження та випромінювання. Хвилясті стрілки відображають безвипромінювальне перенесення енергії [16]. На першому етапі оточуючий(і) ліганд(и) поглинають світло і переходять з основного S_0 у збуджений стан, який у сполуках з органічними лігандами часто є синглетним збудженим станом S_1 . На другому етапі, що називається міжсистемна конверсія (ISC), енергія передається на донорний стан (наприклад, триплетний стан T_1), який, в ідеалі, має відносно довгий час життя. На третьому етапі (сенсібілізований внутрішньомолекулярний перенос енергії ІЕТ) енергія переноситься на один або кілька збуджених станів йону лантаноїда (наприклад, ${}^5\text{D}_2$ для Eu(III)). Нарешті, після внутрішньої конверсії (IC) до випромінювального стану, відбувається металоцентрована люмінесценція.

Завдяки специфіці електронної структури та властивостям 4f-орбіталей, лантаноїди можуть формувати стійкі комплекси з лігандами, які надають цим сполукам нових функціональних характеристик. Значний зсув Стокса, вузькі смуги емісії та довгий час життя є головними перевагами комплексів лантаноїдів. Наприклад, у випадку іонів Eu^{3+} червона емісія при довжині хвилі 612 нм відповідає переходу ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$ з часом життя порядку мілісекунд. Яскрава та тривала люмінесценція багатьох комплексів лантаноїдів пояснюється високою квантовою ефективністю трансферу енергії від триплетного рівня ліганду (T_1) до емісійного рівня іона Ln^{3+} . Це ефективно вирізняє комплекси лантаноїдів від комплексів 3d-металів, які, навпаки, рідко виявляють люмінесценцію в області видимого світла, що зумовлено високою ймовірністю безвипромінювальних d-d переходів. Навіть якщо спостерігається випромінювання, воно зазвичай має широкий діапазон хвиль через сильне розщеплення d-рівнів [17].

Для комплексів лантаноїдів, поле ліганду може впливати на інтенсивність випромінювання 4f-4f переходів у спектрах, і незначною мірою на їх енергію. Цей вплив спричинений такими факторами, як ефекти кристалічного поля (слабке розщеплення 4f-орбіталей); нефелоауксетичний ефект (ковалентність зв'язку ліганд-метал); гіперчутливі переходи (f-f переходи, чутливі до оточення); ефекти переносу заряду від ліганду до металу або від металу до ліганду). У випадку ж перехідних металів розщеплення d-орбіталей і, відповідно, енергія d-d переходів значно залежить від сили лігандного поля [18].

Нефелоауксетичний ефект — це зменшення міжелектронного відштовхування всередині йона металу при утворенні зв'язків з лігандами. Це відбувається, якщо зв'язок ліганд-метал має ковалентний характер. Однак у лантаноїдів зв'язування залишається переважно іонним, що робить нефелоауксетичний ефект значно слабшим, ніж у перехідних металів [19, 20, 21]. Хоча більшість f-f переходів екрановані від впливу лігандів, деякі з них чутливі до оточення. Такі переходи називають гіперчутливими, і вони відбуваються за умови виконання правил відбору $|\Delta J| \leq 2$, $|\Delta L| \leq 2$ і $\Delta S = 0$. Приклади

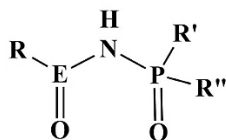
гіперчутливих переходів: Nd^{3+} : $^4\text{I}_{9/2} - ^4\text{G}_{5/2}$ (~580 нм); Ho^{3+} : $^5\text{I}_8 - ^5\text{G}_6$ (~450 нм); Er^{3+} : $^4\text{I}_{15/2} - ^2\text{H}_{11/2}$ (~525 нм); Sm^{3+} : $^6\text{F}_{1/2} - ^6\text{H}_{5/2}$ (~1560 нм); Dy^{3+} : $^6\text{H}_{15/2} - ^4\text{F}_{11/2}$ (~1300 нм) [22, 23, 24, 25, 26]. Смуги цих переходів демонструють зміни інтенсивності залежно від типу ліганду, хоча їхня енергія залишається майже незмінною.

Перенос заряду між металом і лігандом може значно впливати на загальні оптичні властивості комплексів лантаноїдів. Типи переносу заряду: від ліганду до металу (LMCT) (відбувається у електронегативних лігандів); від металу до ліганду (MLCT) (характерний для електрон-донорних лігандів, наприклад, π -акцепторів). Енергія переносу заряду залежить від оптичної електронегативності ліганду [27, 28]. Переноси заряду часто спостерігаються в ультрафіолетовій та видимій області спектра, змінюючи колір комплексів [29].

1.2. Відомі типи комплексів лантаноїдів на основі карбациламідофосфатних і сульфоніламідофосфатних лігандів

Карбациламідофосфатні (КАФ) та сульфоніламідні (САФ) ліганди (рис. 1.2.1) мають гнучкі структури і здатні зв'язуватись із різними іонами лантаноїдів у вигляді як моно-, бі-, так і полідентатних форм, що забезпечує розмаїття комплексних структур [30]. До складу комплексів ці ліганди можуть входити як у нейтральній молекулярній формі, так і в депротонованому стані. Залежно від співвідношення сумарного заряду всіх лігандів, що входять до координаційної сфери лантаноїда, до його власного заряду, утворений комплекс може бути молекулярним, катіонним або аніонним. Всі три типи координаційних сполук лантаноїдів на сьогодні були одержані з КАФ лігандами, тоді як серед САФ-вмісних комплексів описані лише молекулярні та аніонні сполуки. Характерними координаційними числами (КЧ) для комплексів лантаноїдів на основі КАФ і САФ лігандів є 6-10. Цей діапазон координаційних чисел забезпечує можливість контролювати структуру комплексу, варіюючи розмір і електронні властивості лігандів. Найрозповсюдженішим є КЧ 8. Типові координаційні поліедри (КП) центральних йонів

лантаноїдів у комплексах із КАФ/САФ: одношапковий октаедр (КЧ 7), одно-, дво- і тришапкова тригональна призма (КЧ 7-9), викривлена квадратна антипризма та додекаедр Хорда (КЧ 8) і клінокорона (КЧ 10).



E = C, SO

Рисунок 1.2.1. Загальна формула карбациламідфосфатних і сульфоніламідфосфатних лігандів.

- Нейтральні комплекси лантаноїдів із КАФ і САФ лігандами

Комплекси лантаноїдів із нульовим зарядом комплексної частини, окрім КАФ/САФ лігандів, містять ліганди-протийони (хлорид-, нітрат-, бромід-, тіоціанат-аніони [31, 32, 33], нейтральні органічні ліганди (НМРА, 2,2'-дипіридил, 2,2'-біпіримідин, 1,10-фенантролін, ТРРО [34, 35, 36, 37]) або молекули розчинника у координаційній сфері центрального атома [38, 32]. Додаткові нейтральні органічні ліганди можуть, подібно до КАФ/САФ, виступати в якості антен, забезпечуючи ефективніше збудження йона лантаноїду. Також, у складі комплексів можуть бути присутні сольватовані молекули розчинника [39].

У складі молекулярних комплексів центральний йон лантаноїду може координувати від двох до чотирьох молекул КАФ ліганду. В останньому випадку випадку, КАФ ліганди перебувають у складі комплексу в нейтральній формі та координуються монодентатно через атом оксигену фосфорильної групи ($\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{HL})_4$) [40]. Іншими типами молекулярних координаційних сполук із нейтральними КАФ лігандами, що координуються монодентатно, є трис- та біс-КАФ комплекси: $\text{LnCl}_3(\text{HL})_3$ (КЧ = 6); $\text{LnCl}_3(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})$ (КЧ = 6); $\text{LnBr}_3(\text{HL})_3$ (КЧ = 6); $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{HL})_3$ (КЧ = 9); $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{HL})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$ (КЧ = 10, одна з трьох молекул води не координована);

$\text{Ln}(\text{NCS})_3(\text{HL})_3 \cdot n\text{Solv}$ ($\text{Solv} = \text{CH}_3\text{OH}$, $n = 1$; $\text{Solv} = i\text{PrOH}$, $n = 1, 2$; $\text{KЧ} = 7$) [31, 32, 38, 41, 40, 42, 43, 44, 45]. У комплексах, де карбациламідофосфатний ліганд зв'язується з атомом лантаноїду монодентатно, координація відбувається через один атом, який є донором електронної пари (найчастіше – кисень), забезпечуючи утворення слабкого ковалентного зв'язку з лантаноїдом. Приклади деяких структурних формул нейтральних комплексів із монодентатно-хелатованими КАФ-лігандами у молекулярній формі наведено на рис. 1.2.2. Монодентатний спосіб координації притаманний фосфотриамідним лігандам у нейтральній формі, а також КАФ лігандам фосфінамідного типу [46, 47] та не зафіксований для КАФ з естерними замісниками при фосфорильній групі, а також для САФ лігандів.

Комплекси європію та празеодиму з лігандом $\text{CCl}_3\text{CO-NH-PO}(\text{NEt}_2)_2$ складу $\text{LnCl}_3(\text{HL})_3$ і $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{HL})_3$ [31] вдалося одержати у вигляді монокристалів великого розміру – $1 \times 2 \times 3$ мм. Це дало можливість отримати спектри поглинання, збудження та емісії з високою роздільною здатністю.

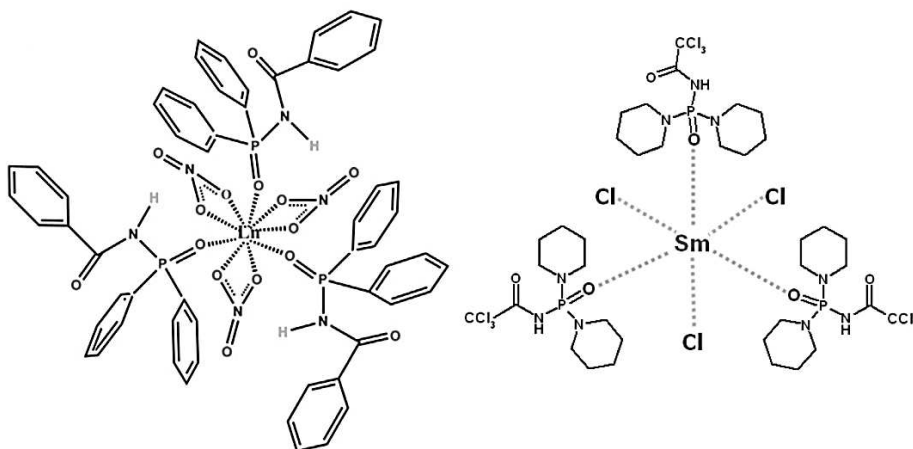


Рисунок 1.2.2. Структурні формули деяких представників молекулярних комплексів із нейтральними монодентатно-хелатованими КАФ лігандами (взято з робіт [43, 46]).

У випадку бідентатної координації карбациламідофосфатні та сульфониламідофосфатні ліганди утворюють зв'язки із лантаноїдом через два донорні атоми – оксигену карбонільної/сульфонільної та оксигену фосфорильної груп. Така схема зв'язування підвищує термодинамічну стабільність комплексів і дозволяє формувати структурно жорсткіші та стійкіші до деградації структури. Для КАФ фосфотриамідного типу відомі випадки бідентатної координації як у молекулярній, так і в ацидоформі. Тоді як для САФ і групи амідофосфатних КАФ – лише в ацидоформі. Приклади молекулярних комплексів лантаноїдів із полідентатнохелатуючим типом координації нейтрального КАФ ліганду: $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{HL})_2$ (КЧ = 10, бідентатна координація) [38, 44]; $\text{Ln}(\text{HL})_2(\text{NO}_3) \cdot i\text{-PrOH}$ (КЧ = 8, тридентатна координація ліганду скорпіонатного типу) [48] (рис. 1.2.3).

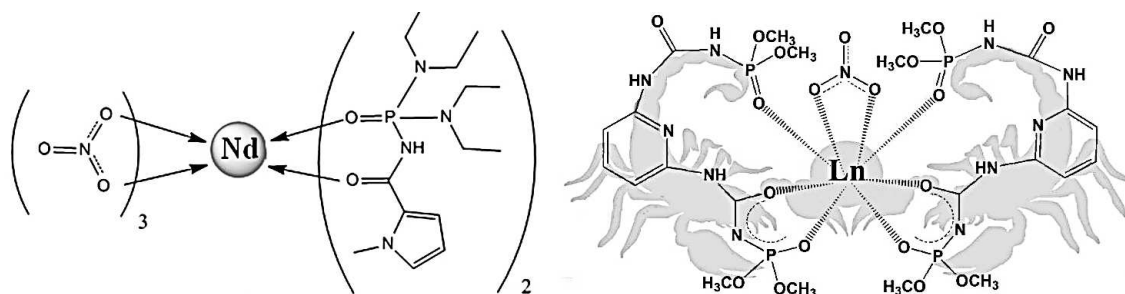


Рисунок. 1.2.3. Структурні формули деяких представників нейтральних комплексів із депротонованими бі- та тридентатно-хелатованими КАФ лігандами (взято з робіт [44, 39]).

Молекулярні комплекси лантаноїдів можуть містити три депротоновані САФ ліганди, що координуються бідентатним способом, і відповідають загальним формулам LnL_3 , $\text{Ln}(\text{L})_3 \cdot n\text{Q}$, де Q – нейтральний органічний ліганд або молекула розчинника, [49, 50, 51, 52, 53]. Деякі приклади структурних формул показано на рис. 1.2.4.

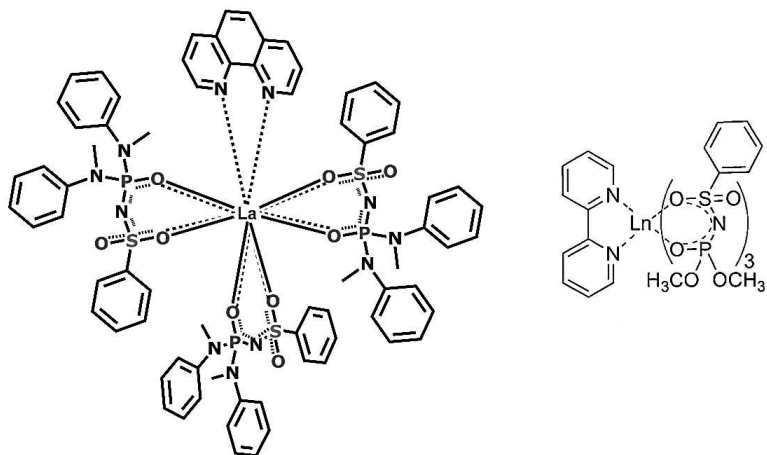


Рисунок 1.2.4. Структурні формули деяких представників нейтральних комплексів із депротонованими бідентатно-хелатованими САФ лігандами (взято з робіт [50, 52]).

Бідентатна координація КАФ-лігандів у ацидоформі реалізується в комплексах LnL_3 , Ln_2L_6 , $\text{Ln}(\text{L})_3 \cdot n\text{Q}$, де Q – нейтральний органічний ліганд або молекула розчинника (КЧ = 7, 8), $\text{LnL}_3(i\text{-PrOH})_2 \cdot i\text{-PrOH}$ (КЧ = 8) [1, 34, 35, 36, 38, 40, 41, 42, 44, 54, 55, 56, 57, 58, 59]. Приклади деяких структурних формул комплексів даного типу наведено на рис. 1.2.5.

Відомі приклади сполук, коли до складу одного комплексу входить один КАФ ліганд у нейтральній формі, координований монодентатно, і другий – в ацидоформі, координований бідентатно: $\text{Ln}(\text{NO}_3)_2(\text{L})(\text{HL})_2(i\text{PrOH})$ (КЧ = 9), $\text{Ln}(\text{NO}_3)_2(\text{L})(\text{HL})_2$ (КЧ = 8), $\text{Ln}(\text{NO}_3)_2(\text{L})(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_2$ (КЧ = 9) [40]. Приклад будови одного з перелічених комплексів зображено на рис. 1.2.6.

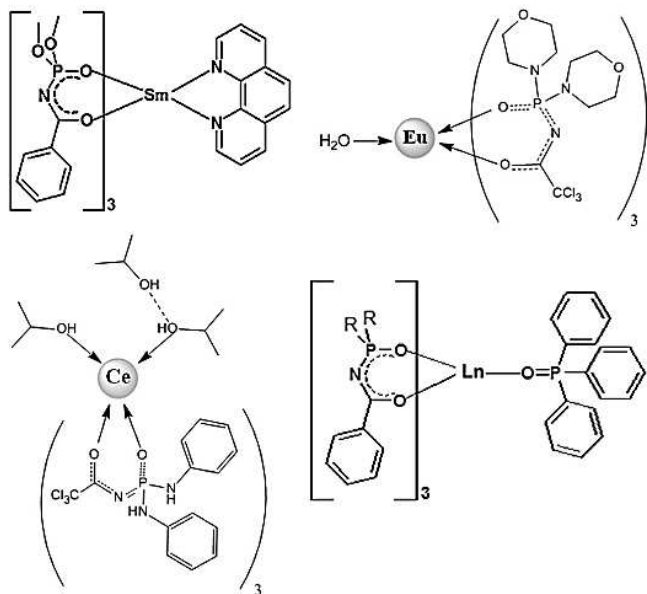


Рисунок. 1.2.5. Структурні формули деяких представників нейтральних комплексів із депротонованими бідентатно-хелатованими КАФ лігандами (взято з робіт [1, 36, 44]).

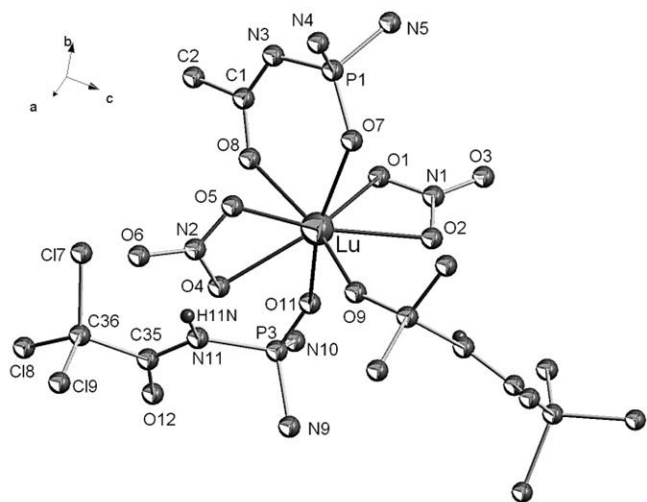


Рисунок 1.2.6. Фрагмент структури комплексу $\text{Lu}(\text{NO}_3)_2(\text{L})(\text{HL})_2$ із моно- та бідентатно-хелатованими КАФ-лігандами в молекулярній та ацидоформі, відповідно (CH_2 -групи лігандів опущено) (взято з роботи [40]).

- Катіонні комплекси лантаноїдів із КАФ і САФ лігандами

У катіонних комплексах іон лантаноїда з позитивним зарядом (найчастіше 3+, рідше 2+ або 4+) координує нейтральні чи аніонні ліганди, а результуючий позитивний заряд утвореної комплексної часточки компенсується аніонами. Нейтральні типи лігандів (наприклад, вода, аміни, фосфіни, НМРА, 2,2'-дипіридил, 1,10-фенантролін, ТРРО) формують зв'язки за рахунок донорних атомів (О, N, P тощо) та насичують координаційну сферу лантаноїду. Аніонні (наприклад, КАФ, САФ, β-дикетонати, сульфонати, фосфінати тощо) частково компенсують позитивний заряд іона лантаноїда, але сумарний заряд комплексу залишається додатним і компенсується такими протийонами, як нітрат-, хлорид-, тетрафенілборат-аніони, а також $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$ та ін. [60, 61, 62]. Відомі такі представники вмісних катіонних комплексів: $[\text{Ln}(\text{L})_2(\text{Hmpa})_2]\text{BPh}_4$, $[\text{Ln}(\text{L})(\text{Hmpa})_4](\text{BPh}_4)_2$ [38], $[\text{Ln}(\text{L})_2(\text{Hmpa})_3]\text{BPh}_4$ [54], $[\text{Ln}(\text{L})_2(\text{TRPO})_n]\text{BPh}_4$, $n = 2$ [54] і 3 [63]; $[\text{Ln}(\text{L})_2\text{bipy}_2]\text{BPh}_4$ (КЧ = 8) [48]. До складу всіх вище перелічених катіонних комплексів входять КАФ амідного типу. Приклад структурної формули катіонного комплексу показано на рис. 1.2.7. Об'ємний протийон позитивно впливає на кристалізацію комплексів, дозволяючи отримувати цільові сполуки швидше і з більшими виходами. Катіонні комплекси лантаноїдів із САФ лігандами та КАФ естерного типу раніше не були відомі і одержані в даній роботі вперше.

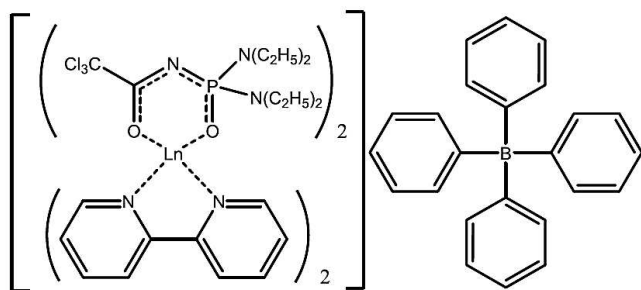


Рисунок. 1.2.7. Структурна формула катіонного комплексу на основі КАФ ліганду (взято з роботи [168]).

- Аніонні комплекси лантаноїдів із КАФ і САФ лігандами

Негативно заряджена комплексна часточка аніонних комплексів $[\text{LnL}_4]^-$ врівноважується катіоном, яким можуть слугувати похідні імідазолу [64], лужні метали [65], похідні амонію [66], тетрафенілфосфоній [67, 55], піролідиній тощо. Утворення тетракіс-комплексів, переважно, не є притаманним фосфортриамідним лігандам. Проте, для амідофосфатних лігандів тетракіс-комплекси виявились характерними. У аніонних комплексах природа катіону є додатковим чинником, який впливає на властивості комплексу, змінюючи його структуру та локальну геометрію центрального іона лантаноїда [64, 68, 69]. Широкий ряд досліджених на сьогодні аніонних комплексів включає КАФ- і САФ-вмісні сполуки: $\text{Na}[\text{LnL}_4]$, $\text{Na}[\text{LnL}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NEt}_4[\text{Ln}(\text{L})_4]$, $\text{PPh}_4[\text{Ln}(\text{L})_4]$, $\text{NaNdL}_4(\text{i-PrOH})_2 \cdot \text{i-PrOH}$, $[\text{R}][\text{LnL}_4]$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{mim}$, C_4mim), $[\text{NaDy}(\text{L})_4]_2 \cdot \text{i-PrOH}$ [38, 53, 55, 42, 48, 57, 64, 66, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76] (рис. 1.2.8).

Для деяких тетракіс-комплексів було показано, що вони характеризуються високою термічною стійкістю, яскравою люмінесценцією, містять ліганди, що мають високу енергію триплетних рівнів, а для одного виду комплексів виявлено тріболюмінесцентні властивості [68]. На прикладі тетракіс-комплексів із САФ лігандами показана участь синглетного рівня лігандів у сенсibiliзації люмінесценції лантаноїдів [73].

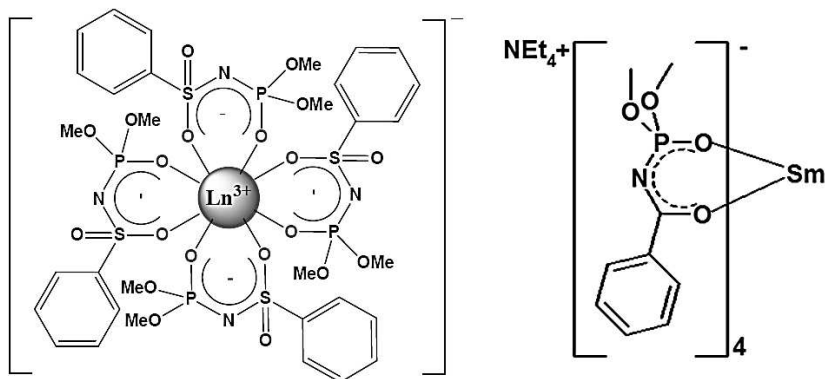


Рисунок 1.2.8. Структурні формули деяких із відомих аніонних КАФ- і САФ-вмісних комплексів (взято з робіт [76, 1]).

- Бі- та поліядерні комплекси

Полядерні комплекси включають кілька іонів металу, зв'язаних лігандами, що виконують роль містків (рис. 1.2.9). Вони відзначаються цікавими магнітними властивостями [77, 78]. Наразі досліджено ряд типів бі- та полядерних комплексів лантаноїдів із бідентатно хелатованими КАФ і САФ лігандами в ацидоформі: $\text{Ln}_2(\text{L})_6 \cdot n(\mu\text{-}(\gamma,\gamma\text{-bipy}))$ [38, 41, 55], $\text{Ln}_2\text{L}_6(\text{Solv})_2(\gamma,\gamma\text{-Dipy})$ ($\text{Solv} = \text{H}_2\text{O}, i\text{PrOH}$) [40], $\text{Ln}_5\text{L}_{10}(\text{OH})_5$ [42], $\text{Ln}_2\text{L}_3\text{phen}_2$ [79], $\text{Ln}_2\text{L}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ln}_2\text{L}_3\text{bipy}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [80], $[\text{Eu}_2(\text{L})_2(\text{Ph}_2\text{POO})_4](\text{CH}_3\text{OH})_2$ [81], $\text{Ln}_5\text{L}_6(\mu\text{-L})_4(\mu_3\text{-OH})_4(\mu_4\text{-OH})$ [82]. Гетеробіядерні комплекси можуть містити, окрім йонів лантаноїдів, також лужні або 3d-метали: $[\text{Na}_2\text{LnL}_4(\text{OTf})\text{DMF}]$ ($\text{L} = \text{N}$ -дифенілфосфорил)піразин-2-карбоксамід, $\text{OTf} =$ трифлуорометансульфонат, $\text{DMF} = \text{N,N}$ -диметилформамід) [5, 83], $[\text{ZnXLnL}_2\text{Ac}]$, $[\text{NiXLnL}(\text{NO}_3)_2]$, $[\text{NiX}(\text{MeOH})\text{LnL}_2\text{Ac}]$ з $\text{KЧ} = 9$ і 10 , $\text{X} =$ основи Шифа) [54]. Серед полядерних комплексів відомі також приклади утворення сполук гелікатного типу, таких як $\text{NEt}_4[\text{NaLn}_2\text{L}_4(\text{H}_2\text{O})]$, $\text{Na}[\text{NaLn}_2\text{L}_4(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [84], $(\text{NHEt}_3)_2[\text{Ln}_2(\text{L})_4]$ [48].

Біядерний 3d-4f комплекс $[\text{Zn}(\mu\text{-Vp})\text{Lu}(\text{L})_2(\mu\text{-OAc})]$, де $\text{Vp} =$ основа Шифа 6,6'- $\{(1\text{E},1'\text{E})\text{-[пропан-1,3-диїлбіс(азаніліліден)]біс(метаніліліден)}\text{bis}(2\text{-метоксифенол})\}$, $\text{L} =$ КАФ ліганд N -[біс(діетиламіно)фосфорил]-2,2,2-трихлороацетамід проявив себе у

каталізі, ефективно пришвидшивши реакцію гідролізу фосфодіестерного зв'язку із використанням субстрату-імітації РНК 2-(гідроксипропіл)-р-нітрофеніл фосфату HPNP [85]. У дослідженнях [5, 83], присвячених поліядерним КАФ-вмісним сполукам складу $[\text{Na}_2\text{LnL}_4(\text{OTf})\text{DMF}]$, висвітлено випадок одержання комплексів європію та тербію із вийнятково високими значеннями загальних квантових виходів емісії: $Q^{\text{L}}_{\text{Eu}} = Q^{\text{L}}_{\text{Tb}} = 98\%$, $Q^{\text{L}}_{\text{Dy}} = 17\%$, $Q^{\text{L}}_{\text{Sm}} = 11\%$, $Q^{\text{L}}_{\text{Yb}} = 5.8\%$, а комплекси неодиму та ітербію є рідкісним випадком люмінесцентних мономолекулярних магнітів (SIM), властивості яких демонструють значний потенціал для застосування в біосенсорах та біовізуалізації.

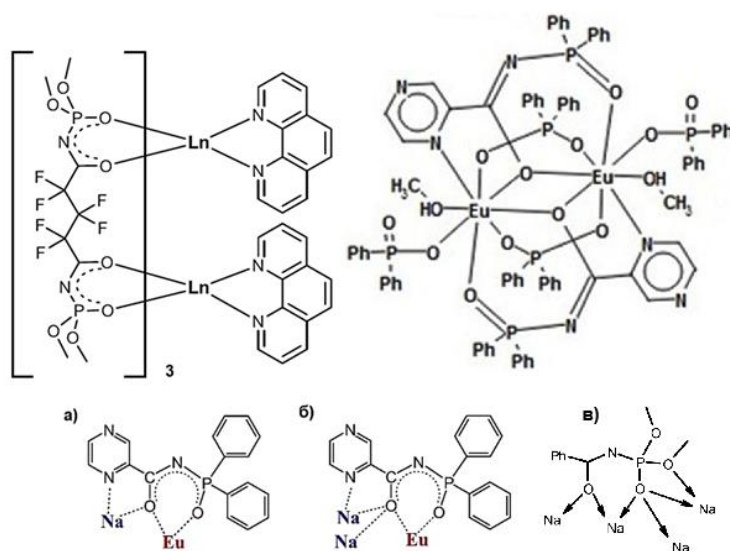


Рисунок 1.2.9. Приклади поліядерних комплексів (вгорі) [79, 81]; приклади тетрадентатної циклічної (а) і пентадентатної циклічної (б) координації КАФ ліганду N-(дифенілфосфорил)піразин-2-карбоксаміду [5]; гексадентатна координація диметил N-бензоїламідофосфату (в) [82].

- Полімерні комплекси лантаноїдів

Полімерні комплекси – це координаційні сполуки, в яких іони металу з'єднані з органічними або неорганічними лігандами, утворюючи повторювані структурні одиниці. На відміну від простих координаційних комплексів, полімерні комплекси мають

структури, де багатоцентрова координація лігандів призводить до утворення лінійних, сітчастих або тривимірних структур, які можуть розтягуватися в кількох напрямках. Така різноманітність формується завдяки здатності лігандів координуватися з кількома іонами металів одночасно, що дозволяє створювати мережу зв'язків.

У полімерних комплексах ліганди можуть утворювати як координаційні зв'язки з металевими центрами, так і слабкі міжмолекулярні взаємодії (наприклад, водневі зв'язки, π - π взаємодії), які також сприяють стабілізації полімерної структури.

У сполуці $[\text{Nd}(\text{L}^1)_3\text{DPE}]_n$ додатковий ліганд 1,2-біс(4-піридилетилен) виконує місткову функцію, КЧ неодиму 8 [86]. Відомі полімерні комплекси на основі САФ-лігандів: $\{\text{Na}[\text{Yb}(\text{L})_4(\text{iPrOH})]\}_n$ [87], $\{\text{Na}[\text{Ln}(\text{L})_4]\}_n$ [53, 88, 89]. Деякі приклади проілюстровані на рис. 1.2.10.

Полімерний комплекс неодиму $\{\text{Na}[\text{Nd}(\text{L})_4]\}_n$ на основі САФ-ліганду $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}(\text{O})_2\text{NP}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$, описаний у праці [89], було одержано у вигляді кристалів достатньо великого розміру, що дозволило ретельніше дослідити електронну будову лантаноїда шляхом вивчення високороздільних спектрів поглинання та емісії.

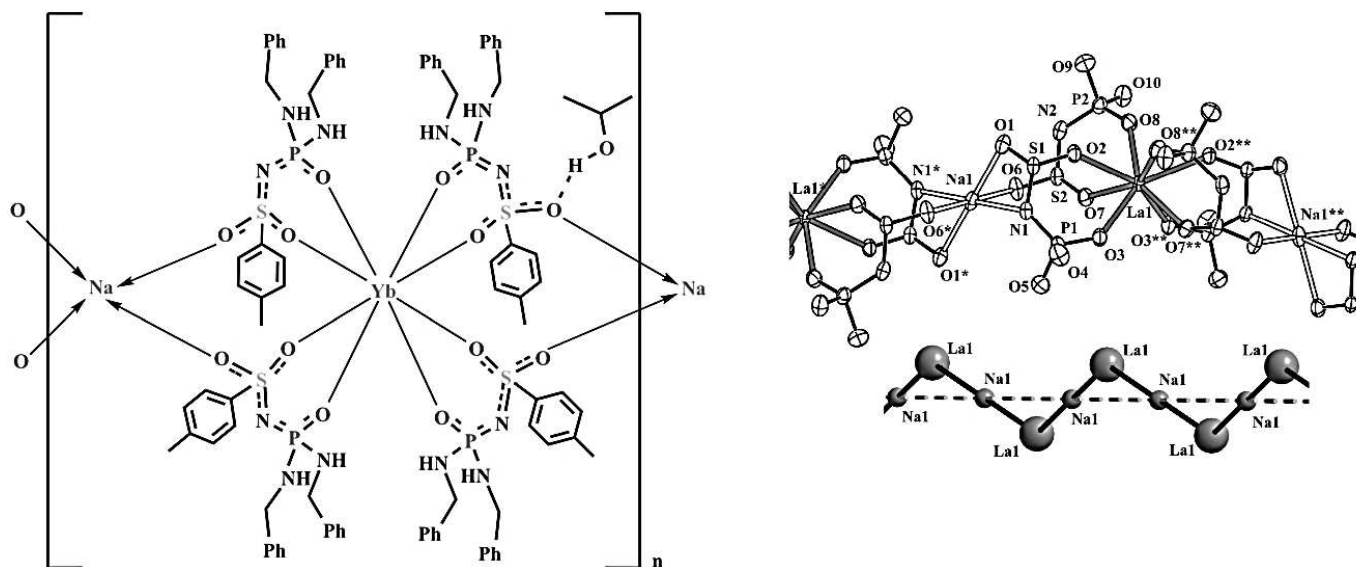


Рисунок 1.2.10. Структурна формула полімерного САФ-вмісного комплексу $\{\text{Na}[\text{Yb}(\text{L})_4(\text{iPrOH})]\}_n$ (зліва); фрагмент будови і взаємне розташування у просторі іонів Na^+ та La^{3+} у комплексі $\text{Na}[\text{La}(\text{L})_4]$ (справа) (взято з робіт [87, 88]).

1.3. Чинники, що впливають на люмінесцентні характеристики лантаноїдів у комплексах

Люмінесцентні характеристики лантаноїдів у комплексах залежать від ряду чинників, які визначають ефективність збудження і випромінювання, а також гасіння люмінесценції. Серед ключових факторів виділяють наступні:

- Природа металу: серед люмінесцентних іонів Ln(III) європій і тербій найбільш ефективно випромінюють як в розчині, так і в твердому стані. Смуги випромінювання Eu(III) спричинені електронними переходами з найнижчого збудженого стану 5D_0 , а смуги випромінювання Tb(III) – з найнижчого збудженого стану 5D_4 , на основний стан 7F_1 ($J=6-0$). У випадку іонів обох металів інтенсивність, розщеплення та енергія смуг випромінювання, а також відносна інтенсивність різних смуг дуже чутливі до симетрії та природи лігандного оточення. Інші члени ряду лантаноїдів випромінюють люмінесценцію набагато менш ефективно, особливо, якщо не перебувають у твердому стані, що пов'язано з гасінням емісії в процесі безвипромінювальної релаксації [90, 91, 92, 93, 94].

- Альbedo (антенний ефект) лігандного оточення: молекули-ліганди можуть поглинати світло у широкому діапазоні завдяки наявності хромофорних груп та передавати енергію на випромінювальні рівні іона лантаноїда, який є центром емісії. Дизайн лігандів, що здатні зв'язувати йони лантаноїдів, дозволив створювати кінетично інертні комплекси. Такими лігандами можуть бути криптанди, поданди, каліксарени, макроциклічні, гетеробіарильні, терфенільні ліганди, бетадикетони і їх похідні, протеїни, похідні карбонових кислот [95]. Інтенсивність люмінесценції залежить від ефективності поглинання світла лігандом, ефективності перенесення енергії з ліганду на метал і ефективності метал-центрованої люмінесценції. Ефект антени дозволяє отримати яскраву люмінесценцію незважаючи на низькі коефіцієнти поглинання лантаноїдів. Для забезпечення сенсibiliзації емісії ліганд має

задовольняти декілька умов: він має містити один чи більше хромофорів із високим молярним коефіцієнтом екстинції, а дезактиваційні переходи $S_1 \rightarrow S_0$ (флуоресценція) і $T_1 \rightarrow S_0$ (фосфоресценція) ліганду мають бути мінімальні. Одержані люмінесцентні комплекси можна розглядати як світлоперетворювальні молекулярні девайси LCMD [96].

- **Стехіометрія:** співвідношення металу до ліганду може мати вплив на ефективність люмінесценції комплексів лантаноїдів, як було показано у роботі [97]. А саме: з-поміж трьох комплексів зі співвідношеннями йона європію до ліганду 2,6-біс(1*H*-піразол-3-іл)піридину 1 : 1, 1 : 2 і 1 : 3, найдовший час життя емісії при 77 і 295 К і найвищий загальний квантовий вихід зафіксовано в останньому випадку. Причина полягає у тому, що чим більше хромофорів зв'язано з іоном лантаноїду, тим вищим є поглинання випромінювання та, відповідно, ефективніша передача енергії до Ln^{3+} .

- **Енергія збуджених станів ліганду:** важливою є узгодженість енергетичних рівнів ліганду і центрального іона для зменшення конкуренції небажаних переходів (наприклад, зворотного трансферу енергії, флуоресценції або фосфоресценції ліганду) і збільшення енергії, переданої на іон лантаноїда (ІЕТ). Енергія випромінювального рівня лантаноїду має бути нижчою за енергію триплетного рівня ліганду, так що ймовірність переходу з триплетного на випромінювальний рівень ($T_1 \rightarrow ff$) є високою, а безвипромінювальних переходів у збудженому йоні металу – низькою. Для комплексів європію квантові виходи найвищі, якщо різниця енергій між триплетним рівнем ліганду T_1 і емісійним рівнем 5D_0 європію лежить у діапазоні 2500-2800 cm^{-1} . Для комплексів тербію оптимальна різниця між триплетним рівнем і випромінювальним 5D_4 рівнем становить близько 2000 cm^{-1} [16]. Якщо ця різниця енергій менша, то існує ймовірність зворотнього трансферу енергії з металу на триплетний рівень ліганду (рис. 1.3.1). Зазвичай, розширення π -спряженої системи в ліганді призводить до зниження енергії рівня T_1 .

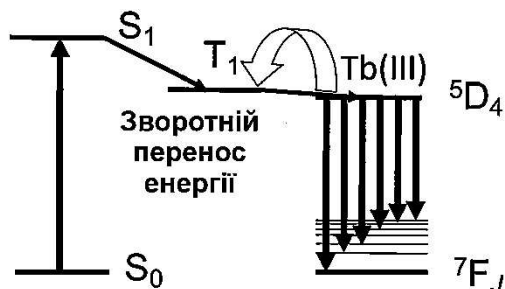


Рисунок 1.3.1. Ілюстрація процесу зворотного переносу енергії в комплексі тербію (3+).

- Природа та симетрія координаційного оточення визначають розщеплення 4f-орбіталей, що впливає на особливості електронних переходів. В іонах лантаноїдів f-f-переходи є забороненими за диполем у симетричному середовищі, проте, стають більш дозволеними, коли симетрія зменшується. Якщо, наприклад, щільності заряду двох карбонільних атомів кисню в дикетоні і їх відстань від іона лантаноїда різні, то метал знаходиться в асиметричному полі ліганду; іншими словами, цей комплекс не має центру симетрії. Тому використання дикетонатного ліганду з двома асиметричними карбонільними атомами кисню має збільшити ймовірність f-f-переходів, даючи в результаті інтенсивну емісію [94].

- Процеси безвипромінювальної релаксації (мультифононна релаксація, концентраційне гасіння, передача енергії сусіднім іонам) можуть понижувати квантову ефективність люмінесценції. Інтенсивність випромінювання з заданого збудженого рівня лантаноїду залежить від випромінювальної та безвипромінювальної ймовірностей. Квантовий вихід виражається як $QY = \frac{\sum A_r}{\sum A_r + W_{nr}}$, де A_r – ймовірності випромінювальних переходів, а W_{nr} – безвипромінювальних. У більшості випадків за безвипромінювальний процес відповідає мультифононна релаксація [96] (рис. 1.3.2). Це безвипромінювальний процес, при якому збуджений електрон у іоні металу втрачає енергію, передаючи її коливальним рівням навколишньої ґратки – молекул

розчинника або ліганду. Він домінує, коли енергетичний розрив між електронними станами є достатньо малим, щоб бути перекритим кількома фононами. Для

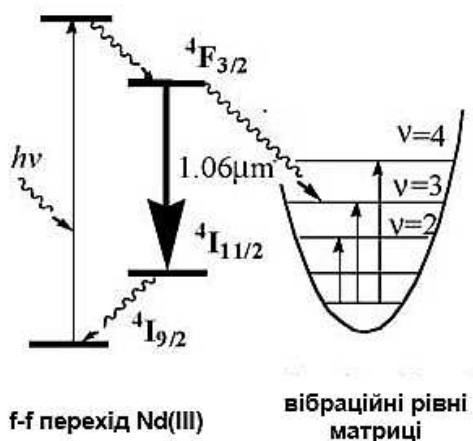


Рисунок 1.3.2. Ілюстрація процесу безвипромінювального переносу енергії шляхом вібраційної релаксації в йоні Nd(III). Адаптовано з роботи [94].

покращення люмінесценції використовують середовища з низькими фононними енергіями (фторидні, оксидні, оксисульфідні, ванадатні, оксифлуоридні та оксихлоридні ґратки) [98, 99]. Високоенергетичні коливання йону N_3^- [100], зв'язків O–H [101], N–H [102], а також, у меншій мірі, C–H, C=O і S=O [103, 104] і амідної групи O=CN–H із високою енергією, а також їх овертони можуть «гасити» люмінесценцію шляхом безвипромінювальної передачі енергії. Осцилятори OH, наприклад, у зв'язаних молекулах води або етанолу, є одними з найефективніших гасників люмінесценції як у твердому стані, так і в розчині. Відомо, що ступінь гасіння люмінесценції молекулами води залежить від температури та відстані між лігандом і лантаноїдом. Також, він обернено пропорційний енергетичному розриву ΔE між випромінюючим рівнем і найвищим підрівнем основного стану лантаноїда. У випадку йона тербію ця різниця енергій є найбільшою з-поміж усіх лантаноїдів та складає близько 15000 cm^{-1} . Тому, Tb(III) менш чутливий до гасіння OH-осциляторами, ніж інші йони лантаноїдів. Було показано, що час життя збудженого стану Ln(III) та інтенсивність люмінесценції лінійно зростають зі зменшенням

кількості молекул води у внутрішній координаційній сфері лантаноїда. [90, 105, 106, 107, 108]. Втім, для ряду полімерних металорганічних сполук наявність координованих молекул води, залучених у міцні внутрішньо- і міжмолекулярні водневі зв'язки, не призводить до гасіння емісії [109, 110].

Концентраційний ефект полягає у димеризації або агрегації комплексів лантаноїдів при збільшенні концентрації, що змінює ефективність перенесення енергії між молекулами йона та ліганду. Деактивація випромінювальних рівнів лантаноїдів у розчині відбувається через диполь-дипольний перенос енергії між сусідніми комплексами. Дифузія комплексних часточок у рідкій системі спричиняє їх стикання, трансфер енергії через крос-релаксацію і перенос збудження. Крос-релаксація – це процес, при якому енергія збудження, спочатку локалізована на одному іоні, частково передається до сусіднього іона, залишаючи обидва іони на нижчих енергетичних рівнях, які швидко опускаються до основного стану. Міграція збуджених станів не гасить люмінесценцію стрімко сама по собі, але підвищує ймовірність гасіння [94].

- Енергія стану переносу заряду з ліганду на метал (LMCT) має вплив на величину квантового виходу люмінесценції сполук Eu(III) завдяки його низькому окисно-відновному потенціалу і, в меншій мірі, Nd(III), Sm(III), Tm(III) і Yb(III) (рис. 1.3.3) [111]. Як правило, збудження стану LMCT у металокомплексах призводить до відновлення іонів металу та одночасного окиснення лігандів. Найсуттєвіше гасіння люмінесценції комплексів європію через стан LMCT відбувається, коли енергія LMCT знаходиться далеко від синглетного і близько до нижчого триплетного рівня ліганду [112, 113]: це, зазвичай, до 22-24 000 см^{-1} . Однак стан LMCT важко виявити, оскільки він часто перекривається з іншими станами ліганду. З іншого боку, його можна змістити до вищої енергії, використовуючи ліганди з вищою оптичною електронегативністю [114, 115].

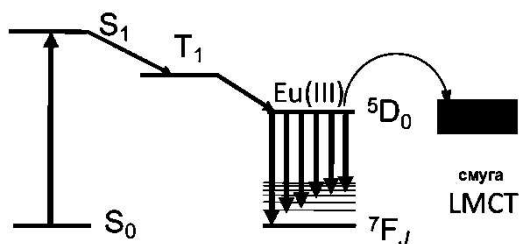


Рисунок 1.3.3. Процес гасіння люмінесценції за участю стану переносу заряду з ліганду на метал.

- Температура: при нагріві збільшується ймовірність безвипромінювальних переходів, що призводить до зменшення інтенсивності люмінесценції. Механізм температурної чутливості комплексів лантаноїдів базується на тепловому гасінні; найбільший внесок у це вносить термічна деактивація енергетичних рівнів (наприклад, 5D_1 та 5D_0 іона європію). Деактивація відбувається внаслідок безвипромінювального процесу, зумовленого взаємодією електронного енергетичного рівня з оточенням через молекулярні коливальні рівні. Термічна деактивація переходу з енергетичних рівнів лантаноїда також може відігравати важливу роль, а з енергетичних рівнів ліганду перед передаванням енергії на стани європію, як вважається, робить лише незначний внесок у загальний процес. Температурна чутливість люмінесценції комплексів лантаноїдів застосовується у технології виготовлення оптичних термометрів [116, 117, 118, 119, 120].
- Присутність перехідних металів, певних аніонів (напр., CO_3^{2-} , F^- , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), молекул (N_2 , H_2O_2 , O_2 , органічні сполуки), а також рН середовища змінюють інтенсивність люмінесценції комплексів на основі лантаноїдів, переважно європію та тербію. Подібні чутливі комплекси та гібридні матеріали на основі лантаноїдів (MOF) застосовують як хімічні сенсори [121, 122, 123, 124, 125, 126, 127].
- Позасферні взаємодії можуть істотно впливати на структурні та оптичні властивості комплексів лантаноїдів, про що буде йти мова нижче (розділ 1.4).

Інженерія люмінесцентних властивостей комплексів лантаноїдів передбачає ретельний добір лігандів, оптимізацію геометрії координаційного оточення, виключення води з першої координаційної сфери та мінімізацію джерел внутрішнього й зовнішнього гасіння. Це дозволяє досягати високої яскравості та тривалого часу життя емісії для практичних застосувань у біосенсоріці, оптоелектроніці та біомедицині.

1.4. Виявлений вплив позасферних іонів і позасферних взаємодій на люмінесцентні характеристики комплексів лантаноїдів

Наявність іонів поза координаційною сферою (катионів або аніонів) може впливати на симетрію оточення іона лантаноїду, ступінь деформації координаційного поліедра та нековалентні взаємодії протийону з лігандом (водневі зв'язки, іонні пари, π - π -стекінг тощо). Це може мати вплив на упаковку кристалічної структури, довжину зв'язків між атомами-донорами і Ln, розподіл заряду між атомами, що формують кристалічну ґратку, енергію стану внутрішньолігандного переносу заряду (ILCT) або триплетного стану ліганду, а отже, і на люмінесцентні характеристики. Серед механізмів впливу позасферних іонів та взаємодій на люмінесцентні характеристики комплексів лантаноїдів можна виокремити наступні:

- Зміна локального середовища та геометрії комплексу

Позасферні іони (наприклад, лужні метали, галогеніди окрім флуориду, $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{AlCl}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{SbF}_6]^-$ або органічні молекули [128, 129, 130]) можуть утворювати йонні пари з іонними фрагментами комплексу (наприклад, коли лантаноїд у формі аніонної або катіонної комплексної часточки $[\text{LnL}_n]$), впливаючи на просторове розміщення лігандів і нековалентні взаємодії, точкову групу, форму або ступінь викривлення поліедра, відстань ліганд-метал, що, у свою чергу, може змінювати ступінь розщеплення 4f-рівнів лантаноїда за рахунок взаємодії з полем ліганду або ефективність сенсibiliзації. Деякі приклади даних закономірностей висвітлено у роботах [130, 131, 132].

- Водневі зв'язки та гасіння люмінесценції

Якщо у зовнішній сфері наявні молекули води або інші протондонорні групи ($-\text{OH}$, $-\text{NH}$ тощо), які можуть утворювати зв'язки з лантаноїдним центром, це призводить до збільшення імовірності безвипромінювальних переходів за рахунок коливальних (вібраційних) рівнів, тим самим знижуючи квантовий вихід (ефект гасіння) [133]. У публікації [134] було показано збільшення значень часу життя та внутрішнього квантового виходу для безводних тетракіс-комплексів порівняно з гідратованим трис-комплексом завдяки зменшенню швидкості безвипромінювальних процесів, пов'язаних із фононою взаємодією між осциляторами $^5\text{D}_0$ і $\text{O}-\text{H}$. Детальніше гасіння люмінесценції за рахунок високоенергетичних осциляторів було описано в розділі 1.3.

- Зміна ефективної жорсткості середовища

Позасферні йони та міжмолекулярні контакти можуть «закріплювати» структуру комплексу, зменшуючи свободу внутрішніх обертальних або коливальних рухів лігандів. Цей ефект проявився, наприклад, в тетракіс-комплексах з натрієвим катіоном з роботи [135] і в гетероядерних комплексах $[\text{Na}_2\text{LnL}_4(\text{OTf})\text{DMF}]$ [5, 83]. Підвищена «жорсткість» координаційного оточення може зменшити ймовірність коливального гасіння, збільшуючи час життя збудженого стану лантаноїда.

- Модуляція енергії найнижчого триплетного стану ліганду

Коли ліганд є відповідальним за ефект антени (перенесення енергії від ліганду на іон лантаноїда), позасферні взаємодії можуть трохи зсувати енергію стану T_1 ліганду. Це впливає на ефективність внутрішньосистемної конверсії (ISC) і подальшого перенесення енергії на центр Ln^{3+} [65, 69].

Окрім лужних металів, прикладами протийонів у тетракіс-комплексах лантаноїдів можуть виступати органічні молекули: імідазолій, піролідиній, піперидиній, піридиній, похідні амонію, фосфоній [64, 130, 136, 137, 138]). Неорганічними аніонами у катіонних

комплексах можуть бути галогеніди (окрім флуоридів) $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{AlCl}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$, CF_3SO_3^- або $[\text{SbF}_6]^-$ [60, 61, 62].

У дослідженні [139] було продемонстровано значний вплив контріонів $[\text{NBu}_4]^+$, $[\text{C}_4\text{mim}]^+$ і $[\text{C}_4\text{mpyr}]^+$ у комплексах $\text{Q}[\text{Eu}(\text{NTA})_4]$ (NTA = нафтоїлтрифторацетонат) на структурну поведінку дикетонатного аніону, а також на люмінесцентні властивості тетракіс-комплексу. В іншій роботі [140] вивчення впливу довжини карбонового ланцюга в складі імідазолієвих катіонів комплексів $\text{C}_n\text{mim}[\text{Ln}(\text{tta})_4]$ ($n = 3-8$, tta = теноїлтрифлуороацетонат) на оптичні властивості показало, що шляхом варіювання кількості атомів карбону в ланцюгах протийонів можна впливати на тривалість часу життя та внутрішній квантовий вихід. Введення протийону NEt_4^+ [69] замість Cs^+ [65] у кристалічній решітці комплексів $[\text{LnL}_4]^-$ із диметил-N-бензоїламідифосфатом призводить до змін у кристалічному пакуванні комплексів, значного зниження їхніх температур плавлення та розкладу (приблизно на 100°C), зниження енергії найнижчого триплетного стану лігандів, часу життя люмінесценції та квантового виходу люмінесценції, роблячи комплекс із цезієм більш перспективним у практичному застосуванні. При порівнянні комплексів $\text{NEt}_4[\text{LnL}_4]$ [141] і $\text{PPh}_4[\text{LnL}_4]$ [68] із лігандом дифеніл-N-бензоїламідифосфатом з'ясовано, що перший тип комплексів представляє собою аморфні сполуки, які мають більші значення часу життя, але менший квантовий вихід, а другий – кристалічні, триболюмінесцентні, з дещо меншим часом життя люмінесценції, але вищим квантовим виходом. Хіральні тетракіс-комплекси $\text{M}^I[\text{Eu}((+)\text{-hfbc})_4]$ з протийонами $\text{M}^I = \text{Cs}$ і Na [142], а також $\text{M}^I = \text{Na}$, K , Rb , Cs [143] (hfbc = 3-гептафторбутилрил-(+)-камфорат), були досліджені методом циркулярно поляризованої фотолюмінесценції (CPL)¹ для оцінки хіральної конфігурації навколо іона Ln^{3+} . Було з'ясовано, що величина значень фактора дисиметрії люмінесценції g_{lum} залежить від

¹ Циркулярно поляризована люмінесценція (CPL) — це хірооптичне явище, при якому люмінесцентна сполука або матеріал випромінює ліво- та правоциркулярно поляризоване світло різної інтенсивності на певній довжині хвилі після збудження неполяризованим світлом.

розмірів іонів лужних металів. Інтенсивності люмінесценції цих тетракіс-комплексів у розчинах CHCl_3 зростали у такому порядку: $\text{Na} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs}$. Аналогічні результати, а саме, збільшення оптичної активності зі зростанням розміру катіона лужного металу описано для гетеробіметалічних комплексів $\text{M}^+[\text{Eu}((+)\text{-tfac})_4]$ ($\text{M} = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}, \text{Na}$, tfac = 3-трифлуороацетилкамфорат) [144]. Ефект катіонів на фотофізичні та магнітні властивості у комплексах $\text{Q}[\text{RE}(\text{L}_4)]$ ($\text{Q} = \text{Na}^+, \text{PPh}_4^+$, $\text{RE} = \text{Y}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$, $\text{L} = 2,2,2$ -трихлоро-*N*-(дифенілфосфорил)ацетамід) продемонстровано у роботі [135]: було показано, що за однакового типу координації та аналогічних енергій синглетного та триплетного станів ліганду, тип протийона впливає на: деформацію координаційного поліедра (сильніша для $\text{Na}[\text{LnL}_4]$) і, відповідно, на форму та співвідношення інтенсивностей смуг спектра емісії комплексів європію та тербію; на тривалість часу життя і внутрішній квантовий вихід (вищі для $\text{Na}[\text{LnL}_4]$); на ефективність сенсibiliзації випромінювання (вища для $\text{Na}[\text{LnL}_4]$); збільшення відстані донор-акцептор і зменшення швидкості внутрішньомолекулярного переносу енергії (IET) для $[\text{PPh}_4][\text{LnL}_4]$ порівняно з $\text{Na}[\text{LnL}_4]$.

У дослідженні [145] висвітлено вплив протийонів Cl^- , Br^- , I^- , а також PF_6^- на спектральні властивості трис-комплексів $\text{Eu}(\text{II})$ з лігандом 1,4,7,10,13,16,21,24-октазабіцикло[8.8.8]гексакозаном. Виявлено більший короткохвильовий зсув у спектрах поглинання, збудження та емісії у випадку комплексів із аніонами Cl^- , Br^- порівняно з I^- і PF_6^- . Стаття [146] описує, як різні протийони (ClO_4^- та CF_3SO_3^-) і координовані аніони (Cl^- та Br^-) впливають на структурні та оптичні властивості хіральних комплексів Zn_2Dy з основами Шиффа. Встановлено, що заміна протийонів ClO_4^- та CF_3SO_3^- призводить до значних змін координаційного середовища іонів Dy^{3+} . Протийони впливають на здатність комплексів до генерації другої гармоніки (second harmonic generation, SHG), ключового параметру для нелінійної оптики, що пов'язано зі зміною дипольного моменту та симетрії молекул. У результаті вивчення комплексів $[\text{Ln}(\text{pin}^{\text{F}})_2(\text{THF})_2][\text{M}(\text{THF})_2]$ (pin^{F} = перфлуоропінаколат, $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Eu}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{Pr}$, $\text{M}^+ = \text{Na}^+$,

K^+) [147] з'ясовано, що тип протийону вплинув на мольну молярний коефіцієнт абсорбції, форму спектрів емісії та величину зсуву Стокса внаслідок змін у геометрії та сольватації комплексів, причому не спостерігалось змін у інфрачервоних спектрах. У праці [148] продемонстровано вплив хімічних зв'язків на люмінесцентні властивості комплексів європію(III) з різними співвідношеннями 1,10-фенантроліну, хлорид-аніонів і молекул води у внутрішній і зовнішній координаційних сферах. Було виявлено, що енергія нековалентних взаємодій, що мають місце у другій координаційній сфері (водневі взаємодії та π -стекинг), співмірна з енергією зв'язків лантаноїд-ліганд, а також те, що зовнішньосферні взаємодії можуть суттєво впливати на довжину зв'язків між атомами у внутрішній координаційній сфері. До того ж, π -стекинг-взаємодії викликають перерозподіл зарядів на лігандах фенантроліну, що призводить до появи стану внутрішньолігандного переносу заряду (ILCT), який певною мірою бере участь у сенсibiliзації люмінесценції Eu(III) .

Вплив другої координаційної сфери на фотофізичні властивості координаційних сполук Ln^{3+} є важко прогнозованим, а наявні відмінності часто залишаються недостатньо зрозумілими. Тому дослідження, що сприяють глибшому розумінню чинників, які впливають на ці властивості, мають цінність. Отримані знання дозволять ефективніше проектувати та вдосконалювати фотофізичні характеристики перетворювачів електромагнітного випромінювання на основі комплексів лантаноїдів і хелатів з антенною функцією.

Короткі висновки

Дослідження комплексів лантаноїдів свідчить про їх значний потенціал у галузях високих технологій. Унікальні оптичні, каталітичні та магнітні властивості цих комплексів визначаються особливостями їхньої електронної структури, зокрема частково заповненими 4f-орбіталями, які екрановані заповненими 5s- та 5p-орбіталями. Завдяки цьому комплекси лантаноїдів здатні ефективно поглинати та випромінювати

світло в широкому спектральному діапазоні — від ультрафіолетового до ближнього інфрачервоного. Такі властивості, у поєднанні з високою стабільністю сполук, роблять комплекси лантаноїдів перспективними для застосувань у медицині, оптоелектроніці та біосенсоріці.

Комплекси лантаноїдів з КАФ і САФ лігандами мають широкий спектр структурної організації: від нейтральних і катіонних до аніонних і поліядерних сполук. При цьому найбільше структурних форм комплексів описано для КАФ амідного типу. Координаційні числа ЦА комплексів на основі КАФ і САФ варіюють від 6 до 10, забезпечуючи гнучкість у створенні молекулярних архітектур. Використання карбациламідофосфонатних і сульфоніламідофосфонатних лігандів дозволяє створювати стабільні сполуки з високою термодинамічною стійкістю. Завдяки різноманітності складу, будови та термодинамічній стабільності, комплекси лантаноїдів із КАФ і САФ лігандами представляють собою універсальну платформу для розробки високопродуктивних матеріалів з цінними оптичними та магнітними характеристиками. Завдяки можливості налаштування їхніх властивостей шляхом модифікації лігандного середовища ці сполуки мають значний потенціал для використання у біомедицині, оптоелектроніці, сенсоріці та інших інноваційних технологіях.

Особливий інтерес для науковців становлять механізми люмінесценції комплексів лантаноїдів, адже ефективність випромінювання комплексів залежить від багатьох факторів, розуміння яких робить можливим цілеспрямований дизайн сполук з інтенсивною довготривалою люмінесценцією.

На люмінесцентні характеристики комплексів значно впливають такі чинники, як енергетична відповідність між рівнями лігандів та іонів лантаноїдів, а також присутність молекул розчинника, що можуть гасити люмінесценцію через передачу енергії на високочастотні коливання. Важливу роль відіграє ефект «антени» — здатність лігандів ефективно поглинати світло і передавати енергію на іон лантаноїда, що дозволяє досягати яскравої емісії навіть за умов низьких коефіцієнтів поглинання самих іонів.

Вплив зовнішніх іонів та міжмолекулярних взаємодій на структуру та властивості комплексів також може бути значним. Встановлено, що зовнішні катіони або аніони можуть змінювати геометрію координаційної сфери, впливаючи на люмінесцентні характеристики. Це дозволяє створювати матеріали з налаштованими фотофізичними властивостями для специфічних застосувань.

Завдяки різноманітності складу, будови та термодинамічній стабільності, комплекси лантаноїдів із КАФ і САФ лігандами представляють собою універсальну платформу для розробки високопродуктивних матеріалів з цінними фізико-оптичними характеристиками, а можливість налаштування їхніх властивостей шляхом модифікації лігандного середовища робить ці сполуки потенційними для використання у флуоресцентній біомедицині, оптоелектроніці, сенсориці та інших інноваційних технологіях. Подальше вивчення взаємодії лантаноїдів із функціоналізованими органічними лігандами, зокрема карбациламідофосфатами та сульфоніламідофосфатами, може призвести до розробки нових гібридних матеріалів із покращеними оптичними властивостями. Подальші дослідження повинні бути спрямовані на оптимізацію механізмів перенесення енергії в комплексах Ln^{3+} –органічний ліганд, вивчення впливу координаційного середовища на інтенсивність і стабільність люмінесценції, розробку багатофункціональних матеріалів на основі лантаноїдів для оптичних, біомедичних та сенсорних технологій.

РОЗДІЛ 2. СИНТЕЗ КАФ ЛІГАНДІВ, ЇХ НАТРІЄВИХ СОЛЕЙ ТА КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК ЛАНТАНОЇДІВ НА ЇХ ОСНОВІ

2.1. Вихідні речовини

При синтезі лігандів КАФ типу ($HL^{1,2}$) використовували загальні методики [55, 38]. САФ-ліганд HL^3 одержували за процедурою, описаною в [149]. У якості вихідних речовин взято трихлорацетамід, пентахлорид фосфору, диетиламін, амід сульфокислоти, формиатну кислоту, метилат натрію. Ступінь чистоти використаних регентів – “ч.д.а”. Натрієві солі лігандів отримували дією розчинів бікарбонату та метилату натрію на розчині лігандів в органічних розчинниках [38, 55, 149]. При синтезі координаційних сполук (КС) лантаноїдів як вихідні речовини використовували гідратовані хлориди та нітрати лантаноїдів кваліфікації “х.ч.” та “ч.д.а”. Кількість кристалізаційної води розраховували за комплексометрично знайденим вмістом металу в препараті [150] з метою розрахунку еквівалентної кількості дегідратуючого реагенту триетиортоформиату. Як дегідратуючий реагент під час синтезу КС використовували комерційний триетил ортоформат. При отриманні комплексів, крім КАФ лігандів, використані 2,2'-дипіридил (bpy), натрій тетрафенілборат, тетраметиламоній хлорид, тетраетиламоній хлорид та тетрафенілфосфоній бромід кваліфікації “х.ч.”. Використані в роботі органічні розчинники абсолютували за допомогою стандартних препаративних методів [151].

2.2. Методи дослідження синтезованих сполук

Синтезовані сполуки вивчали методами трилонометричного титрування, елементного, рентгеноструктурного, рентгенофазового аналізу, інфрачервоної, ЯМР (1H), електронної та люмінесцентної спектроскопії та термогравіметрії.

Елементний аналіз. Вміст С, Н, N у синтезованих комплексах визначали за допомогою аналізаторів CHNS Vario EL Cube і Carlo Erba; аналіз на вміст РЗЕ у комплексах виконували за допомогою стандартних методів комплексометричного титрування [150].

ІЧ спектроскопія. ІЧ спектри синтезованих сполук записані в діапазоні 400-4000 і 50-400 cm^{-1} на Фур'є спектрофотометрах Perkin–Elmer Spectrum BX і Brücker IFS66/S FTIR. Зразки готували у вигляді таблеток у KBr.

ЯМР спектроскопія. Спектри ^1H ЯМР записували при кімнатній температурі на імпульсному радіоспектрометрі *Varian Mercury 400* з робочою частотою 400 МГц, Bruker Avance 500 з робочою частотою 500 МГц і Bruker Avance DRX 400 з частотою 400 МГц. Для запису спектрів використовували розчини сполук у ДМСО- d_6 та хлороформі- d_1 .

Електронна спектроскопія. Електронні спектри дифузного відбиття кристалічних зразків в діапазоні 220 – 400 нм реєстрували на приладах Shimadzu UV-2600i і Specord M 40 Carl Zeiss, в діапазоні 400-900 нм – на приладі Cary 5000. Електронні спектри поглинання розчинів сполук у ацетоні і ацетонітрилі у діапазоні 400-900 і 220 – 400 нм реєстрували на приладах Cary 5000 і Shimadzu UV-2600i.

Величини енергії найнижчих триплетних рівнів лігандів у складі комплексів визначали за спектрами фосфоресценції комплексів гадолінію при 77 К.

Спектри люмінесценції та збудження люмінесценції отриманих сполук європію та тербію реєстрували на спектрофлуориметрах «Fluorolog FL 3-22», FSL 920–(детектор R928P (Hamamatsu, Японія)), і на спектрофлуориметрі Fluoromax–4P (Horiba Jobin Yvon).

Вимірювання кінетики затухання 4-f-люмінесценції проводили з використанням фосфориметра FL-1040 “Horiba Jobin Yvon” з імпульсною ксеноною лампою (частота імпульсів 0.05 – 25 Гц, ширина імпульсу при максимумі довжини хвилі 3 мкс, ширина малоінтенсивного «хвоста» 30 мкс), спектрометра FSL 920 з ксеноною лампою μF920H 60 W, і флуориметра Fluoromax–4P (Horiba Jobin Yvon), обладнаного системою час-корельованого підрахунку окремих фотонів (TCSPC) FluoroHub-B з імпульсною ксеноною лампою.

Рентгеноструктурний аналіз (РСТА) проводили на автоматичному дифрактометрі Xcalibur-3 CCD, Agilent an Xcalibur, Bruker APEX-II CCD на MoK_α -випромінюванні.

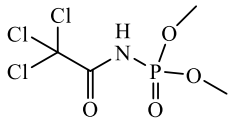
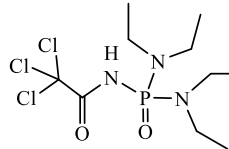
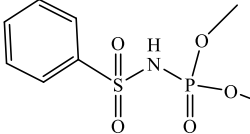
Кристалічні структури були розшифровані за допомогою програмних пакетів CrysAlis PRO [152], SHELXT [153], SHELXL, SHEIXT [154] і OLEX2 [155]. Структури уточнено за F² повноматричним МНК в анізотропному наближенні для всіх атомів, крім гідрогену.

Рентгенофазовий аналіз (РФА) проводили на дифрактометрі Shimadzu XRD-6000 з CuK α -випромінюванням ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), в інтервалі $2\theta=5-50^\circ$ з кроком 0.05° (додаток 6).

Термогравіметричні дослідження проводили з використанням синхронного ТГ/ДТА аналізатора Shimadzu DTG-60H. Зразки нагрівали від 20 до 600 °C в атмосфері повітря зі швидкістю нагріву 10 °C/хв. Як стандартний матеріал для порівняння використовувався дрібнокристалічний порошок Al₂O₃ (альфа-модифікація).

2.3. Синтез лігандів

У роботі використовувались амідфосфатний і фосфорамідний КАФ ліганди, а також САФ ліганд:

| Ліганд | Назва | Позначення | Посилання |
|---|--|-----------------|-----------|
|  | диметил-N-трихлорацетиламідфосфат | HL ¹ | [55] |
|  | біс-N,N,N',N'-тетраетил-N''-(трихлорацетил)фосфортриамід | HL ² | [38] |
|  | Диметил(фенілсульфоніл)амідфосфат | HL ³ | [149] |

Вибір лігандів обумовлений особливостями їх будови та відносною простотою і відтворюваністю їх синтезу, що важливо для практичного використання.

2.3.1. Синтез диметил-N-трихлорацетиламідфосфату HL¹

Ліганд диметил-N-трихлорацетиламідфосфат HL¹ синтезовано за методикою [55]. Як вихідні речовин використовували трихлорацетамід, пентахлорид фосфору. Перша стадія синтезу (так звана фосфазо-реакція) – загальна для всіх фосфорамідних сполук – зводиться до взаємодії амідів відповідної кислоти та пентахлориду фосфору з утворенням трихлорфосфазоацидосполуки за схемою на рис. 2.3.1.1.

У чотиригорлий реактор об'ємом 250 мл із зворотним холодильником, механічним перемішувачем, капельною лійкою та термометром, вміщували суміш 0.25 моль (~10 мл) метанолу та 20 мл бензолу. Суміш охолоджували до 0°C (лід + NaCl) і, при енергійному перемішуванні, прикапували розчин 0.05 моль трихлорфосфазотрихлорацетилену у 100 мл бензолу з такою швидкістю, щоб температура реакційної суміші коливалась у межах 0-5°C, на що потрібно ~ 1 год. Після цього реакційну суміш нагрівали до температури близько 70-80°C протягом 30 хв до повного видалення газуватих продуктів реакції. Розчинники відганяли досуха у вакуумі при 40°C. У залишку – жовтувата олієподібна рідина. Ліганд перекристалізовували з ізопропанолу та сушили на повітрі. Вихід складає 95% у перерахунку на трихлорфосфазотрихлорацетил. Для ідентифікації HL¹ визначали його температуру плавлення – 106°C, що узгоджується з літературними даними [55].

Диметил-N-трихлорацетиламідфосфат являє собою безбарвний негігроскопічний кристалічний порошок, стійкий на повітрі, розчинний у більшості органічних розчинників та у водних розчинах основ, нерозчинний у гексані, воді та кислотах без його деструкції.

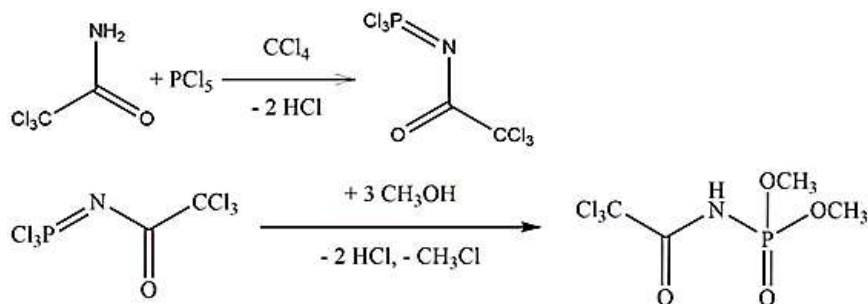


Рисунок 2.3.1.1. Схема синтезу КАФ ліганду HL¹.

2.3.2. Синтез біс- N,N,N',N' тетраетил-N''-(трихлорацетил)фосфортриаміду HL²

Ліганд біс- N,N,N',N' тетраетил-N''-(трихлорацетил)фосфортриамід HL² синтезовано в три стадії [38] (рис. 2.3.2.1). Суміш дрібно розтертих 40.6 г (0.25 моль) трихлорацетоаміду та 52.06 г (0.25 моль) пентахлориду фосфору поміщали у півлітрову колбу із зворотним холодильником, потім додавали 50 мл абсолютизованого CCl₄. Колбу нагрівали на водяній бані, перемішуючи її вміст, таким чином, щоб HCl виділявся не дуже інтенсивно. Через 25 хв. в колбі залишався жовтуватий прозорий розчин, який упарювався у вакуумі водоструменевого насосу при нагріванні на водяній бані. Після упарювання розчинника в колбі залишилась біла кристалічна речовина – трихлорфосфазотрихлорацетил, CCl₃C(O)NPCl₃. До колби додали 250 мл бензену при слабкому нагріванні до повного розчинення. Через зворотний холодильник, порціями по 0.3 мл, додали 4.5 мл мурашиної кислоти, при цьому спостерігалось виділення HCl. Після закінчення реакції в розчині утворився кристалічний осад трихлорацетоаміду фосфатної кислоти. Осад CCl₃C(O)N(H)P(O)Cl₂ перенесли в тригорлий реактор з механічним перемішувачем, зворотним холодильником та барботером, додавали CCl₄ до повного розчинення. При перемішуванні та охолодженні реактора сумішшю льоду та солі, крізь розчин пропускали діетиламін до лужної реакції розчину та залишали реактор на кристалізацію. Через добу осад відфільтровували, цільовий продукт – біс-N,N,N',N' тетраетил-N''-(трихлорацетил)фосфортриамід виділяли випарюванням розчину у

вакуумі. Вихід 85%. Температура плавлення відповідає теоретичній і становить 100 °С. Кристалічний HL² – безбарвний, негігроскопічний, стійкий на повітрі порошок, розчинний у ДМСО, спиртах, ацетоні, нерозчинний у гексані та воді.

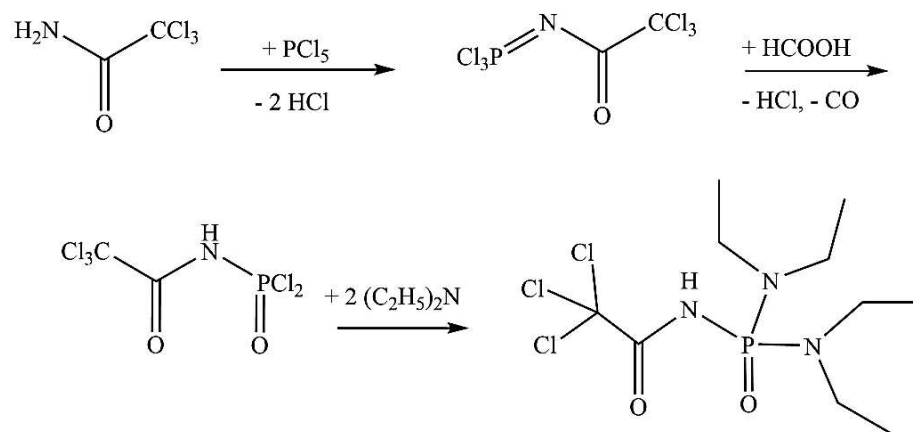


Рисунок 2.3.2.1. Схема синтезу КАФ ліганду HL².

2.3.3. Синтез диметил(фенілсульфоніл)амідофосфату HL³

Синтез проводився за тристадійною реакцією (рис. 2.3.3.1) згідно до опублікованої раніше методики [149, 156]. Для одержання даного САФ-ліганду проводили фосфазо-реакцію між еквімолярними кількостями подрібнених пентахлориду фосфору (0.25 моль, 52.06 г) та амідю сульфокислоти (0.25 моль, 39.25 г) у тетрахлорметані з утворенням білої кристалічної речовини (фенілсульфоніл)фосфорімід трихлориду, який без подальшої очистки було введено у взаємодію з форміатною кислотою (0.25 моль, 11.5 г) з подальшою обробкою метилатом натрію (0.75 моль, 40.5 г). Вихід становив 90-93%. Температура плавлення відповідає літературним даним і складає 108 °С [157]. Сполука розчинна в метанолі, ДМСО, при нагріванні в ізопропанолі, діоксані та ацетоні, практично нерозчинна у неполярних розчинниках та воді.

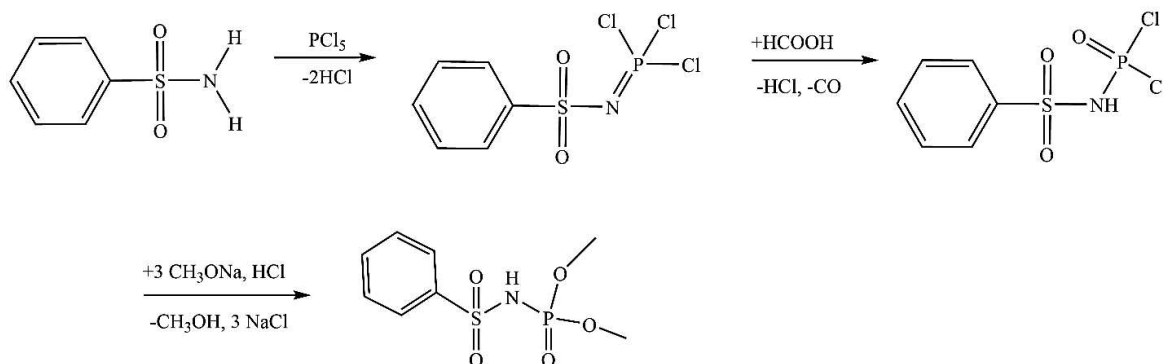


Рисунок 2.3.3.1. Схема синтезу САФ ліганду HL³.

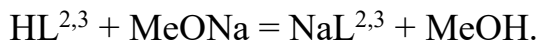
2.4. Синтез натрієвих солей на основі карбаціламідодифосфатів і сульфоніламідодифосфату.

Натрієву сіль диметил-N-трихлорацетиламідодифосфату отримували, виходячи з бікарбонату натрію і розчину ліганду у водно-спиртовій суміші:



До розчину 0.584 г (2 ммоль) HL¹ у водно-спиртовій суміші (H₂O : i-PrOH = 1:3) при нагріванні додавали порціями 1 ммоль карбонату натрію до повного розчинення останнього. Розчин випаровували у вакуумі, що призводило до утворення компактних дрібнокристалічних осадів. Вихід солі становив близько 95%. Сполука добре розчинна у воді, ДМФА, ДМСО, ацетоні, метанолі, гірше в ізопропанолі та 1,4-діоксані, не розчинні у етері та неполярних апротонних розчинниках.

Натрієві солі біс- N,N,N',N' тетраетил-N''-(трихлорацетил)фосфортриаміду і диметил(фенілсульфоніл)амідодифосфату отримували взаємодією розчину відповідного ліганду з метилатом натрію у метиловому спирті:



Наважку 0.015 моль (0.345 г) натрію розчиняли в 15 мл метанолу та до цього розчину додавали 0.015 моль HL^{2,3} в 15 мл метанолу. Одразу після змішування розчинів лігандів та метилату натрію розчинник відганяли у вакуумі, а одержаний сухий залишок

перекристалізували із ізопропанолу та сушили на повітрі. Виходи солей становили близько 85 %.

Температури плавлення для NaL^1 , NaL^2 , NaL^3 відповідно становлять 209, 195 та 187 °С. Сполуки являють собою безбарвні порошки, добре розчинні у метанолі, ДМСО, ДМФА, при нагріванні добре розчиняються в ацетоні, ізопропанолі та практично нерозчинні в неполярних органічних розчинниках. Натрієва сіль NaL^2 легко гідролізується у вологому повітрі.

2.5. Синтез комплексів лантаноїдів з лігандами карбацил- та сульфоніламідодифосфатного типу.

На основі синтезованих карбациламідодифосфатів та сульфоніламідодифосфату було одержано ряди координаційних сполук лантаноїдів різного складу, що були надалі досліджені за допомогою різноманітних фізико-хімічних методів (табл. 2.5.1). З рядів комплексів, які були вже відомі на час написання дисертації та були використані для проведення порівняльних характеристик, в таблицю винесені ті сполуки, для яких були проведені та описані в цій роботі додаткові дослідження.

Таблиця 2.5.1. Комплекси лантаноїдів на основі КАФ лігандів HL^1 , HL^2 та САФ ліганду HL^3 .

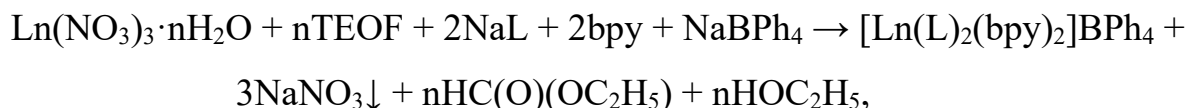
| Комплекс | Метал | Методи досліджень |
|---|---|--|
| Комплекси на основі HL^1 | | |
| $\text{NMe}_4[\text{Ln}(\text{L}^1)_4]$ | $\text{Ln} = \text{Y, La, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Yb, Lu}$ [158, 159, 160, 161] | ІЧ, ЯМР (^1H), ЕСП, ЕСДВ, РСТА, люмін., РФА, елементний аналіз, ТГА |
| $\text{NEt}_4[\text{Ln}(\text{L}^1)_4]$ | $\text{Ln} = \text{Y, La, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Yb, Lu}$ [158, 162] | ІЧ, ЯМР (^1H), ЕСП, ЕСДВ, РСТА, люмін., РФА, елементний аналіз, ТГА |

| Комплекс | Метал | Методи досліджень |
|--|---|--|
| $\text{PPh}_4[\text{Ln}(\text{L}^1)_4]$ | $\text{Ln} = \text{Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Yb, Lu}$ [163, 158, 164] | ІЧ, ЯМР (^1H), ЕСП, ЕСДВ, РСТА, люмін., РФА, елементний аналіз |
| $[\text{Ln}(\text{L}^1)_3(\text{bpy})]$ | $\text{Ln} = \text{Nd, Tb, Dy}$ [165, 166] | ІЧ, ЕСП, ЕСДВ, РСТА, люмін., РФА, елементний аналіз, ТГА |
| $[\text{Ln}(\text{L}^1)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ | $\text{Ln} = \text{Y, La, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Yb, Lu}$ [167] | ІЧ, ЯМР (^1H), ЕСП, ЕСДВ, РСТА, люмін., РФА, елементний аналіз, ТГА |
| Комплекси на основі HL^2 | | |
| $[\text{Ln}(\text{L}^2)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ | $\text{Ln} = \text{Y, Nd, Eu, Tb}$ [48, 168] | ІЧ, ЯМР (^1H), ЕСП, ЕСДВ, РСТА, люмін., РФА, елементний аналіз, ТГА |
| $[\text{Ln}(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)(\text{bpy})]$ | $\text{Ln} = \text{Y, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Yb, Lu}$ [169, 170] | ІЧ, ЯМР (^1H), ЕСП, ЕСДВ, РСТА, люмін., РФА, елементний аналіз, ТГА |
| $[\text{Ln}(\text{L}^2)_3(\text{bpy})]$ | $\text{Ln} = \text{La, Nd, Eu, Gd, Tb}$ [169, 38] | ІЧ, ЯМР (^1H), ЕСП, ЕСДВ, РСТА, люмін., РФА, елементний аналіз, ТГА |
| $[\text{Ln}(\text{L}^2)(\text{NO}_3)_2(\text{bpy})_2]$ | $\text{Ln} = \text{La}$ [171] | ІЧ, ЯМР (^1H), РСТА, РФА, елементний аналіз, ТГА |
| Комплекси на основі HL^3 | | |
| $[\text{Ln}(\text{L}^3)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ | $\text{Ln} = \text{Y, La, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Yb, Lu}$ [172] | ІЧ, ЯМР (^1H), ЕСП, ЕСДВ, РСТА, люмін., РФА, елементний аналіз, ТГА |

Результати комплексонометричного аналізу на метал і температури плавлення комплексів, одержаних вперше, наведено в додатку 1.

2.5.1. Синтез катіонних комплексів $[\text{Ln}(\text{L}^{1-3})_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$

З лігандами HL^{1-3} було отримано координаційні сполуки РЗЕ загального складу $[\text{Ln}(\text{L})_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$, де $\text{bpy} = 2,2'$ -дипіридил. Комплекси одержано із використанням розчинів вихідних реагентів у суміші розчинників ізопропанолу та ацетону за методикою, описаною у [48] для синтезу $[\text{Ln}(\text{L}^2)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$), відповідно до схеми:



де $\text{TEOF} =$ триетилортоформаїт, $\text{bpy} = 2,2'$ -дипіридил;

$\text{L}^- = (\text{L}^1)^-: \text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Yb}, \text{Lu};$

$\text{L}^- = (\text{L}^2)^-: \text{Ln} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb};$

$\text{L}^- = (\text{L}^3)^-: \text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Yb}, \text{Lu}.$

Розчини гідратованих нітратів лантаноїдів (1 ммоль) в 10 мл ацетону кип'ятили протягом близько двох хвилин у присутності дегідратуючого реагенту – триетилового естеру ортомурашиної кислоти, доданого у кількості, еквімолярній вмісту кристалізаційної води у солі РЗЕ. До отриманих розчинів додавали розчин 2 ммоль NaL і 2 ммоль (0.3124 г) $2,2'$ -дипіридилу в 10 мл ацетону, та розчин 1 ммоль (0.3422 г) натрій тетрафенілборату в ізопропанолі. Результуючі суміші кип'ятили протягом хвилини. Розчини охолоджували до кімнатної температури, після чого відфільтровували білий осад NaNO_3 та залишали фільтрати у ексікаторі над CaCl_2 . Через пару днів комплекси кристалізувалися з розчинів.

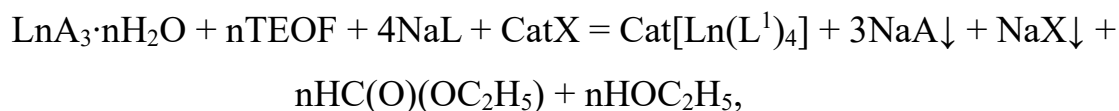
Дрібнокристалічні осади комплексів на основі лігандів HL^1 та HL^2 отримували з виходами 52-91 %. Осади комплексів на основі ліганду HL^3 були порошкоподібними та отримані з виходами реакції 69-83 %. Цільові сполуки відфільтровували, промивали ізопропіловим спиртом та залишали висихати на повітрі. Комплекси слабо забарвлені у кольори, відповідні аквайонам лантаноїдів, стійкі протягом тривалого часу на повітрі. Методом ядерного магнітного резонансу було встановлено співвідношення $[\text{L}]^-: \text{bpy}$:

$[\text{BPh}_4]^-$ як 2:2:1. Склад комплексів підтверджений методами комплексонометричного титрування на метал та елементного аналізу. Деякі комплекси були також досліджені методом РСтА.

Усі комплекси даного складу розчиняються в ДМФА, ДМСО, метанолі, ацетоні, етилацетаті, хлористому метилени, слабкорозчинні в ізопропанолі, ацетонітрилі, нерозчинні у воді, бензолі, гексані. На відміну від комплексів з лігандами L^1 і L^3 , сполуки $[\text{Ln}(L^2)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ нерозчинні у 1,4-діоксані та тетрахлорметані. А комплекси з лігандом L^1 відрізняються від решти розглянутих катіонних комплексів нерозчинністю у хлороформі. Температура плавлення комплексів $[\text{Ln}(L^1)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ знаходиться в межах 135-190°C, $[\text{Ln}(L^2)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ – 120-154 °C, $[\text{Ln}(L^3)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ – 155-197 °C.

2.5.2. Синтез тетракіс-комплексів лантаноїдів

З диметил-N-трихлорацетиламідифосфатом було отримано тетракіс-комплекси з трьома зовнішньосферними катіонами NMe_4^+ , NEt_4^+ і PPh_4^+ загального складу $\text{Cat}[\text{Ln}(L^1)_4]$. Синтез цих сполук проводили відповідно до схеми, застосовуючи методики [42, 163]:



де $A^- = \text{Cl}^-$ або $(\text{NO}_3)^-$; $X^- = \text{Cl}^-$ або Br^- .

$\text{Cat}^+ = \text{NMe}_4^+$, NEt_4^+ : $\text{Ln} = \text{Y}$, La , Nd , Eu , Gd , Tb , Dy , Yb , Lu ;

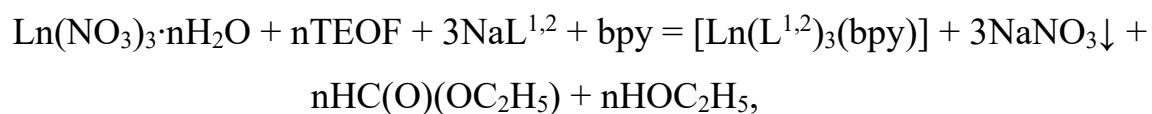
$\text{Cat}^+ = \text{PPh}_4^+$: $\text{Ln} = \text{Nd}$, Eu , Gd , Tb , Dy , Yb , Lu .

Для одержання комплексів $\text{Cat}[\text{Ln}(L^1)_4]$ 1 ммоль гідратованого хлориду або нітрату РЗЕ у присутності відповідної до вмісту води кількості триетилового естеру ортомурашиної кислоти розчиняли у 10 мл ізопропілового спирту. До суміші приливали розчин 4 ммоль NaL^1 (1.1737 г) в ацетоні (10 мл) та розчин 1.1 ммоль хлориду або бромиду катіону в ізопропанолі (10 мл). Після кип'ятіння суміші протягом хвилини і охолодження результуючого розчину до кімнатної температури відфільтровували осад

натрій хлориду, броміду та/або нітрату. Фільтрат залишали в ексикаторі над CaCl_2 . Через декілька днів із розчину викристалізувались голкоподібні кристали. Їх відфільтровували, промивали ізопропанолом та сушили на повітрі. Виходи комплексів складала від 55 до 93 %. Отримані сполуки є стійкими на повітрі протягом тривалого часу та слабо забарвленими в кольори відповідних аквайонів лантаноїдів. Вони розчинні в ДМФА, ДМСО, спиртах, ацетоні, ацетонітрилі, дихлорметані і нерозчинні у воді та неполярних розчинниках, а $\text{NMe}_4[\text{Ln}(\text{L}^1)_4]$ також – у хлороформі. Склад комплексів підтверджений комплексонометричним титруванням на метал, елементним аналізом. Для восьми комплексів будову було підтверджено також методом РСТА. Температура плавлення/розкладу комплексів $\text{NMe}_4[\text{Ln}(\text{L}^1)_4]$ лежить в межах від 159 до 200 °С, для $\text{NEt}_4[\text{Ln}(\text{L}^1)_4]$ – від 155 до 165 °С, для $\text{PPh}_4[\text{Ln}(\text{L}^1)_4]$ – від 103 до 153 °С. Температура плавлення/розкладу комплексів $\text{NMe}_4[\text{Ln}(\text{L}^1)_4]$ не проявляє лінійної залежності. Для комплексів $\text{NEt}_4[\text{Ln}(\text{L}^1)_4]$ з лантаноїдами середини ряду значення температури плавлення дещо вищі порівняно з тими, що містять лантаноїди початку і кінця ряду. Сполуки складу $\text{PPh}_4[\text{Ln}(\text{L}^1)_4]$, що містять лантаноїди середини і кінця ряду, плавляться при дещо вищих температурах, ніж ті що містять лантаноїди очатку ряду. Для комплексів з діамагнітними лантаноїдами методом ^1H ЯМР спектроскопії встановлене співвідношення ліганд:зовнішньосферний катіон = 4:1.

2.5.3. Синтез змішанолігандних комплексів лантаноїдів $[\text{Ln}(\text{L}^{1,2})_3(\text{bpy})]$.

На основі диметил-N-трихлорацетиламідифосфату і біс-N,N,N',N' тетраетил-N''-(трихлорацетил)фосфортриаміду було отримано змішанолігандні комплекси з 2,2'-дипіридиллом загального складу $[\text{Ln}(\text{L}^{1,2})_3(\text{bpy})]$. Синтез проводили відповідно до відомих для цих комплексів методик [165, 38, 173] згідно з наступною схемою:



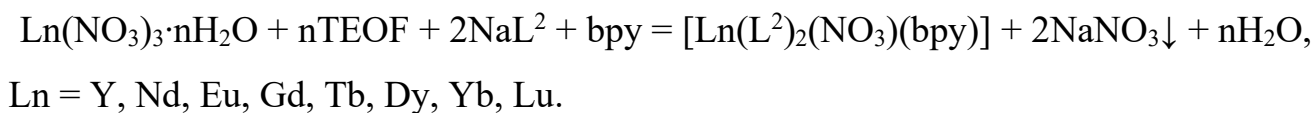
$\text{L}^- = (\text{L}^1)^-; \text{Ln} = \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Dy};$

$L^- = (L^2)^-: Ln = La, Nd, Eu, Gd, Tb.$

Для одержання комплексів $[Ln(L^{1,2})_3(bpy)]$ 1 ммоль гідратованого нітрату лантаноїду розчиняли у 10 мл ізопропілового спирту у присутності триетилового естеру ортомурашиної кислоти, кількість якого відповідала ступеню гідратованості солі лантаноїда, і приливали одержаний розчин до розчину суміші реагентів 3 ммоль NaL^1 (0.880 г) або NaL^2 (1.123 г) та 1 ммоль (0.156 г) 2,2'-дипіридилу в ацетоні (10 мл). Після кип'ятіння суміші протягом хвилини і охолодження розчину до кімнатної температури відфільтровували осад натрій нітрату. Прозорий розчин залишали в екзикаторі над $CaCl_2$ до утворення кристалічного осаду. Осад відфільтровували, промивали ізопропанолом та сушили на повітрі. Виходи комплексів на основі L^1 складали 83-90 %, а з лігандом L^2 – 71-94%. Отримані сполуки є безбарвними стійкими на повітрі протягом тривалого часу. Вони розчиняються в ДМФА, ДМСО, спиртах, ацетоні, ацетонітрилі і не розчиняються у воді. Сполуки складу $[Ln(L^1)_3(bpy)]$ нерозчинні у неполярних розчинниках, а $[Ln(L^2)_3(bpy)]$ розчиняються у гексані. Склад комплексів встановлено комплексонометричним титруванням на метал, елементним та для $[Tb(L^1)_3(bpy)]$, $[Dy(L^1)_3(bpy)]$ і $[La(L^2)_3(bpy)]$ – рентгеноструктурним аналізом. Температура плавлення сполук становить 140-145 °С для комплексів з HL^1 , 95-130 °С для комплексів з HL^2 . Методом спектроскопії ЯМР комплексу $[La(L^2)_3bpy]$ визначено співвідношення КАФ-ліганду до 2,2'-дипіридилу, що дорівнює 3:1.

2.5.4. Синтез змішанолігандних нітрат-вмісних комплексів лантаноїдів $[Ln(L^2)_2(NO_3)(bpy)]$ та $[La(L^2)(NO_3)_2(bpy)_2]$.

З лігандом HL^2 було синтезовано змішанолігандні комплекси РЗЕ з 2,2'-дипіридиллом і нітрат аніоном загального складу $[Ln(L^2)_2(NO_3)(bpy)]$. Синтез проводили за наведеною схемою:



Гідратовані нітрати РЗЕ (1 ммоль) в присутності триетилового естеру ортомурашиної кислоти розчиняли при нагріванні у 10 мл ізопропілового спирту. Додавали розчин суміші 2 ммоль (0.749 г) NaL^2 та 1 ммоль (0,156 г) 2,2'-дипіридилу в ацетоні (10 мл). Результуючий розчин охолоджували до кімнатної температури та відфільтровували осад натрій нітрату. Прозорий фільтрат залишали в ексикаторі над CaCl_2 на 1-2 дні. Утворений кристалічний осад відфільтровували, промивали ізопропанолом та лишали на повітрі. Виходи комплексів становили 75-90 %. Цільові речовини безбарвні або слабко забарвлені відповідно до кольорів акваіонів, стійкі на повітрі, розчиняються в ДМФА, ДМСО, спиртах, ацетоні, ацетонітрилі, дихлорметані, хлороформі та не розчиняються в неполярних розчинниках та воді. Склад комплексів підтверджували комплексонометричним титруванням на метал, елементним та рентгеноструктурним (Eu, Tb) аналізами. Температури плавлення комплексів лежать у межах 160-195 °С. Найвища температура плавлення спостерігалась для комплексу європію, найнижча – для ітербію лантану і лютецію. За допомогою спектроскопії ядерного магнітного резонансу визначили, що співвідношення КАФ ліганду до 2,2'-дипіридилу становить 2:1.

Примітно, що за спроби одержання комплексу $[\text{La}(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)(\text{bpy})]$ реалізується склад $[\text{La}(\text{L}^2)(\text{NO}_3)_2(\text{bpy})_2]$, що було підтверджено рентгеноструктурним, рентгенофазовим аналізом та ПМР спектроскопією. Температура плавлення комплексу $[\text{La}(\text{L}^2)(\text{NO}_3)_2(\text{bpy})_2]$ становить 160°C.

Застосовуючи наведену вище методику, були також зроблені спроби синтезу біс- HL^1 комплексів лантаноїдів із загальною формулою $[\text{Ln}(\text{L}^1)_2(\text{NO}_3)(\text{bpy})]$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Lu}$). Проте, аналіз одержаних сполук показав, що дане співвідношення КАФ-ліганду до 2,2'-дипіридилу та нітрат-аніону не реалізується у випадку La, Gd, Tb та Dy. Результати рентгеноструктурного і рентгенофазового аналізу показали, що у випадку Tb, Gd та Dy утворюються комплекси $[\text{Ln}(\text{L}^1)_3(\text{bpy})]$. За допомогою методу спектроскопії ЯМР було виявлено, що La(III) координований лігандами $[\text{L}^1]^-$ і 2,2'-дипіридилем у

співвідношенні 1:2, а Y(III) і Lu(III) – у співвідношенні 2:1. Ці сполуки не досліджені в достатній мірі для того, щоб ідентифікувати їх будову.

Короткі висновки

- На основі КАФ і САФ лігандів ($HL^1=CCl_3CONHPO(OCH_3)_2$, $HL^2=CCl_3CONHPO(NEt_2)_2$, та $HL^3=PhSO_2NHPO(OCH_3)_2$) синтезовано та виділено в індивідуальному стані 64 комплекси РЗЕ на основі КАФ і САФ лігандів загального складу: $Cat[Ln(L^1)_4]$ ($Cat^+ = NMe_4^+$, NEt_4^+ , PPh_4^+), $[Ln(L^{1,2})_3(bpy)]$, $[Ln(L^{1,2,3})_2(bpy)_2]BPh_4$, $[Ln(L^2)_2(NO_3)(bpy)]$, $[La(L^2)(NO_3)_2(bpy)_2]$. З них 50 комплексів одержано вперше.
- Вперше отримані катіонні комплекси РЗЕ із карбациламідофосфатним лігандом естерного типу та із сульфоніламідофосфатом.
- Вперше отримані тетракіс-КАФ комплекси РЗЕ із тетраметиламоній катіоном.
- Вперше показана можливість отримання біс-КАФ комплексів нейтрального типу з двома депротонованими КАФ-лігандами у їх складі.
- Встановлено, що можливість утворення нейтральних біс-КАФ комплексів РЗЕ з 2,2'-дипіридилем за участю HL^2 залежить від іону лантаноїду: було одержано біс-КАФ комплекси складу $[Ln(L^2)_2(NO_3)(bpy)]$ ($Ln = Y, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Yb, Lu$), тоді як для іону лантану реалізується склад $[La(L^2)(NO_3)_2(bpy)_2]$.
- Для ліганду HL^1 спроби одержання кристалів нейтральних комплексів з 2,2'-дипіридилем, придатних для дослідження методом РСТА, за умови нестачі КАФ ліганду для утворення трис-комплексу, не були вдалі. Співвідношення лігандів HL^1 і 2,2'-дипіридилу в комплексах, одержаних за таких умов варіюється залежно від обраного лантаноїда як 1:2, 2:1 та 3:1.

РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСІВ РЗЕ З ЛІГАНДАМИ КАРБАЦИЛАМІДОФОСФАТНОГО І СУЛЬФОНІЛАМІДНОГО ТИПУ

3.1. ІЧ та ЯМР спектральні дослідження синтезованих комплексів

Виходячи з даних попередніх досліджень, відомо, що КАФ ліганди в ацидоформі координуються до лантаноїдів бідентатно через атоми кисню карбонільної та фосфорильної груп, а САФ – сульфонільної та фосфорильної, формуючи шестичленні метало-цикли [149]. Про спосіб координації КАФ та САФ лігандів можна судити за ІЧ-спектральним критерієм – низькочастотним зсувом смуг поглинання валентних коливань карбонільної ($\nu(\text{CO})$), сульфонільної ($\nu(\text{SO})$) та фосфорильної ($\nu(\text{PO})$) груп. Дане явище пояснюється зменшенням кратності зазначених зв'язків при координації лігандів до металу. Висновки щодо координації лігандів до іонів лантаноїдів у одержаних комплексах були зроблені на основі порівняння їх ІЧ спектрів зі спектрами відповідних лігандів та їх натрієвих солей (табл. 3.1.1). Віднесення смуг проводили на основі робіт [50, 52, 174, 175, 176, 177, 178]. Для всіх одержаних сполук спостерігали низькочастотний зсув смуг поглинання валентних коливань карбонільної або сульфонільної, та фосфорильної груп відносно спектрів HL та NaL. Доказом того, що КАФ чи САФ ліганди містяться у складі синтезованих комплексів саме в ацидоформі, є відсутність смуги валентних коливань $\nu(\text{NH})$ в області $3000\text{--}3200\text{ см}^{-1}$. Зсув смуги коливання $\nu(\text{CN})$ у спектрах комплексів є високочастотним порівняно зі спектрами вільних КАФ лігандів. Змішане валентне коливання $\nu(\text{PN})$ для солі ліганду HL¹ та комплексів проявляється у кількох смугах, зсуви яких є як високо-, так і низькочастотними відносно спектру ліганду. У випадку натрієвої солі та комплексів лігандів HL² і HL³ зсуви цього коливання відносно спектру ліганду визначено як низькочастотні. Істотної зміни положення симетричних і асиметричних коливань зв'язку C–Cl для комплексів на основі HL^{1,2}, порівняно з лігандом і його сіллю, не спостерігається.

Валентні коливання нітратної групи в ІЧ спектрах комплексів $[\text{Ln}(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)(\text{bpy})]$ і $[\text{La}(\text{L}^2)(\text{NO}_3)_2(\text{bpy})_2]$ проявляються у вигляді інтенсивних смуг поглинання $\nu(\text{N}=\text{O})$ при $\sim 1475 \text{ cm}^{-1}$ і $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ при $\sim 1300 \text{ cm}^{-1}$, що свідчить про бідентатну координацію нітрат-іона [179]. Також у ІЧ спектрах даного типу комплексів спостерігається малоінтенсивна смуга поглинання при 1384 cm^{-1} , наявність якої може вказувати на присутність іонної форми нітрату внаслідок заміщення нітрату бромідом в таблетках з KBr, що раніше вже спостерігалось для нітрат-вмісних комплексів лантаноїдів на основі КАФ лігандів [46]. Відсутність смуги при 1384 cm^{-1} в ІЧ спектрах досліджених комплексів, записаних для суспензій у нуйолі підтверджує, що витіснення нітрат іону з комплексів відбувається саме у таблетках з KBr. Наявність тетрафенілборат-аніону у складі катіонних комплексів можна визначити за смугами при $1440, 765, 706, 612 \text{ cm}^{-1}$. Виявлення смуг поглинання, що відповідають частотам $\nu(\text{C}=\text{N})$ і $\nu(\text{C}=\text{C})$ у координуваних молекулах 2,2'-дипіридилу ускладнене їхньою низькою інтенсивністю та перекриттям зі смугами фосфорильного ліганду та тетрафенілборат-аніону. Ряд малоінтенсивних смуг у ІЧ-спектрах комплексів $[\text{Ln}(\text{L}^{1,2})_3(\text{bpy})]$, $[\text{Ln}(\text{L}^{1,2,3})_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$, $[\text{Ln}(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)(\text{bpy})]$ і $[\text{La}(\text{L}^2)(\text{NO}_3)_2(\text{bpy})_2]$ було віднесено до коливань 2,2'-дипіридилу: $1575, 1492, 1475, 1435$ і 739 cm^{-1} .

В ІЧ спектрах тетракіс- HL^1 комплексів, окрім інтенсивних смуг поглинання КАФ лігандів, також можна спостерігати менш інтенсивні смуги поглинання катіонів. Смуги поглинання катіонів NMe_4^+ в ІЧ-спектрах $\text{NMe}_4[\text{Ln}(\text{L}^1)_4]$ спостерігаються при $1487, 1414$ і 950 cm^{-1} . Смуги поглинання катіонів NEt_4^+ в ІЧ спектрах $\text{NEt}_4[\text{Ln}(\text{L}^1)_4]$ спостерігаються при 1484 і 1396 cm^{-1} . В ІЧ спектрах $\text{PPh}_4[\text{Ln}(\text{L}^1)_4]$ поглинання катіонів PPh_4^+ спостерігається при $3064, 1484, 1441, 1110, 755, 690$ і 528 cm^{-1} .

Таблиця 3.1.1. Положення основних смуг поглинання в ІЧ спектрах лігандів, їх натрієвих солей та одержаних комплексів, cm^{-1} (дані для комплексів є усередненими).

| Загальна формула | Хвильове число, cm^{-1} | | | | |
|--|---|--|-----------------------------------|---|-----------------------------------|
| | $\nu(\text{CO}) * \nu(\text{CN})$ амід I | $\nu(\text{PO}),$ $\nu(\text{PO}) * \nu(\text{PN})$ | $\nu(\text{CC}) * \nu(\text{CN})$ | $\nu(\text{PN}) * \nu(\text{PO});$ $\nu(\text{PN}) * \nu(\text{CC})$ | $\nu_{\text{s,as}}(\text{CCl}_3)$ |
| HL ¹ | 1734 vs | 1214 s, 1188 m | 1268 vs | 1063 m, 1028 vs, b | 676 s, 781 w |
| NaL ¹ | 1625 vs | 1198 s, 1187 s | 1348 vs | 1068 vs, 1040 vs | 684 s, 787 m |
| NMe ₄ [Ln(L ¹) ₄] | 1618 vs | 1187 m, 1163 s, 1012 m | 1366 vs | 1057 vs, sh, 1043 vs | 676 m, 781 m |
| NEt ₄ [Ln(L ¹) ₄] | 1622 vs | 1186 m, 1168 s, 1013 m | 1368 vs | 1054 vs, sh, 1044 vs | 674 m, 780 m |
| PPh ₄ [Ln(L ¹) ₄] | 1618 vs | 1188 m, 1160 s, 1004 m | 1361 vs | 1058 s, 1040 vs | 676 m, 788 m |
| [Ln(L ¹) ₃ bpy] | 1612 vs | 1187 m, 1157 s, 1014 m | 1364 vs | 1063 s, 1038 vs | 679 m, 784 m |
| [Ln(L ¹) ₂ (bpy) ₂]BPh ₄ | 1617 vs | 1186 m, 1160 s, 1144 s, 1014 s | 1375 vs | 1062 vs, sh, 1044 vs | 679 m, 786 m |
| | $\nu(\text{CO})$ | $\nu(\text{PO})$ | амід II | $\nu(\text{PN})$ | $\nu_{\text{as,s}}(\text{CCl}_3)$ |
| HL ² | 1725 vs | 1238 vs | 1480 | 1065 m | 676 s, 791 s |
| NaL ² | 1628 vs | 1131 s | 1335 s | 1058 m | 678 s, 798 s |

| Загальна формула | Хвильове число, cm^{-1} | | | | |
|--|----------------------------------|------------------------------|------------------|------------------|-----------------|
| | | | | | |
| $[\text{Ln}(\text{L}^2)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ | 1612 vs | 1100 s | 1355 s, sh | 1029 m, sh | 675 m, 793 s |
| $[\text{Ln}(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)(\text{bpy})]$ | 1622 vs | 1099 s | 1359 s | 1026 m, sh | 676 s, 790 s |
| $[\text{Ln}(\text{L}^2)_3\text{bpy}]$ | 1611 vs | 1106 s | 1348 s | 1026 m | 673 m, 793 m |
| $[\text{La}(\text{L}^2)(\text{NO}_3)_2(\text{bpy})_2]$ | 1614 vs | 1104 s | 1350 s | 1027 m | 674 m, 794 s |
| | $\nu_s(\text{SO})$ | $\nu_{\text{as}}(\text{SO})$ | $\nu(\text{PO})$ | $\nu(\text{PN})$ | |
| HL^3 | 1176 vs | 1333 s | 1260 s | 920 vs | |
| NaL^3 | 1136 s | 1266 s | 1181 vs | 832 s | |
| $[\text{Ln}(\text{L}^3)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ | 1138 s | 1266 s | 1174 vs | 841 s | |

Для вихідних речовин і комплексів були також записані інфрачервоні спектри в далекій ІЧ області ($50\text{-}600\text{ cm}^{-1}$) (рис. 3.1.1-3.1.4). В ній спостерігаються смуги поглинання, пов'язані з коливаннями зв'язків метал-ліганд, інтенсивність і ширина яких змінюється при комплексоутворенні, а також з коливаннями π -хелатного кільця. Валентні коливання зв'язку $\text{M}-\text{O}$ і деформаційні коливання OMO ($\nu(\text{OMO})$ – коливання системи OMO між різними кільцями і $\delta(\text{OMO})$ – коливання кута OMO всередині хелатного кільця) тісно пов'язані з деформаційними коливаннями π -хелатного кільця (коливання кільця $\nu(\varphi_n)$, внутрішньоплощинні згинання $\delta(\varphi_n)$ і позаплощинні згинання $\Pi(\varphi_n)$), тому смуги в далекій ІЧ області часто мають змішану природу, а також можуть бути розщеплені [174]. Смуги коливань $\nu(\text{MO})$ чутливі до зміни металу навіть вище 400 cm^{-1} . Положення смуг коливань Ln-N , згідно [180, 181], відповідає області $420\text{-}470\text{ cm}^{-1}$ і залежить від радіуса лантаноїда. Через їх накладання на смуги коливань $\nu(\text{Ln}-$

О), віднесення смуг коливань Ln–N є ускладненим [174]. У спектрах усіх 2,2'-дипіридил-вмісних комплексів присутні смуги коливання при 166 і 403...416 cm^{-1} , які проявляються і у спектрі самого 2,2'-дипіридилу при 165 і 400 cm^{-1} (рис. 3.1.1, г). Натомість, у спектрах катіонних комплексів смуги поглинання аніону BPh_4^- не спостерігаються.

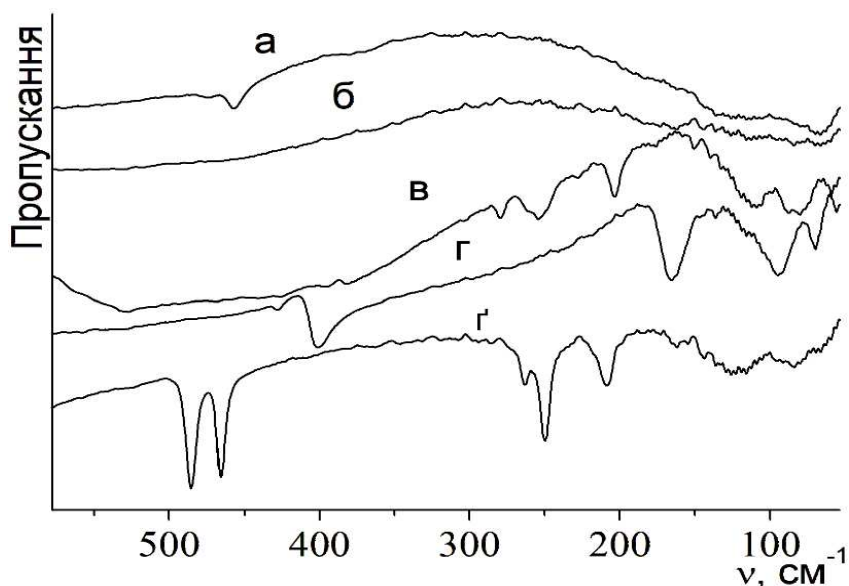


Рисунок 3.1.1. Спектри NMe_4Cl (а) NEt_4Cl (б), PPh_4Br (в), 2,2'-дипіридилу (г), NaBPh_4 (г) в далекій ІЧ області.

На рис. 3.1.2 (а-г) наведено порівняння ІЧ спектрів у дальній області для NaL^1 та комплексів складу $\text{NMe}_4[\text{Ln}(\text{L}^1)_4]$, $\text{NEt}_4[\text{Ln}(\text{L}^1)_4]$, $\text{PPh}_4[\text{Ln}(\text{L}^1)_4]$, $[\text{Ln}(\text{L}^1)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$. Змішані коливання, в яких присутній внесок від $\nu(\text{M}-\text{O})$, були віднесені до смуг при 297-308, 333-339, 365-370, 381-388, 533-550 cm^{-1} . Деформаційні коливання $\gamma(\text{OMO})$ і $\delta(\text{OMO})$ знаходяться при близько 120-147, 198-202, 281-293 cm^{-1} . Деформаційні коливання π -хелатного кільця присутні в смугах 297-308, 333-339, 365-370, 381-388, 452-461, 492-499, 533-550 cm^{-1} . Торсійне коливання $\tau(\text{OPo}_2)$ присутнє в смугах при 145-166 і 239-244 cm^{-1} , а $\delta(\text{OPo})$ – при 196-202 cm^{-1} . Для комплексу $\text{PPh}_4[\text{Ln}(\text{L}^1)_4]$ є додаткова смуга при 535 cm^{-1} , обумовлена поглинанням катіону, що підтверджується виглядом спектра PPh_4Br на рис. 3.1.2, в.

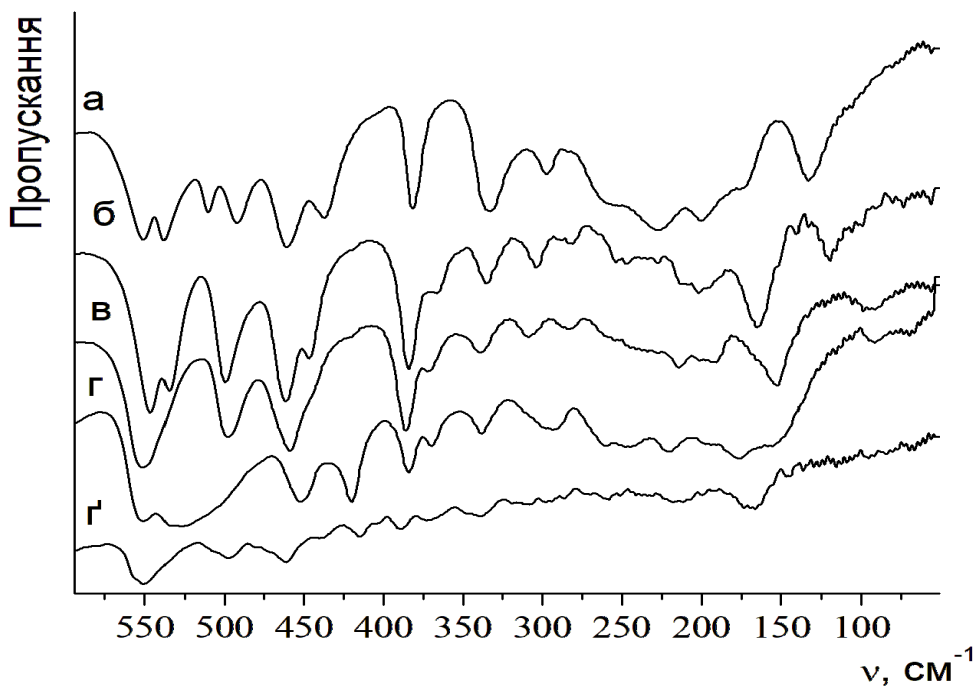


Рисунок 3.1.2. Спектри NaL^1 (а) та комплексів лантанодів $\text{NMe}_4[\text{La}(\text{L}^1)_4]$ (б), $\text{NEt}_4[\text{Dy}(\text{L}^1)_4]$ (в), $\text{PPh}_4[\text{Dy}(\text{L}^1)_4]$ (г), $[\text{Tb}(\text{L}^1)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ (г) в далекій ІЧ області.

Рис. 3.1.3 демонструє інфрачервоні спектри при $50\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ для натрієвої солі NaL^2 (а) та комплексів $[\text{Ln}(\text{L}^2)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ (б), $[\text{Ln}(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)(\text{bpy})]$ (в). До коливань із внеском від $\nu(\text{M-O})$ було віднесено смуги в діапазоні $313\text{-}365$, $386\text{-}390$, $540\text{-}550\text{ cm}^{-1}$. Смуги коливань із складовою деформаційних $\gamma(\text{OMO})$ і $\delta(\text{OMO})$ знаходяться в областях близько $120\text{-}145$, $205\text{-}211$, $283\text{-}285\text{ cm}^{-1}$. Деформаційні коливання π -хелатного кільця наявні в смугах при $313\text{-}365$, $386\text{-}390$ (не проявлена для NaL^2), $453\text{-}456$, 500 , $540\text{-}550\text{ cm}^{-1}$. Смуги, утворені за участю коливань $\tau(\text{OPO}_2)$ і $\delta(\text{OPO})$, мають положення $145\text{-}166$, $205\text{-}211$ і 241 cm^{-1} . Порівняно зі спектрами комплексів на основі HL^1 (рис. 3.1.2, б-г), у спектрах комплексів з лігандом HL^2 (рис. 3.1.3 б, в) наявні деякі додаткові смуги поглинання: при 185 cm^{-1} для $[\text{Ln}(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)(\text{bpy})]$ і при 415 , $479\text{-}486$, $517\text{-}523\text{ cm}^{-1}$ для обох комплексів на основі HL^2 . Для комплексу $[\text{Ln}(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)(\text{bpy})]$ більша кількість смуг спостерігається тому, що наявні додаткові Ln-O та O-Ln-O коливання за участю атомів оксигену нітрат-аніону.

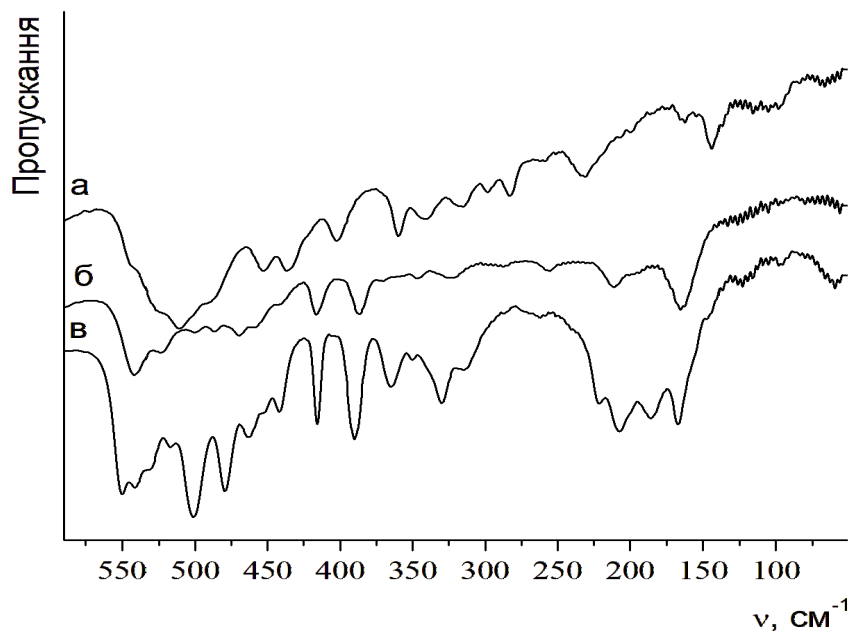


Рисунок 3.1.3. Спектри NaL^2 (а) та комплексів лантаноїдів $[\text{Nd}(\text{L}^2)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ (б), $[\text{Gd}(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)(\text{bpy})]$ (в) в далекій ІЧ області.

Спектри в дальній ІЧ області натрієвої солі NaL^3 та комплексу $[\text{Ln}(\text{L}^3)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ показано на рис. 3.1.4. У спектрах наявні смуги коливань із внеском $\nu(\text{M}-\text{O})$ при 307-311, 326, 346-350, 375, 544-559 cm^{-1} . Смуги деформаційних коливань $\gamma(\text{OMO})$ і $\delta(\text{OMO})$ мають положення близько 120-145, 186-190 і 281 cm^{-1} . Положення смуг за участю деформаційних коливань π -хелатного кільця: 307-311, 326, 346-350, 375, 544-559 cm^{-1} . Деформаційні коливання $\tau(\text{OPO}_2)$ і $\delta(\text{OPO})$ беруть участь в утворенні смуг при 150-165, 186-190 і 243-245 cm^{-1} .

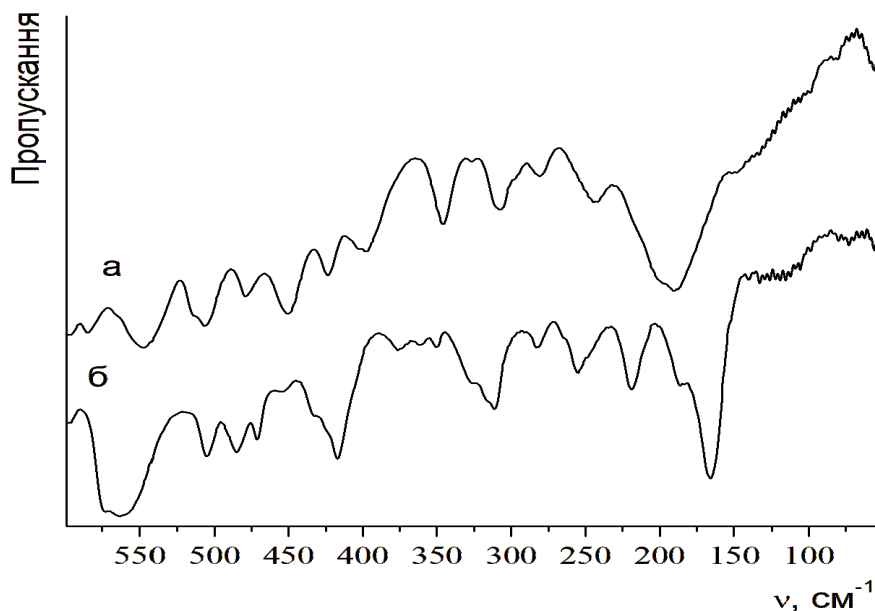


Рисунок 3.1.4. Спектри NaL^3 (а) та комплексу $[\text{Eu}(\text{L}^3)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ (б) в далекій ІЧ області.

Спектри протонного магнітного резонансу (ПМР) комплексів діамагнітних РЗЕ – Y, La і Lu в розчині DMSO-d_6 було порівняно зі спектрами відповідних лігандів та їх натрієвих солей (табл. 3.1.2-3.1.4) для ідентифікації складу комплексних сполук. У спектрах ПМР комплексів співвідношення інтегральних інтенсивностей сигналів відповідає їх цільовому хімічному складу.

Як при депротонуванні лігандів, так і при утворенні комплексів, спостерігається зсув дублету метоксигруп диметил-N-трихлорацетиламідфосфату HL^1 і диметил(фенілсульфоніл)амідфосфату HL^3 у сильне поле відносно ПМР спектрів HL^1 та HL^3 , відповідно. Аналогічні зсуви сигналів бензольного кільця спостерігаються у ПМР спектрах комплексних сполук з лігандом HL^3 (табл. 3.1.4). Сигнали етильних груп у спектрах комплексів на основі біс- N,N,N',N' тетраетил-N''-(трихлорацетил)фосфортриаміду HL^2 зсунуті у бік сильного поля відносно відповідних сигналів у спектрі ліганду (табл. 3.1.3). Відсутність у спектрах ПМР комплексів сигналу

протона амідної групи свідчить про координацію ліганду саме в депротонованій формі, що узгоджується з результатами дослідження методом ІЧ-спектроскопії.

Сpektри ПМР комплексів $\text{PPh}_4[\text{Y}(\text{L}^1)_4]$, $\text{PPh}_4[\text{La}(\text{L}^1)_4]$ і $[\text{La}(\text{L}^2)_3\text{vру}]$ відповідають опублікованим раніше [163, 38].

Таблиця 3.1.2. Хімічні зсуви в спектрах ^1H ЯМР диметил-*N*-трихлорацетиламідфосфату HL^1 , його натрієвої солі та комплексів на його основі (м.ч.).

| Сполука | $[\text{L}^1]^-$ | | Позасферний іон або 2,2'-дипіридил |
|---|-------------------------|------------------------|--|
| | $\delta(\text{NH})$ | $\delta(\text{OCH}_3)$ | |
| HL^1 | 9.28 (д (ушир.), 1H) | 4, 3.9 (д, 6H) | - |
| NaL^1 | - | 3.5 (д (ушир.), 6H) | - |
| $\text{NMe}_4[\text{Y}(\text{L}^1)_4]$ | - | 3.54, 3.51 (д, 24H) | 3.07 (с, 12H, NMe_4^+) |
| $\text{NMe}_4[\text{La}(\text{L}^1)_4]$ | - | 3.61, 3.59 (д, 24H) | 3.11 (с, 12H, NMe_4^+) |
| $\text{NMe}_4[\text{Lu}(\text{L}^1)_4]$ | - | 3.53, 3.56 (д, 24H) | 3.08 (с, 12H, NMe_4^+) |
| $\text{NEt}_4[\text{Y}(\text{L}^1)_4]$ | - | 3.56, 3.53 (д, 24H) | 3.21, 3.19, 3.18, 3.16 (к, 8H, NEt_4^+); 1.15, 1.14, 1.12 (т, 12H, NEt_4^+) |
| $\text{NEt}_4[\text{La}(\text{L}^1)_4]$ | - | 3.62, 3.59 (д, 24H) | 3.21, 3.19, 3.17, 3.15 (к, 8H, NEt_4^+); 1.15, 1.14, 1.12 (т, 12H, NEt_4^+) |
| $\text{NEt}_4[\text{Lu}(\text{L}^1)_4]$ | - | 3.53, 3.55 (д, 24H) | 3.22, 3.20, 3.18, 3.17 (к, 8H, NEt_4^+); 1.16, 1.15, 1.13 (т, 12H, NEt_4^+) |
| $\text{PPh}_4[\text{Lu}(\text{L}^1)_4]$ | - | 3.57, 3.55 (д, 24H) | 7.99, 7.97, 7.95 (т, 4H $_{\gamma}$, PPh_4^+), 7.8 (м, 8H, PPh_4^+), 7.74 (м, 8H, PPh_4^+) |

| Сполука | [L ¹] ⁻ | | Позасферний іон або 2,2'-дипіридил |
|--|--------------------------------|------------------------|---|
| | δ(NH) | δ(OCH ₃) | |
| [Y(L ¹) ₂ (bpy) ₂]BPh ₄ | - | 3.61, 3.59 (д, 12H) | 8.7 (м, 4H _α , bpy), 8.4, 8.39 (д, 4H _δ , bpy), 7.96 (м, 4H _β , bpy), 7.47 (м, 4H _γ , bpy); 7.18 (д (ушир.)), 8H _α , BPh ₄ ⁻), 6.93 (т, 8H _β , BPh ₄ ⁻), 6.79 (т, 4H _γ , BPh ₄ ⁻). |
| [La(L ¹) ₂ (bpy) ₂]BPh ₄ | - | 3.58, 3.55 (д, 12H) | 8.7 (м, 4H _α , bpy), 8.38, 8.36 (д, 4H _δ , bpy), 7.93 (м, 4H _β , bpy), 7.43 (м, 4H _γ , bpy); 7.15 (д (ушир.)), 8H _α , BPh ₄ ⁻), 6.89 (т, 8H _β , BPh ₄ ⁻), 6.77 (т, 4H _γ , BPh ₄ ⁻). |
| [Lu(L ¹) ₂ (bpy) ₂]BPh ₄ | - | 3.62, 3.6 (д, 12H) | 8.7 (м, 4H _α , bpy), 8.4 (м, 4H _δ , bpy), 7.96 (м, 4H _β , bpy), 7.46 (м, 4H _γ , bpy); 7.18 (д (ушир.)), 8H _α , BPh ₄ ⁻), 6.92 (т, 8H _β , BPh ₄ ⁻), 6.79 (т, 4H _γ , BPh ₄ ⁻). |

Таблиця 3.1.3. Хімічні зсуви в спектрах ¹H ЯМР біс- N,N,N',N' тетраетил-N''-(трихлорацетил)фосфортриаміду HL², його натрієвої солі та комплексів на його основі (м.ч.).

| Сполука | [L ²] ⁻ | | | 2,2'-дипіридил або тетрафенілборат-аніон |
|------------------|--------------------------------|-----------------|---------------------|--|
| | δ(NH) | δ(CH) | δ(CH ₃) | |
| HL ² | 7.36 (д (ушир.), 1H) | 3.02 (м, 8H) | 1.03 (м, 12H) | - |
| NaL ² | - | 2.95 (м, 8H) | 1.0 (м, 12H) | - |

| Сполука | [L ²] ⁻ | | | 2,2'-дипіридил або тетрафенілборат-аніон |
|--|--------------------------------|--------------------------|---------------------------------|--|
| | δ(NH) | δ(CH) | δ(CH ₃) | |
| [Y(L ²) ₂ (bpy) ₂]BPh ₄ | | 3.05, 2.93 (д, 8H) | 1.04, 1.02, 1.01 (т, 24H) | 8.68, 8.67 (д, 4H _α , bpy), 8.39, 8.37 (д, 4H _δ , bpy), 7.96, 7.94, 7.92 (т, 2H _β , bpy), 7.46, 7.44, 7.43 (т, 2H _γ , bpy); 7.16 (д (ушир.), 8H _α , BPh ₄ ⁻), 6.92, 6.91, 6.89 (т, 8H _β , BPh ₄ ⁻), 6.79, 6.77, 6.76 (т, 4H _γ , BPh ₄ ⁻) |
| [Y(L ²) ₂ (NO ₃)(bpy)] | - | 2.93 (м, 16H) | 0.9 (м, 24H) | 8.66 (д (ушир.), 2H _α), 8.37, 8.35 (д, 2H _δ), 7.94, 7.92, 7.9 (т, 2H _β), 7.44, 7.43, 7.41 (т, 2H _γ) |
| [La(L ²)(NO ₃) ₂ (bpy) ₂] | - | 2.94 (м, 8H) | 1.02 (м, 12H) | 8.67, 8.66 (д, 4H _α), 8.38, 8.36 (д, 4H _δ), 7.92 (м, 4H _β), 7.43 (м, 4H _γ) |
| [Lu(L ²) ₂ (NO ₃)(bpy)] | - | 2.99 (м, 16H) | 1.02 (м, 24H) | 8.68 (д (ушир.), 2H _α), 8.39, 8.37 (д, 2H _δ), 7.94 (т, 2H _β), 7.45 (т, 2H _γ) |

Таблиця 3.1.4. Хімічні зсуви в спектрах ¹H ЯМР диметил(фенілсульфоніл)амідофосфату HL³, його натрієвої солі та комплексів на його основі (м.ч.).

| Сполука | [L ³] ⁻ | | | 2,2'-дипіридил або тетрафенілборат-аніон |
|-----------------|--------------------------------|--|----------------------------|--|
| | δ(NH) | δ(CH) | δ(OCH ₃) | |
| HL ³ | Ушир. | 7.91 (м, 2H _α), 7.65 (м, 1H _γ), 7.58 (м, 2H _β) | 3.57 (д (ушир.), 6H) | - |

| Сполука | [L ³] ⁻ | | | 2,2'-дипіридил тетрафенілборат-аніон | або |
|--|--------------------------------|---|-----------------------------|---|-----|
| | δ(NH) | δ(CH) | δ(OCH ₃) | | |
| NaL ³ | - | 7.77 (м, 2H _α), 7.38 (м, 2H _β +1H _γ) | 3.34, 3.37 (д, 6H) | - | |
| [Y(L ³) ₂ (bpy) ₂]BPh ₄ | - | 7.79 (м, 4H _α), 7.43 (м, 2H _β +1H _γ) | 3.45, 3.42 (д, 12H) | 8.67 (д (ушир.), 4H _α , bpy), 8.38, 8.36 (д, 4H _δ , bpy), 7.94, 7.92, 7.90 (т, 4H _β , bpy), 7.43 (м, 4H _γ , bpy); 7.16 (д (ушир.), 8H _α , BPh ₄ ⁻), 6.91 (т, 8H _β , BPh ₄ ⁻), 6.77 (т, 4H _γ , BPh ₄ ⁻) | |
| [La(L ³) ₂ (bpy) ₂]BPh ₄ | - | 7.81 (м, 4H _α), 7.43 (м, 2H _β +1H _γ) | 3.43, 3.41 (д, 12H) | 8.67 (д (ушир.), 4H _α , bpy), 8.39, 8.37 (д, 4H _δ , bpy), 7.92 (м, 4H _β , bpy), 7.43 (м, 4H _γ , bpy); 7.16 (д (ушир.), 8H _α , BPh ₄ ⁻), 6.92, 6.9, 6.88 (т, 8H _β , BPh ₄ ⁻), 6.79, 6.77, 6.76 (т, 4H _γ , BPh ₄ ⁻) | |
| [Lu(L ³) ₂ (bpy) ₂]BPh ₄ | - | 7.77 (м, 4H _α), 7.42 (м, 2H _β +1H _γ) | 3.48 (д (ушир.), 12H) | 8.66 (д (ушир.), 4H _α , bpy), 8.37, 8.35 (д, 4H _δ , bpy), 7.93, 7.92, 7.9 (т, 4H _β , bpy), 7.43 (м, 4H _γ , bpy); 7.17 (д (ушир.), 8H _α , BPh ₄ ⁻), 6.92, 6.90, 6.89 (т, 8H _β , BPh ₄ ⁻), 6.78, 6.77, 6.75 (т, 4H _γ , BPh ₄ ⁻). | |

3.2. Рентгеноструктурні дослідження синтезованих комплексів на основі КАФ і САФ лігандів

Монокристали комплексів, придатні для дослідження методом рентгеноструктурного аналізу, були отримані при повільному випаровуванні розчинів комплексних сполук у ацетоні або суміші розчинників ацетону та ізопропанолу. В додатку 2 подані кристалографічні дані для комплексів, досліджених методом РСТА. Аналіз координаційної геометрії йонів лантаноїдів у комплексах на основі карбадил- і сульфоніламідодифосфатів, зроблений за допомогою програмного забезпечення SHAPE 2.1 [182], показано в додатку 3. Значення довжин деяких зв'язків приведені в додатку 4. Перелік водневих зв'язків представлений в додатку 5. Ізоструктурність комплексів у межах рядів перевірялась за допомогою аналізу рентгенограм їх порошків (додаток 6).

3.2.1. Будова тетракіс-комплексів $NMe_4[Ln(L^1)_4]$

Монокристали тетракіс-комплексів $NMe_4[Ln(L^1)_4]$ ($Ln = La, Eu, Dy$) на основі диметил-N-трихлорацетиламідодифосфату, придатні для дослідження методом РСТА, було отримано з розчинів комплексів у суміші розчинників ацетону та ізопропанолу при повільному їх випаровуванні. Комплекси лантану і європію є ізоструктурними та кристалізуються в моноклінній сингонії (просторова група $P2_1/n$) (додаток 2) з двома молекулами в елементарній комірці. Комплекс диспрозію, на відміну від решти описаних в даній роботі структур тетракіс-комплексів, має триклінну сингонію і просторову групу $P\bar{1}$. Сполуки мають йонну будову. Аніон складається з комплексної часточки $[Ln(L^1)_4]^-$, катіоном є тетраметиламоній (NMe_4^+). Катіони і аніони в комплексах лантану і європію мають симетрію C_2 , з атомами лантаноїду і нітрогену тетраметиламонієвого катіона, розташованими на осі другого порядку. Координаційні поліедри йонів лантаноїдів вираховували за допомогою програмного забезпечення SHAPE 2.1. Комплексам відповідає трикутний додекаедр (D_{2d}) (додаток 3). Будову комплексів лантану і диспрозію та форми

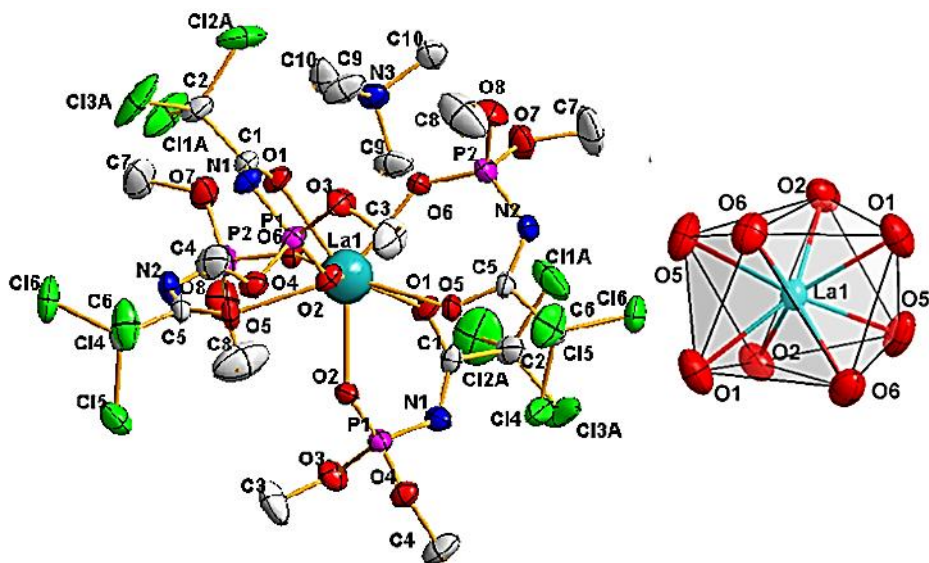


Рисунок 3.2.1.1. Будова комплексу $\text{NMe}_4[\text{La}(\text{L}^1)_4]$ та поліедр центрального іону (атоми гідрогену не показані).

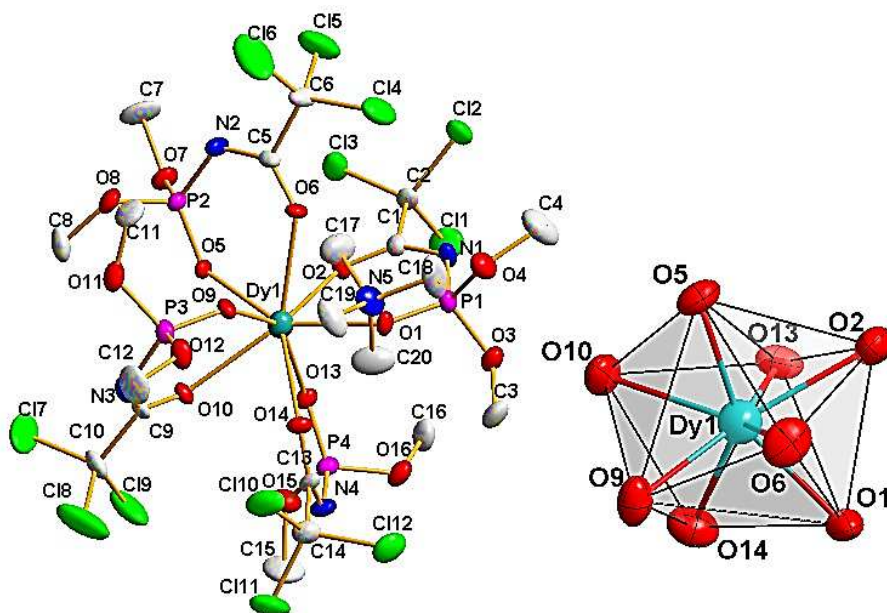


Рисунок 3.2.1.2. Будова комплексу $\text{NMe}_4[\text{Dy}(\text{L}^1)_4]$ та поліедр центрального іону (атоми гідрогену не показані).

координаційних поліедрів центральних йонів зображено на рис. 3.2.1.1, 3.2.1.2. КАФ ліганд координований до іонів лантанодів у бідентатний хелатуючий спосіб через атоми оксигену карбонільної та фосфорильної груп з утворенням шестичленного металоциклу. Даний спосіб координації є характерним для КАФ-лігандів [38].

Значення вибраних довжин зв'язків та кутів наведені у додатку 4. Зв'язки Ln—O у комплексах $\text{NMe}_4[\text{Ln}(\text{L}^1)_4]$ нееквівалентні, Ln—O(P) коротші за Ln—O(C). Це характерно для комплексів лантаноїдів на основі КАФ-лігандів і пояснюється більшою спорідненістю фосфорильної групи до металів порівняно з карбонільною групою [149]. Середня довжина зв'язку La—O становить 2.494 Å, Eu—O – 2.404 Å, Dy—O – 2.368 Å. Різниця відстаней Ln—O в ряду La – Eu – Dy обумовлена нееквівалентними радіусами лантаноїдів. Середні значення довжин зв'язків Ln—O(P) і Ln—O(C) складають, відповідно: 2.439 і 2.550 Å для лантану; 2.333 і 2.476 Å для європію; 2.289 і 2.446 Å для диспрозію.

Внаслідок депротонування та координації лігандів посилюється π -кон'югація у їх хелатному фрагменті та змінюються довжини зв'язків. Середні значення довжин зв'язків P=O та C=O в комплексах $\text{NMe}_4[\text{Ln}(\text{L}^1)_4]$ зростають, а зв'язків P—N та C—N – зменшуються, порівняно з вільним лігандом, що також є типовим для КАФ-лігандів при їх координації у бідентатний хелатуючий спосіб [149]. Довжини зв'язків C—O та P—O мають середні значення 1.233 і 1.476 Å для комплексу лантану, 1.232 і 1.490 Å для комплексу європію, 1.236 і 1.484 Å для комплексу диспрозію. Довжини зв'язків карбонільної та фосфорильної груп у нейтральному ліганді HL^1 коротші і становлять 1.202 (2) і 1.459 (2) Å, відповідно [55]. Зв'язки C—N і P—N комплексу лантану мають середні значення довжин 1.292 і 1.600 Å, відповідно, комплексу європію – 1.312 і 1.598 Å, комплексу диспрозію – 1.300 і 1.603 Å. У вільному ліганді довжина зв'язку C—N більша і становить 1.347 (2) Å, зв'язку P—N – 1.676 (1) Å. Кути O—Ln—O лежать у межах, що є характерними для комплексів лантаноїдів з оксиген-донорними лігандами β -дикетонатного типу: 70.98 (11) - 75.9 (3)° [183, 184]. Відхилення атомів металоциклу від проведеної через них середньоквадратичної площини СКП не перевищують значення 0.1331 Å (атом N1 у $\text{NMe}_4[\text{La}(\text{L}^1)_4]$), 0.0987 Å (атом N2 у $\text{NMe}_4[\text{Eu}(\text{L}^1)_4]$), 0.1525 Å (атом O5 у $\text{NMe}_4[\text{Dy}(\text{L}^1)_4]$), а максимальні відхилення іонів лантаноїдів від площини,

проведеної через решту п'ять атомів шестичленного циклу, знаходяться в діапазоні 0.1063–0.2525 Å.

У кристалічній структурі $\text{NMe}_4[\text{Ln}(\text{L}^1)_4]$ відсутні класичні водневі зв'язки, хоча комплекси пов'язані через численні слабкі міжмолекулярні взаємодії $\text{C—H}\cdots\text{O}$ і $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ (додаток 5). Групи CCl_3 , PO , CO і OCH_3 лігандів беруть участь у взаємодії з атомами гідрогену катіона тетраметиламонію. У кристалічній фазі комплекси $\text{NMe}_4[\text{Eu}(\text{L}^1)_4]$ з'єднані між собою міжмолекулярними взаємодіями $\text{C—H}\cdots\text{Cl}$, $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$, $\text{C—H}\cdots\text{O}$ і утворюють тривимірну сітку молекул. Катіон NMe_4^+ створює контакти $\text{C—H}\cdots\text{O}$ з атомами оксигену всіх чотирьох фосфорильних груп КАФ-ліганду. Відстань $\text{H}\cdots\text{O}$ знаходиться в діапазоні 2.320-2.336 Å. У комплексах La і Eu присутні також зв'язки $\text{C—H}\cdots\text{O}(\text{CH}_3)$ за участі атомів гідрогену катіону і атомів оксигену метоксигруп. У комплексі диспрозію, на відміну від комплексів $\text{La}(\text{III})$ і $\text{Eu}(\text{III})$, катіон NMe_4^+ не утворює зв'язків з метоксигрупами лігандів, але утворює зв'язок з атомом Cl і з атомом оксигену однієї карбонільної групи. Таким чином, катіон NMe_4^+ у комплексах $\text{La}(\text{III})$ і $\text{Eu}(\text{III})$ взаємодіє із чотирма лігандами двох комплексних часточок, а у комплексі $\text{Dy}(\text{III})$ – із шістьма КАФ лігандами двох комплексних часточок. Комплексні аніони пов'язані між собою завдяки зв'язкам $\text{C—H}\cdots\text{Cl}$, $\text{C—H}\cdots\text{O}$, $\text{Cl}\cdots\text{O}$ і $\text{C}\cdots\text{O}$.

3.2.2. Будова тетракіс-комплексів $\text{NEt}_4[\text{Ln}(\text{L}^1)_4]$

Тетракіс-комплекси $\text{NEt}_4[\text{Nd}(\text{L}^1)_4]$, $\text{NEt}_4[\text{Eu}(\text{L}^1)_4]$ і $\text{NEt}_4[\text{Dy}(\text{L}^1)_4]$ ізоструктурні та кристалізуються в моноклінній кристалічній системі, просторовій групі $\text{P}2_1/\text{c}$. У кристалографічних елементарних комірках виявлено чотири комплекси $\text{NEt}_4[\text{Ln}(\text{L}^1)_4]$ (додаток 2). Будова комплексних аніонів у сполуках $\text{NEt}_4[\text{Ln}(\text{L}^1)_4]$ подібна до такої у комплексах з тетраметиламоній катіоном. Проте, комплекси $\text{NEt}_4[\text{Ln}(\text{L}^1)_4]$ не симетричні. Депротоновані КАФ ліганди координуються до іонів лантаноїдів бідентатно-хелатним способом через атоми оксигену фосфорильних і карбонільних груп з утворенням шестичленних металоциклів. Як і в комплексах з тетраметил-аніоном, у сполуках

$\text{NEt}_4[\text{Ln}(\text{L}^1)_4]$ середні відстані $\text{Ln}-\text{O}(\text{P})$ коротші, ніж $\text{Ln}-\text{O}(\text{C})$, що пояснюється більшою спорідненістю фосфорильної групи до йонів лантаноїдів. Порівняно з лігандом, середні довжини зв'язків $\text{P}=\text{O}$ і $\text{C}=\text{O}$ у комплексах більші, а $\text{P}-\text{N}$ і $\text{C}-\text{N}$ – коротші. Середні довжини зв'язків $\text{Ln}-\text{O}$ становлять 2.437 Å у комплексі $\text{NEt}_4[\text{Nd}(\text{L}^1)_4]$, 2.403 Å у $\text{NEt}_4[\text{Eu}(\text{L}^1)_4]$ і 2.368 Å у $\text{NEt}_4[\text{Dy}(\text{L}^1)_4]$ (додаток 4). Середні значення відстаней $\text{Ln}-\text{O}(\text{P})$ і $\text{Ln}-\text{O}(\text{C})$ становлять, відповідно, 2.383 і 2.492 Å для комплексу неодиму, 2.340 і 2.466 Å для комплексу європію та 2.301 і 2.443 Å для комплексу диспрозію. Порівняно з лігандом, середні довжини зв'язків $\text{P}=\text{O}$ і $\text{C}=\text{O}$ у комплексах більші, а $\text{P}-\text{N}$ і $\text{C}-\text{N}$ – коротші. Значення кутів $\text{O}-\text{Ln}-\text{O}$ становлять від 72.60 (3) до 78.23 (5)°. Координаційні поліедри визначені як трикутні додекаедри (D_{2d}) (додаток 3).

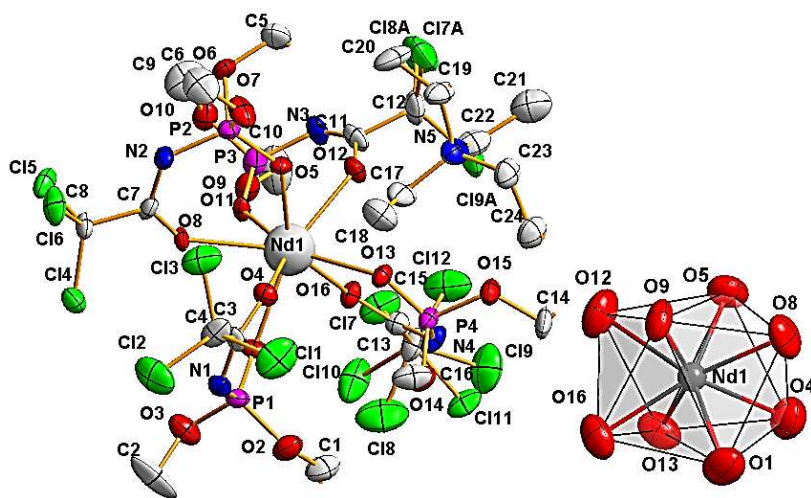


Рисунок 3.2.2.1. Будова комплексу $\text{NEt}_4[\text{Nd}(\text{L}^1)_4]$ та поліедр центрального іону (атоми гідрогену не показані).

Будову комплексів $\text{NEt}_4[\text{Ln}(\text{L}^1)_4]$ та форму координаційних поліедрів центральних йонів на прикладі комплексу неодиму показано на рис. 3.2.2.1. Максимальна величина відхилення атомів хелатного 6-членного металоциклу від СКП для комплексу неодиму становить 0.3227 Å (атом O3), для комплексу європію – 0.2466 Å (O13), для комплексу диспрозію – 0.1920 Å (N31). Найбільші відхилення іонів лантаноїдів від площини,

проведеної через решту атомів шестичленного циклу, лежать в межах 0.3070-0.4942 Å. Конформації металоциклів відповідають формі «крісло».

У кристалічній фазі комплекси $\text{NEt}_4[\text{Ln}(\text{L}^1)_4]$ з'єднані між собою міжмолекулярними взаємодіями $\text{C—H}\cdots\text{Cl}$, $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$, $\text{C—H}\cdots\text{O}$ і $\text{C}\cdots\text{Cl}$. Катіони та аніони в комплексах неодиму і європію поєднані взаємодіями $\text{C—H}\cdots\text{O}$ за участю фосфорильних і метоксигруп лігандів. У випадку КС диспрозію, наявні контакти $\text{H}\cdots\text{Cl}$ і $\text{H}\cdots\text{O}(\text{PO})$, $\text{H}\cdots\text{O}(\text{CH}_3)$, подібно до комплексу з тетраметиламоній-катіоном, а також $\text{C}\cdots\text{Cl}$. На відміну від $\text{NMe}_4[\text{Ln}(\text{L}^1)_4]$, катіон тетраетиламоній у комплексах $\text{NEt}_4[\text{Ln}(\text{L}^1)_4]$ утворює контакти $\text{C—H}\cdots\text{O}$ з атомами кисню фосфорильних груп лише двох КАФ лігандів (додаток 5). На відміну від NMe_4^+ , катіон NEt_4^+ не лежить на одній прямій з іонами лантаноїдів, утворюючи зигзагоподібний ланцюг катіонів і аніонів, що чергуються. В межах ланцюгів, утворених катіоном і аніоном, відстань $\text{Eu}\cdots\text{Eu}$ в $\text{NEt}_4[\text{Eu}(\text{L}^1)_4]$ дещо більша, порівняно з $\text{NMe}_4[\text{Eu}(\text{L}^1)_4]$ – 10.75 та 10.21 Å, відповідно.

3.2.3. Будова тетракіс-комплексів $\text{PPh}_4[\text{Ln}(\text{L}^1)_4]$

Комплекси $\text{PPh}_4[\text{Ln}(\text{L}^1)_4]$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Lu}$) ізоструктурні між собою та кристалізуються в моноклінній кристалічній системі в просторовій групі $\text{P2}_1/\text{c}$ з чотирма молекулами в елементарній комірці (додаток 2). Будова комплексу $\text{PPh}_4[\text{Lu}(\text{L}^1)_4]$ та координаційний поліедр центрального йона показані на рис. 3.2.3.1. Комплекси складаються з аніону $[\text{Ln}(\text{L}^1)_4]^-$ та протиіону PPh_4^+ . Усі чотири ліганди у складі комплексного аніону координуються до іонів лантаноїдів бідентатно-хелатним способом через атоми кисню карбонільних і фосфорильних груп. Подібно до вище описаних тетракіс-комплексів, координаційні поліедри іонів лантаноїдів у сполуках $\text{PPh}_4[\text{Ln}(\text{L}^1)_4]$ визначено як трикутні додекаедри (додаток 3). Середня довжина зв'язків Ln—O у $\text{PPh}_4[\text{Ln}(\text{L}^1)_4]$ становить 2.391 Å для гадолінію, 2.364 Å для диспрозію та 2.312 Å для лютецію (додаток 4). Середні довжини зв'язків $\text{Ln—O}(\text{C})$ (2.443 Å для комплексу гадолінію, 2.418 Å для комплексу диспрозію та 2.374 Å у випадку комплексу лютецію)

в усіх комплексах більші, ніж зв'язки Ln—O(P) (2.341 Å для гадолінію, 2.311 Å для диспрозію та 2.250 Å для лютецію), що пояснюється більш високою спорідненістю фосфорильної групи до іона металу. Комплекс диспрозію з тетраметиламонієвим катіоном має коротші зв'язки Ln—O(P) (2.282 (7)-2.303 (7)) порівняно з Ln—O(C) (2.417 (8)-2.460 (7)). Типово, довжини зв'язків CO та PO у комплексах довші, ніж у нейтральному ліганді (HL¹), а зв'язки CN та PN у – коротші, порівняно з HL¹.

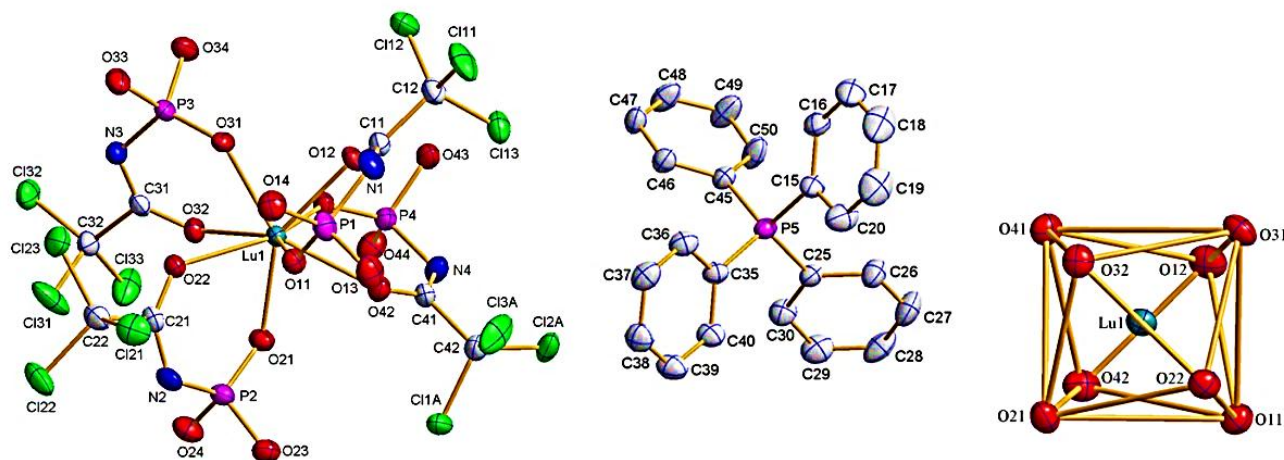


Рисунок 3.2.3.1. Будова комплексу PPh₄[Lu(L¹)₄] та поліедр центрального іону (атоми гідрогену не показані).

У кристалічному стані комплексні аніони в складі PPh₄[Ln(L¹)₄] з'єднуються між собою міжмолекулярними взаємодіями C—H⋯Cl, Cl⋯Cl. В комплексі диспрозію також проявляються зв'язки C—H⋯C, в комплексі лютецію – C⋯Cl. Зв'язки між катіонами і аніонами реалізуються для всіх трьох сполук завдяки контактам C—H⋯Cl, C—H⋯O, C—H⋯N. У комплексі диспрозію в тому числі наявний контакт C—H⋯C за участю атомів гідрогену метильної групи ліганду і спряженої π-системи бензольного кільця катіону. У зв'язках O⋯H—C(Ph) задіяні атом кисню фосфорильної групи одного з КАФ лігандів та атоми кисню OCH₃ груп. Контакт C—H⋯N відсутній у сполуках із амонієвими катіонами, описаними вище. Цей контакт між катіоном PPh₄⁺ і КАФ лігандами комплексної часточки у складі сполук PPh₄[Ln(L¹)₄] впливає на площинність

шестичленних металоциклів. З чотирьох металоциклів у складі кожного комплексу $\text{PPh}_4[\text{Ln}(\text{L}^1)_4]$, два не беруть участь в утворенні контакту $\text{C}-\text{H}\cdots\text{N}$, і є або майже плоскими, або перебувають у конформації «крісло» (максимальні відхилення від СКП становлять 0.0538-0.0717 Å і 0.1766-0.1791 Å, відповідно). Інші два металоцикли, атом нітрогену яких пов'язаний з атомом гідрогену катіона, реалізують конформацію «човник» і є менш площинними (максимальні відхилення від СКП становлять 0.2328-0.3581 Å). Йони Gd1, Dy1, Lu1 в найбільшій мірі відхиляються від площини атомів OCNPO на відстані 0.5378-0.5781 Å. Цей діапазон має вищі значення, ніж для комплексів $\text{NMe}_4[\text{Ln}(\text{L}^1)_4]$ і $\text{NEt}_4[\text{Dy}(\text{L}^1)_4]$. Найбільші величини відхилень атомів металоциклів від СКП складають 0.3581 Å для атома N3 в складі $\text{PPh}_4[\text{Gd}(\text{L}^1)_4]$, 0.3454 Å для атома N2 у $\text{PPh}_4[\text{Dy}(\text{L}^1)_4]$ і 0.3004 Å для атома N3 комплексу $\text{PPh}_4[\text{Lu}(\text{L}^1)_4]$. Величина відхилення перевищує значення для комплексів із катіонами NMe_4^+ і NEt_4^+ .

3.2.4. Будова трис-комплексів $[\text{Ln}(\text{L}^1)_3(\text{bpy})]$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}$)

Комплекси $[\text{Tb}(\text{L}^1)_3(\text{bpy})]$ і $[\text{Dy}(\text{L}^1)_3(\text{bpy})]$ є ізоструктурними між собою та з раніше дослідженим комплексом європію [173], кристалізуються в моноклінній сингонії та належать до просторової групи $\text{C}2/\text{c}$ (додаток 2). Центральні атоми мають координаційне число вісім і оточені шістьма атомами оксигену трьох молекул КАФ-ліганду HL^1 і двома атомами нітрогену 2,2'-дипіридилу (рис. 3.2.4.1.). Довжини зв'язків $\text{Ln}-\text{O}(\text{P})$ коротші за $\text{Ln}-\text{O}(\text{C})$ для всіх трьох координованих КАФ-лігандів (додаток 4). Відстані $\text{Tb}-\text{O}$ у комплексі знаходяться у межах 2.305(3)-2.446(3) Å, причому довжина зв'язку $\text{Tb}-\text{O}1$, рівна 2.446(3) Å, перевищує опубліковані раніше значення для трис-КАФ комплексів тербію [35, 56, 185]. Середнє значення довжин зв'язків $\text{Tb}-\text{O}(\text{P})$ становить 2.309 Å, $\text{Tb}-\text{O}(\text{C})$ – 2.401 Å. Зв'язки $\text{Tb}-\text{O}$, у середньому, складають 2.355 Å. У структурі $[\text{Dy}(\text{L}^1)_3(\text{bpy})]$ довжини зв'язків $\text{Dy}-\text{O}$ лежать у межах 2.262(6)-2.427 (5) Å. Середня довжина $\text{Dy}-\text{O}(\text{P})$ – 2.282 Å, а $\text{Dy}-\text{O}(\text{C})$ – 2.391 Å. Зв'язки $\text{Dy}-\text{O}$ в трис-комплексі (усереднене значення 2.336 Å) коротші, ніж у тетракіс-комплексах диспрозію. Відстані

Tb—N і Dy—N становлять 2.529(6)-2.586(4) Å. Координаційні поліедри для комплексів $[\text{Ln}(\text{L}^1)_3(\text{bpy})]$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}$) мають геометрію трикутного додекаедра (D_{2d}) (рис. 3.2.4.1, додаток 3). У результаті координації КАФ лігандів до йонів тербію та диспрозію, утворюються три шестичленні металоцикли для кожного з комплексів. Відхилення атомів хелатних металоциклів від СКП не перевищує 0.2651 Å (атом O10 у складі $[\text{Tb}(\text{L}^1)_3(\text{bpy})]$) і 0.1730 Å (атом N3 у складі $[\text{Dy}(\text{L}^1)_3(\text{bpy})]$). Атоми Tb1/Dy1 найбільше відхиляються від площини, в якій лежать решта атомів металоциклу, на 0.5304/0.4813 Å. Найбільше відхилення у п'ятичленному металоциклі, утвореному молекулою 2,2'-дипіридилу, становить 0.1536 Å і стосується атома N5 комплексу тербію. Середні значення довжин зв'язків P—O і C—O в комплексах більші, а P—N і C—N – менші, ніж у вільному ліганді HL^1 . Кути між атомами оксигену КАФ лігандів лежать у межах 73.35 (10)-75.28 (10) °, між атомами нітрогену молекул 2,2'-дипіридилу – 62.35 (18) і 62.46 (11) °. У кристалічному стані молекули комплексів зв'язані численними міжмолекулярними контактами: C1...H/H...C1, H...O/O...H і C...C (додаток 5). Молекули дипіридилу беруть участь в утворенні π - π стекинг.

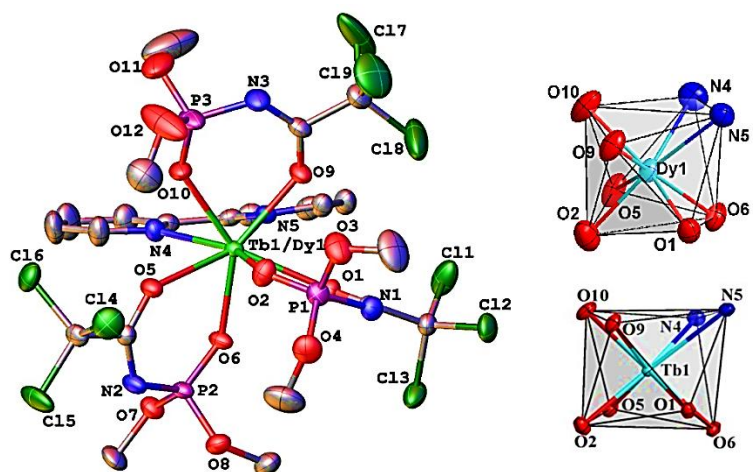


Рисунок 3.2.4.1. Будова комплексів $[\text{Ln}(\text{L}^1)_3(\text{bpy})]$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}$) та поліедри центральних іонів. Атоми гідрогену не показані.

3.2.5. Будова катіонних комплексів $[\text{Ln}(\text{L}^1)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$

Комплекси $[\text{Ln}(\text{L}^1)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}$) мають йонну будову, належать до моноклінної сингонії, просторової групи $P2_1/c$, $Z=4$ (додаток 2). На відміну від усіх вище розглянутих комплексів на основі ліганду $(\text{L}^1)^-$ координаційні поліедри центральних йонів у $[\text{Ln}(\text{L}^1)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ інтерпретовано як квадратні антипризми (D_{4d}) (додаток 3). Будова комплексного катіону та поліедр центрального іону на прикладі комплексу тербію зображені на рис. 3.2.5.1. Відстані $\text{Eu}-\text{O}(\text{P})$ мають середнє значення 2.322 \AA , а $\text{Eu}-\text{O}(\text{C}) - 2.360 \text{ \AA}$ (додаток 4) і є меншими, ніж у випадку комплексів $\text{NMe}_4[\text{Eu}(\text{L}^1)_4]$ і $\text{NEt}_4[\text{Eu}(\text{L}^1)_4]$, а також порівняно з $\text{Eu}(\text{L}^1)_3\text{bpy}$ [173]. Середні значення відстаней $\text{Tb}-\text{O}$ за участю атомів кисню фосфорильних груп становлять 2.307 \AA і 2.356 \AA – за участю карбоксильних. Це дещо менше, ніж у випадку трис-комплексу тербію $[\text{Tb}(\text{L}^1)_3(\text{bpy})]$. У комплексі диспрозію зв'язки $\text{Ln}-\text{O}(\text{P})$ і $\text{Ln}-\text{O}(\text{C})$ у середньому становлять 2.287 і 2.349 \AA і є меншими, ніж у тетракіс-комплексах, але співмірними до зв'язків у $[\text{Dy}(\text{L}^1)_3(\text{bpy})]$.

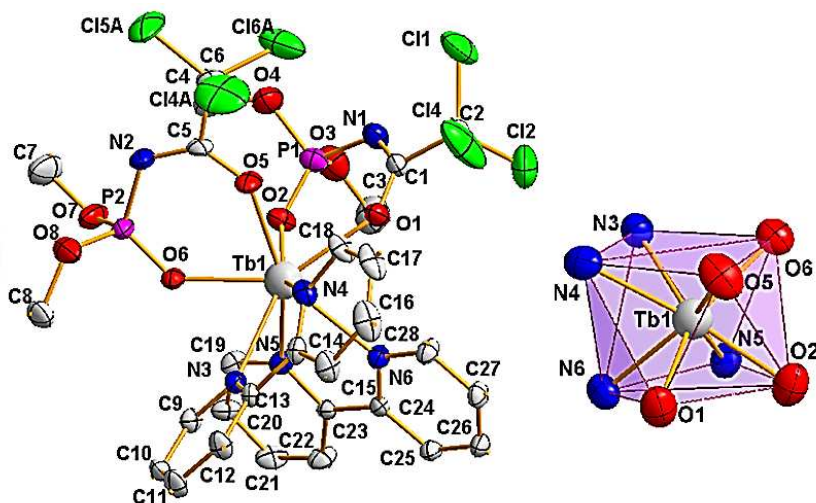


Рисунок 3.2.5.1. Будова комплексного катіону $[\text{Tb}(\text{L}^1)_2(\text{bpy})_2]^+$ та поліедр центрального іону. Атоми гідрогену не показані.

Відстані $\text{Ln}-\text{N}$ нееквівалентні та лежать у межах 2.544 (9)- 2.600 (10) \AA для КС європію, 2.510 (5)- 2.575 (5) \AA у випадку КС тербію, 2.494 (5)- 2.556 (5) \AA у випадку КС диспрозію. Порівняно з $\text{Eu}(\text{L}^1)_3\text{bpy}$ [173] і $[(\text{Tb}/\text{Dy})(\text{L}^1)_3(\text{bpy})]$, дані відстані є коротшими.

Середні довжини зв'язків P—O та C—O становлять відповідно 1.4655 та 1.2575 Å для комплексу європію, 1.47 і 1.249 Å для тербію, 1.4865 і 1.2455 Å для диспрозію, і є більшими, ніж у вільному ліганді. Зв'язки P—N та C—N мають середні довжини 1.593 та 1.302 Å у комплексі європію, 1.607 (7) та 1.299 (9) Å у комплексі тербію, 1.6195 і 1.3005 Å у комплексі диспрозію, відповідно, та є коротшими, ніж у HL¹. Кути O—Ln—O мають величини від 74.4 (3) до 76.22 (15) °, а N—Ln—N – від 63.0 (3) до 64.68 (16) °. Відповідні кути у комплексах [Tb(L¹)₃(bpy)] і [Dy(L¹)₃(bpy)] є меншими. Відхилення атомів шестичленних металоциклів від проведеної через них середньоквадратичної площини не перевищують 0.1871 Å (атом O2 у [Eu(L¹)₂(bpy)₂]VPh₄), 0.1905 Å (атом O2 у [Tb(L¹)₂(bpy)₂]VPh₄) і 0.2364 Å (атом O4 у [Dy(L¹)₂(bpy)₂]VPh₄). Максимальне відхилення іону європію від площин, проведених через решту атомів двох шестичленних металоциклів, становить 0.4185 Å, йону тербію – 0.3941 Å, диспрозію – 0.4438 Å. П'ятичленні металоцикли додаткового ліганду майже пласкі і містять максимальні відхилення 0.1522 Å (атом C24 у [Eu(L¹)₂(bpy)₂]VPh₄), 0.1746 Å (атом C14 у [Tb(L¹)₂(bpy)₂]VPh₄) і 0.1778 Å (атом C13 у [Dy(L¹)₂(bpy)₂]VPh₄). Міжмолекулярні контакти в катіонному комплексі європію представлені взаємодіями: C—H···Cl, C···O, C—H···O; в комплексі тербію і диспрозію: C···O, C—H···O. Взаємодії присутні між замісниками КАФ лігандів, а також молекулами 2,2'-дипіридилу сусідніх комплексних катіонів. Аніон [VPh₄]⁻ поєднується з комплексним катіоном контактами C—H···C (Eu, Tb), а також C···C і H···H (Dy) за участю 2,2'-дипіридилу і метильної групи КАФ ліганду.

3.2.6. Будова катіонного комплексу [Tb(L²)₂(bpy)₂]VPh₄

Будова комплексу та координаційний поліедр центрального іона – квадратна антипризма (D_{4d}) – наведені на рис. 3.2.6.1. Сполука кристалізується в моноклінній P2₁/c просторовій групі (додаток 2), та є ізоструктурною до аналогічного комплексу європію та лантану [48, 186]. Кожна елементарна комірка містить 4 молекули комплексу. У комплексному катіоні знаходиться октакоординований атом тербію в оточенні чотирьох

атомів кисню фосфорильних і карбонільних груп двох бідентатно хелатуючих депротонованих КАФ лігандів і чотирьох атомів нітрогену двох молекул 2,2'-дипіридилу.

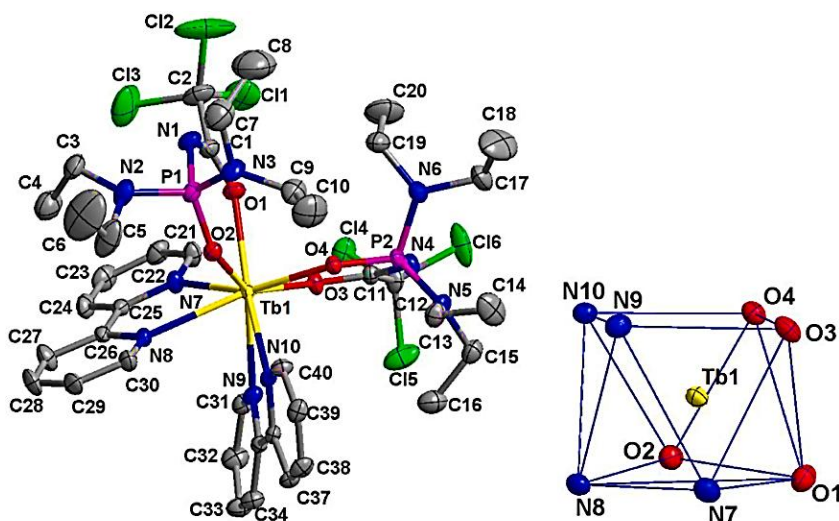


Рисунок 3.2.6.1. Будова комплексного катіону $[\text{Tb}(\text{L}^2)_2(\text{bpy})_2]^+$ та поліедр центрального іону (атоми гідрогену не показані).

Середня довжина зв'язків Tb–O(P) становить 2.296 Å, а зв'язків Tb–O(C) – 2.337 Å та є співмірними з катіонним комплексом тербію $[\text{Tb}(\text{L}^1)_2(\text{bpy})_2]\text{VPh}_4$ (додаток 4). Довжини зв'язків P–N_{amide} у комплексі складають 1.629(6) – 1.634(5) Å, довжини C–N_{amide} – 1.293(7) – 1.296(9) Å і є коротшими, ніж у вільному ліганді HL² [187, 38] (P–N_{lig} = 1.696(2) Å, N–C_{lig} = 1.338(2) Å). Відстані P–O і C–O у комплексі (1.494(4)-1.502(4) Å і 1.235(8)- 1.261(6) Å, відповідно), навпаки, довші, ніж у ліганді (P–O_{lig} = 1.475(1) Å, C–O_{lig} = 1.207(2) Å). Відстані Tb–N нееквівалентні та знаходяться в діапазоні 2.525(4) - 2.612(4) Å. Це дещо більші значення, ніж у випадку аналогічного комплексу тербію на основі ліганду HL¹, описаного вище. Кути O–Tb1–O становлять 75.17 (12) і 75.45 (14) °, а кути N–Tb1–N – 62.88 (15) і 62.97 (13) °, що відповідає діапазонам величин для описаних вище комплексів. Всі чотири хелатні металоцикли є майже планарними. Відхилення атомів металоциклів від СКП не перевищує 0.1033 Å атома N1. Зміщення центрального йона тербію відносно площин, проведених через решту п'ять атомів двох шестичленних КАФ-вмісних хелатних кілець, становлять 0.1555 і 0.1805 Å.

Максимальний зсув у п'ятичленних металоциклах, утворених 2,2'-дипіридиллом, складає 0.0731 Å. У кристалічній ґратці комплексу катіони та аніони пов'язані слабкими міжмолекулярними водневими зв'язками C–H \cdots π між молекулами 2,2'-дипіридилу та фенільними замісниками BPh $_4^-$ (C28_{bipy}–H28 \cdots C60(π)' (x, 1/2-y, 1/2+z) H \cdots C 2.85 Å, C–H \cdots C 161°). Також, катіони зв'язані міжмолекулярними водневими зв'язками C–H \cdots Cl між атомами гідрогену етильних груп і атомами хлору замісників CCl $_3$ (додаток 5). На відміну від аніонних тетракіс-комплексів, у катіонних комплексах атоми координаційного оточення лантаноїду не задіяні в утворенні міжмолекулярних контактів.

3.2.7. Будова комплексів [Ln(L 2) $_2$ (NO $_3$)(bpy)]

Досліджена кристалічна будова молекулярних різнолігандних комплексів складу [Ln(L 2) $_2$ (NO $_3$)(bpy)], де Ln = Eu, Tb. Сполуки є ізоструктурними та кристалізуються у триклінній кристалічній системі та просторовій групі P $\bar{1}$ з двома молекулами комплексів в елементарній комірниці. Всі ліганди у складі комплексів координовані до іонів лантаноїдів у бідентатний спосіб, забезпечуючи КЧ 8 центрального атома. Координаційні поліедри в обох структурах є проміжними між квадратною антипризмою D $_{4d}$, двошарковою трикутною призмою C $_{2v}$ та трикутним додекаедром D $_{2d}$. Коефіцієнти збіжності для комплексу європію становлять 2.061, 2.476, 2.536, відповідно, і являють собою мінімальні серед усіх можливих значень для тринадцяти багатогранників; аналогічні значення для комплексу тербію становлять 1.801, 2.527 і 2.104, відповідно. Як видно з цих даних, найменше значення відповідає квадратній антипризмі D $_{4d}$ (додаток 3). Будова комплексу [Tb(L 2) $_2$ (NO $_3$)(bpy)] та поліедр центрального іона наведені на рис.

3.2.7.1. Депротоновані карбациламідфосфатні ліганди координуються до іонів лантаноїдів бідентатно-хелатним способом через атоми оксигену фосфорильних і карбонільних груп, утворюючи шестичленні металоцикли. Молекули 2,2'-дипіридилу формують з йонами лантаноїдів планарні пятичленні металоцикли.

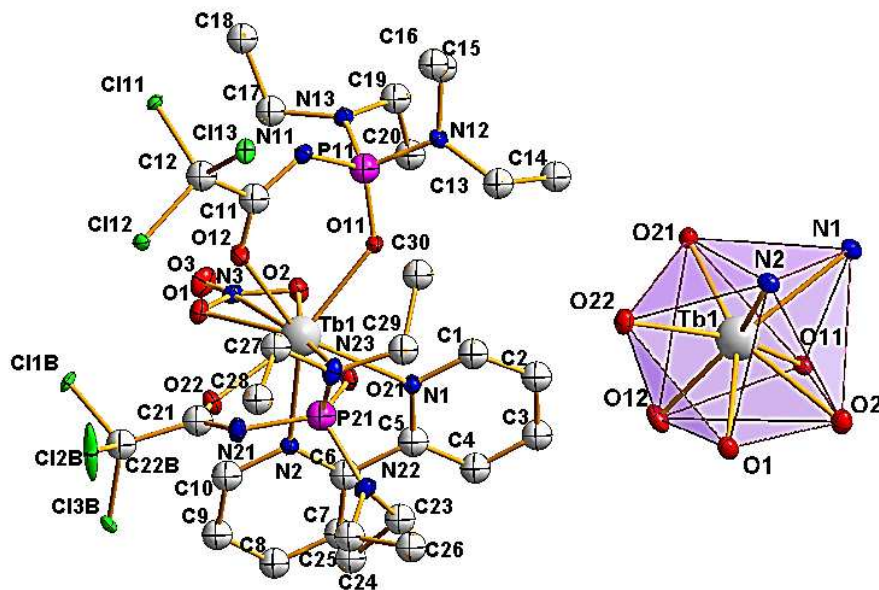


Рисунок 3.2.7.1. Будова комплексу $[\text{Tb}(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)(\text{bpy})]$ та поліедр центрального іона. Атоми гідрогену не показані.

Середні значення довжин зв'язків $\text{Ln}-\text{O}(\text{P})$ менші за $\text{Ln}-\text{O}(\text{C})$, а саме: середня довжина $\text{Eu}-\text{O}(\text{P})$ становить 2.289 Å, $\text{Eu}-\text{O}(\text{C})$ 2.335 Å, $\text{Tb}-\text{O}(\text{P})$ 2.2647 Å, $\text{Tb}-\text{O}(\text{C})$ 2.3199 Å (додаток 4). Відстані $\text{Eu}-\text{O}(\text{P})$ в $[\text{Eu}(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)(\text{bpy})]$ на 0.069-0.074 Å коротші, а відстані $\text{Eu}-\text{O}(\text{C})$ на 0.016-0.047 Å коротші, ніж відповідні зв'язки в трис-комплексах Європію з різними бідентатно-координованими КАФ лігандами амідного типу [44, 38], що можна пояснити меншим стеричним відштовхуванням у біс-КАФ комплексах. У комплексі $[\text{Eu}(\text{L}^2)_2(\text{bpy})_2]\text{VPh}_4$ [48] довжина зв'язків $\text{Eu}-\text{O}$ між лантаноїдом і КАФ-лігандом більша (2.307 (2) – 2.361 (3) Å), ніж у $[\text{Eu}(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)(\text{bpy})]$, через більш об'ємні ліганди у першому комплексі. Деякі групи PO та CO у структурах $[\text{Ln}(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)(\text{bpy})]$ беруть участь в утворенні внутрішньомолекулярних зв'язків (додаток 5), проте закономірне збільшення чи зменшення відстані $\text{Ln}-\text{O}(\text{L}^2)$ не спостерігається. Відстані $\text{Eu}-\text{O}(\text{C})$ в $[\text{Eu}(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)(\text{bpy})]$ також коротші, ніж у описаних комплексах Європію на основі біс- β -дикетонатів [188, 189, 190]. Величини довжин зв'язків $\text{Tb}-\text{O}(\text{L}^2)$ у $[\text{Tb}(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)(\text{bpy})]$, що в середньому становлять 2.361 Å, коротші, ніж відповідні зв'язки $\text{Tb}-\text{O}$ у вже відомому трис-комплексі тербію з бідентатно-координованим КАФ лігандом

амідного типу $[\text{Tb}(\text{CAPH})_3(\text{Phen})]$ (2.288-2.407 Å) [56] та ніж у описаних вище $[\text{Tb}(\text{L}^1/\text{L}^2)_2(\text{bpy})_2]\text{VPh}_4$. Відстані $\text{Tb}-\text{O}(\text{C})$ у $[\text{Tb}(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)(\text{bpy})]$ менші, ніж у біс-комплексі тербію на основі β -дикетонату [191]. Проте це може бути пов'язано з низькою температурою рентгеноструктурних досліджень кристалу $[\text{Tb}(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)(\text{bpy})]$ (додаток 2). Отримана структурна інформація показує, що названі біс-КАФ комплекси загалом демонструють меншу довжину зв'язку $\text{Ln}-\text{O}_{\text{lig}}$ порівняно з комплексами трис- і біс-КАФ і біс-дикетонатами, таким чином демонструючи вищу ковалентність у цих зв'язках. Зв'язки $\text{P}-\text{O}$ та $\text{C}-\text{O}$ у комплексах довші за відповідні зв'язки у вільному ліганді HL^2 , тоді як зв'язки $\text{P}-\text{N}$ і $\text{C}-\text{N}$ – коротші, внаслідок депротонування ліганду. В отриманих комплексах довжини зв'язків $\text{Ln}-\text{N}$ нееквівалентні і узгоджуються з даними для комплексів із 2,2'-дипіридиллом [192, 193, 194, 195]. Зв'язки $\text{Eu}-\text{O}(\text{NO}_3^-)$ не рівні між собою. Величини кутів $\text{O}-\text{Ln}-\text{O}$, утворені КАФ лігандами, знаходяться в діапазоні від 74.66 (14) до 77.50 (3) °. Це більше, ніж для комплексу $[\text{Tb}(\text{L}^2)_2(\text{bpy})_2]\text{VPh}_4$. Атоми кисню нітрат-аніону утворюють з йонами $\text{Eu}(\text{III})$ і $\text{Tb}(\text{III})$ кути 50.16 (13) і 51.27 (3) °. Кути між атомами нітрогену молекул 2,2'-дипіридилу і йонами $\text{Eu}(\text{III})$ і $\text{Tb}(\text{III})$ складають 62.04 (14) і 62.92 (3) °, відповідно, і є ідентичними до кутів у комплексах $[\text{Ln}(\text{L}^1)_3(\text{bpy})]$ і $[\text{Tb}(\text{L}^2)_2(\text{bpy})_2]\text{VPh}_4$. Відхилення атомів металоциклів, утворених КАФ лігандами, від СКП не перевищує 0.2317 Å для атома O21 комплексу європію і 0.2412 Å для атома O11 комплексу тербію. Зміщення йона європію відносно площин, проведених через решту п'ять атомів двох шестичленних КАФ-вмісних металоциклів, складають 0.2383-0.3623 Å, а йона тербію – 0.2064-0.4115 Å. П'ятичленні хелатні металоцикли є майже планарними – максимальне відхилення становить 0.0170 Å для КС європію і 0.0119 Å для КС тербію. У комплексах існує кілька внутрішньомолекулярних водневих зв'язків за участю атомів кисню карбонільних і фосфорильних груп КАФ-лігандів і атомів гідрогену 2,2'-дипіридилу. У комплексі європію також існують внутрішньомолекулярні контакти в межах одного КАФ-ліганду, зокрема між атомами гідрогену груп CH_2 і акцепторними атомами N23 і O21. Всі атоми кисню нітрат-аніону і кілька атомів хлору

КАФ-лігандів беруть участь в утворенні міжмолекулярних водневих зв'язків. Геометричні параметри водневих зв'язків і коротких контактів у кристалах $[\text{Ln}(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)(\text{bpy})]$ представлені в додатку 5.

3.2.8. Будова комплексу $[\text{La}(\text{L}^2)(\text{NO}_3)_2(\text{bpy})_2]$

Комплекс $[\text{La}(\text{L}^2)(\text{NO}_3)_2(\text{bpy})_2]$ кристалізується в триклінній сингонії з чотирма молекулами в елементарній комірниці (додаток 2). У кристалі комплексу присутні дві кристалографічно незалежні молекули. Кожен з лігандів у складі комплексу координується до іонів лантану в бідентатний спосіб. Координаційне число лантану дорівнює десяти. Координаційні поліедри іонів лантану в обох молекулах інтерпретовані як проміжні між сфенокороною та бішапковою квадратною антипризмою (додаток 3). Будову однієї з двох незалежних молекул комплексу та координаційні поліедри обох центральних іонів лантану показано на рис. 3.2.8.1.

Зв'язки La—O нееквівалентні: серед них найкоротшими є зв'язки лантану з атомами кисню фосфорильних груп $\text{La—O}(\text{P})$, що в середньому становлять 2.429 Å; зв'язки $\text{La—O}(\text{C})$ (2.477 Å) дещо довші, а зв'язки La—O за участю атомів кисню нітрат-аніонів – найдовші (2.645 Å) (додаток 4) та співмірні зі зв'язками $\text{La—O}(\text{NO}_3)$ в комплексі $[\text{La}(\text{NO}_3)_3(\text{bpy})_2]$ [196]. Зв'язки La—N з молекулами α, α' -дипіридилу довші за зв'язки La—O , співвимірні зі зв'язками $\text{La—N}(\text{bpy})$ у комплексі $[\text{La}(\text{L}^2)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ [186] та дещо довші, ніж у комплексі $[\text{La}(\text{NO}_3)_3(\text{bpy})_2]$. Довжини зв'язків P—O (1.496 (10) Å) та C—O (1.281 (16) Å) у складі хелатуючого фрагменту ліганду в комплексі $[\text{La}(\text{L}^2)(\text{NO}_3)_2(\text{bpy})_2]$ є довшими, ніж у ліганді HL^2 . Зв'язки P—N і C—N у комплексі (1.611(13) і 1.272(19) Å), навпаки, коротші, ніж у ліганді. Кути між атомами кисню ліганду $(\text{L}^2)^-$ і лантаном становлять 70.1 (3) ° і 71.2 (4) °; між атомами кисню нітратних груп і лантаном – 48.0(3)-49.9(4) °; між атомами нітрогену 2,2'-дипіридилу і лантаном – 57.7 (4)-60.4 (4) °. Усі перелічені кути є меншими, ніж у описаних вище комплексах. Хелатні металоцикли є близькими до планарних. Найбільше значення відхилення від

СКП КАФ-вмісних кілець становить 0.2399 Å (атом N1), а максимальне відхилення іону лантану від площин, проведених через решту атомів цих кілець, становить 0.4451 Å. Відхилення атомів від площини 2,2'-дипіридилу не перевищує 0.1167 Å. У складі $[\text{La}(\text{L}^2)(\text{NO}_3)_2(\text{bpy})_2]$ наявні міжмолекулярні взаємодії за участю атомів $\text{H}\cdots\text{H}$, $\text{H}\cdots\text{O}$, $\text{H}\cdots\text{Cl}$, $\text{Cl}\cdots\text{C}$ і $\text{C}\cdots\text{C}$.

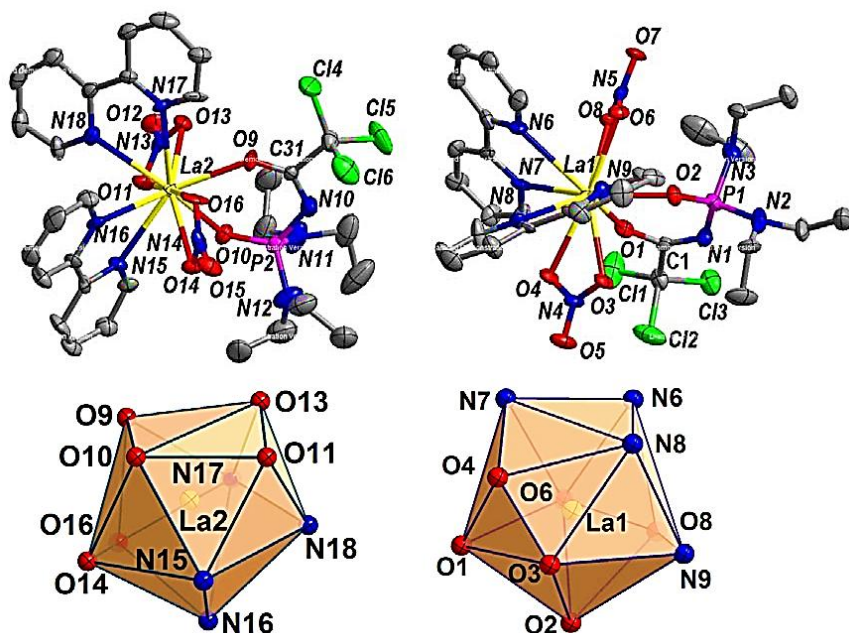


Рисунок 3.2.8.1. Дві кристалографічно незалежні молекули комплексу $[\text{La}(\text{L}^2)(\text{NO}_3)_2(\text{bpy})_2]$ та координаційні поліедри центральних атомів. Атоми гідрогену не показані.

3.2.9. Будова комплексу $[\text{La}(\text{L}^2)_3(\text{bpy})]$

Комплекс $[\text{La}(\text{L}^2)_3(\text{bpy})]$ кристалізується в моноклінній сингонії з чотирма молекулами в елементарній комірці та не є ізоструктурим з відомим з літератури комплексом $[\text{Eu}(\text{L}^2)_3(\text{bpy})]$ [38]. Іон лантану у комплексі $[\text{La}(\text{L}^2)_3(\text{bpy})]$ є восьмикоординуваним завдяки бідентатній координації трьох КАФ-лігандів і одного 2,2'-дипіридилу (рис. 3.2.9.1). Координаційний поліедр іону лантану віднесено за допомогою програми Shape 2.1 як проміжний між квадратною антипризмою та

трикутним додекаедром (додаток 3). Поліедр європію в згаданому вище комплексі $[\text{Eu}(\text{L}^2)_3(\text{bpy})]$ було інтерпретовано авторами як викривлений додекаедр, а розрахунок за допомогою програми Shape 2.1 дав результат квадратна антипризма D_{4d} (додаток 7). Зв'язки $\text{La}-\text{O}(\text{P})$, що в середньому становлять 2.443 \AA , у комплексі коротші за зв'язки $\text{La}-\text{O}(\text{C})$, середнє значення яких 2.511 \AA (додаток 4). Зв'язки $\text{La}-\text{N}$ (у середньому 2.736 \AA) з молекулою 2,2'-дипіридилу співвимірні з такими у сполучі $[\text{La}(\text{L}^2)(\text{NO}_3)_2(\text{bpy})_2]$, згаданій вище. Також подібними є довжини зв'язків хелатуючих фрагментів КАФ ліганду. А саме, середня відстань $\text{P}-\text{O}$ у складі $[\text{La}(\text{L}^2)_3\text{bpy}]$ становить 1.498 \AA , а $\text{C}-\text{O} - 1.248 \text{ \AA}$. Середні довжини $\text{P}-\text{N}$ і $\text{C}-\text{N}$ складають 1.628 і 1.290 \AA , відповідно. Значення кутів $\text{O}-\text{La}-\text{O}$ і $\text{N}-\text{La}-\text{N}$ становлять 70.69 (11)- 71.85 (12) $^\circ$ і 58.10 (14) $^\circ$, відповідно. Вони є співмірними до кутів у комплексі $[\text{La}(\text{L}^2)(\text{NO}_3)_2(\text{bpy})_2]$ і меншими, ніж у решти описаних сполук.

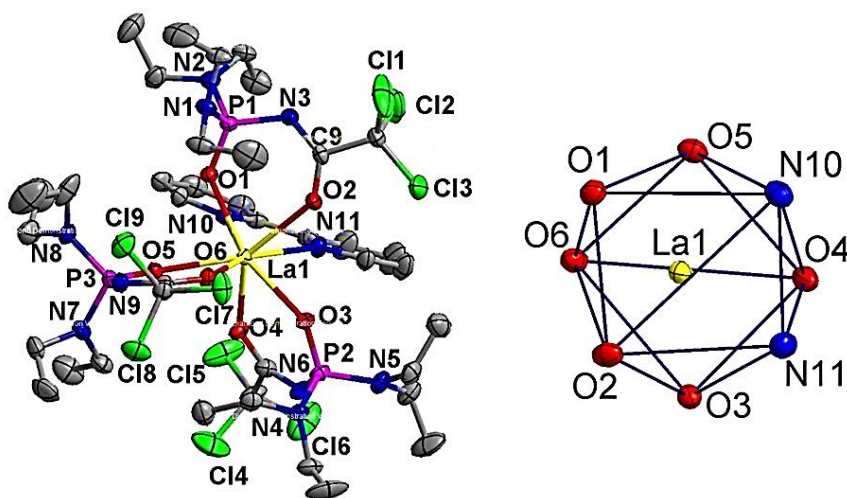


Рисунок 3.2.9.1. Будова комплексу $[\text{La}(\text{L}^2)_3(\text{bpy})]$ та поліедр центрального іону.

Атоми гідрогену не показані.

Відхилення атома $\text{O}2$ від СКП шестичленного металоциклу становить 0.2510 \AA і є найбільшим для даного комплексу. Зміщення йона лантану від площин, проведених через решту п'ять атомів трьох шестичленних КАФ-вмісних металоциклів, складають 0.0704 - 0.5224 \AA . П'ятичленний 2,2'-дипіридил-вмісний металоцикл є майже плоским –

максимальне відхилення становить 0.1369 Å для С36. У комплексі $[\text{La}(\text{L}^2)_3(\text{bipy})]$ присутні лише міжмолекулярні взаємодії: $\text{H}\cdots\text{H}$, $\text{C}\cdots\text{Cl}$ та $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$.

3.2.10. Будова комплексів $[\text{Ln}(\text{L}^3)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$

Рентгеноструктурний аналіз катіонних змішанолігандних комплексів $[\text{Ln}(\text{L}^3)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Dy}$) показав, що САФ ліганд координований до іонів європію та диспрозію у бідентатний хелатуючий спосіб через атоми оксигену сульфонільної та фосфорильної груп з формуванням шестичленного металоциклу. Середні значення довжин зв'язків $\text{Ln}-\text{O}$ за участю атомів оксигену фосфорильних груп складають 2.318 Å для комплексу європію і 2.279 Å для комплексу диспрозію. Довжини зв'язків $\text{Ln}-\text{O}$ за участю атомів оксигену сульфонільних груп становлять в середньому 2.401 і 2.369 Å для європію і диспрозію, відповідно. Зв'язки $\text{Ln}-\text{O}(\text{S})$ є довшими, ніж $\text{Ln}-\text{O}(\text{P})$, що пояснюється більшою спорідненістю фосфорильної групи до йонів лантаноїдів порівняно з сульфонільною. Це характерно для раніше досліджених комплексів лантаноїдів з САФ лігандами [73, 197, 198, 199]. Для відомих з літератури тетракіс-САФ комплексів як європію, так і диспрозію середні довжини зв'язків $\text{Ln}-\text{O}(\text{P})$ і $\text{Ln}-\text{O}(\text{S})$ є більшими [71, 73, 131, 199]. Причиною може бути більше взаємне відштовхування чотирьох об'ємних САФ лігандів.

У порівнянні з вільним лігандом, де значення довжин зв'язків $\text{P}=\text{O}$ та $\text{S}=\text{O}$ складають 1.456 (1) і 1.418 (2)-1.428 (1) Å [200], в комплексах їх відповідні середні значення зростають і становлять 1.496 і 1.480 Å для комплексу європію та 1.496 і 1.476 Å для комплексу диспрозію. А середня довжина зв'язків $\text{P}-\text{N}$ та $\text{S}-\text{N}$ у комплексах зменшується і відповідає 1.556 і 1.545 Å для комплексу європію та 1.551 і 1.550 Å для комплексу диспрозію, тоді як у ліганді відстані $\text{P}-\text{N}$ та $\text{S}-\text{N}$ дорівнюють 1.662 (2) і 1.642 (2) Å, відповідно. Значення вибраних довжин зв'язків та кутів наведені у додатку 4. Будову комплексного катіону $[\text{Ln}(\text{L}^3)_2(\text{bpy})_2]^+$ та координаційний поліедр центрального іону на прикладі комплексу європію наведено на рис. 3.2.10.1. Форму координаційного

поліедра центральних атомів європію та диспрозію було встановлено як проміжну між квадратною антипризмою та трикутним додекаедром (додаток 3). Для тетракіс-САФ комплексів характерними поліедрами є трикутний додекаедр, викривлений додекаедр, викривлений октаедр, двощапкова тригональна призма, викривлена квадратна антипризма, для трис-САФ – викривлена квадратна антипризма [52, 71, 73, 197, 198, 201,].

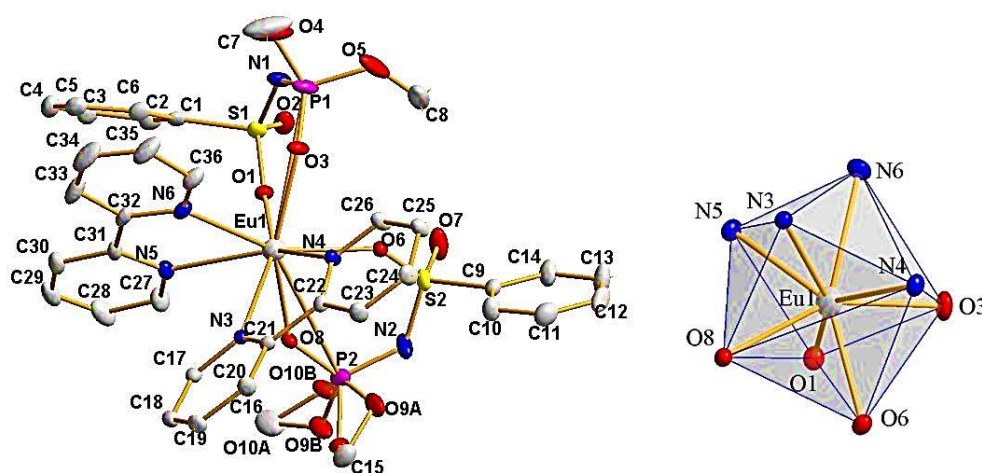


Рисунок 3.2.10.1. Будова комплексного катіону $[\text{Eu}(\text{L}^3)_2(\text{bpy})_2]^+$ та координаційний поліедр центрального іону. Атоми гідрогену не показані.

Атоми оксигену САФ лігандів утворюють з центральними йонами лантаноїдів кути $73.68(11) - 74.36(15)^\circ$, а атоми нітрогену молекул 2,2'-дипіридилу – $62.96(12) - 63.91(16)^\circ$. Ці діапазони кутів аналогічні до деяких з описаних в цій роботі КАФ- і 2,2'-дипіридил-вмісних комплексів європію і диспрозію. У САФ-вмісному тетракіс-комплексах європію з робіт [73, 199] кути між атомами оксигену САФ лігандів і йоном лантаноїда лежать у межах від $72.76(5)$ до $76.30(16)^\circ$, а в комплексі диспрозію з роботи [71] діапазон кутів $\text{O}-\text{Dy}-\text{O}$ становить $72.6(2) - 76.8(2)^\circ$. Через атоми двох хелатних шестичленних металоциклів проведено середньоквадратичні площини (СКП). Максимальні відхилення від них атомів металоциклів становлять 0.1966 \AA у випадку атома O1 комплексу європію і 0.2026 \AA для O6 комплексу диспрозію. Відхилення іону

європію від площин, проведених через решту атомів шестичленних циклів, становлять 0.0284 і 0.2010 Å, а йону диспрозію – 0.0241 і 0.1327 Å. Дві молекули 2,2'-дипіридилу доповнюють координаційну сферу лантаноїдів, утворюючи планарні п'ятичленні металоцикли. Відхилення атомів від площин 5-членних металоциклів не більші за 0.0483 Å у випадку [Eu(L³)₂(bpy)₂]BPh₄ і 0.0457 Å у випадку [Dy(L³)₂(bpy)₂]BPh₄. У комплексах наявні кілька типів контактів, що з'єднують катіон і аніон: C-H(bipy)⋯C(BPh₄), C(bipy)⋯C(BPh₄), C-H(BPh₄)⋯C(bipy), C(OMe)⋯H(BPh₄), C-H(OMe)⋯H(BPh₄), C-H(OMe)⋯C(BPh₄), H(Ph-L³)⋯C(BPh₄). Зв'язки між комплексними катіонами включають C-H(bipy)⋯O(S), MeO⋯C(bipy), MeO⋯H(bipy), H(OMe)⋯H(OMe), C(Ph-L³)⋯C(Ph-L³). Внутрішньомолекулярні контакти відсутні.

3.3. Електронні спектри поглинання та дифузного відбиття

Електронна спектроскопія є цінним інструментом для характеристики комплексів лантаноїдів, які, на відміну від перехідних металів, часто демонструють чітко визначені електронні переходи через наявність ізольованих від оточення f-f електронів всередині іонів лантаноїдів. Кожен іон лантаноїду має свої характерні смуги поглинання, що можуть надати інформацію про координаційне середовище навколо іона лантаноїду. Зміни сили поля ліганду або координаційного числа можуть призвести до зміщення смуг поглинання або зміни їх інтенсивності [202]. Аналізуючи ці спектральні характеристики, дослідники можуть вивести дані про геометрію та симетрію координаційного оточення комплексів забарвлених іонів лантаноїдів. До числа лантаноїдів, що частіше вивчаються за допомогою електронної спектроскопії, входять Pr³⁺, Nd³⁺, Ho³⁺ та Er³⁺ завдяки високій інтенсивності смуг поглинання у їх спектрах [203]. Смуги поглинання неодиму(III) у видимій та інфрачервоній областях виникають за рахунок переходів із основного рівня ⁴I_{9/2}. Для цих смуг у спектрах комплексів неодиму спостерігається батохромний зсув порівняно зі спектром акваіону – нефелаксетичний зсув НАЗ, ΔФ. Він зазвичай приймається як доказ вищого ступеня ковалентності у комплексах, ніж у солях металів

у водних розчинах, і дає змогу якісно оцінити ковалентність зв'язку метал-ліганд при переході від аква- або вільного йону до координованого йону у складі комплексу [21, 204, 205, 206]. За мультиплетністю сигналу $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ при довжині хвилі близько 430 нм у його верхній ділянці робиться висновок про кількість оптичних центрів, а отже, і про індивідуальність речовини, адже за відсутності магнітного поля він вироджений і на його розщеплення не впливають поля симетрії. З метою вивчення стехіометрії та одержання констант стійкості комплексів [207] використовують область «надчутливих переходів» у спектрах неодиму з переходами $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}, ^2G_{7/2}$ при 550-620 нм, в яких $\Delta J = 2$, адже їх інтенсивність суттєво зростає при комплексоутворенні [22, 208]. Аналіз розподілу цих інтенсивностей, а також положення даних смуг у спектрі застосовується для встановлення координаційного числа центрального атома у комплексах, в тому числі з лантаноїдами і КАФ/САФ лігандами [46, 209, 210, 211].

В даній роботі вивчали електронні спектри комплексів РЗЕ в областях 220-400 і 420-900 нм. Смуги поглинання у наведених нижче спектрах комплексів неодиму були віднесені згідно публікацій [202, 203, 212]. Відомо, що природа розчинника впливає на інтенсивність і зсуви смуг поглинання [202, 213], тому для розрахунків параметрів Сінха використовували спектри дифузного відбиття досліджуваних комплексів неодиму. Аналіз УФ області електронних спектрів дає інформацію про поглинання органічних лігандів.

Рис. 3.3.1. демонструє спектри поглинання дуже розведених ($\sim 10^{-6}$ М) розчинів комплексів $NMe_4[Nd(L^1)_4]$ (1), $NEt_4[Nd(L^1)_4]$ (2) і $PPh_4[Nd(L^1)_4]$ (3) у ацетонітрилі (зліва) і спектри відбиття кристалічних комплексів $NMe_4[Tb(L^1)_4]$ (1), $NEt_4[Tb(L^1)_4]$ (2) і $PPh_4[Tb(L^1)_4]$ (3) (справа) в УФ діапазоні при 298 К. На спектрах поглинання спостерігається інтенсивна смуга з максимумом при 224 нм, яка пов'язана з поглинанням ліганду. У спектрах відбиття присутня широка смуга поглинання в області 220-320 нм, яка була віднесена до переходів $\pi-\pi^*$ і $n-\pi^*$ карбонільної та фосфорильної груп диметил-N-трихлорацетиламідфосфату. У спектрах комплексу $PPh_4[Tb(L^1)_4]$ також є додаткова

смуга в діапазоні 250-280 нм, яка обумовлена електронними переходами π - π^* в катіоні $[\text{PPh}_4]^+$.

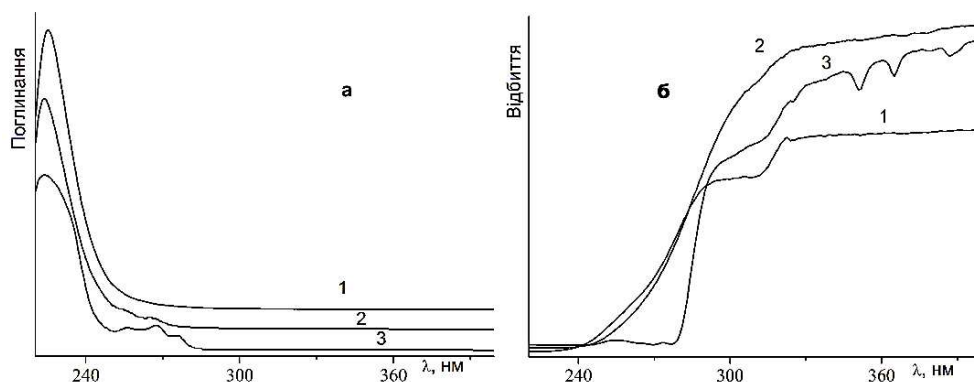


Рисунок 3.3.1. Спектри поглинання (а) ацетонітрильних розчинів комплексів $\text{NMe}_4[\text{Nd}(\text{L}^1)_4]$ (1), $\text{NEt}_4[\text{Nd}(\text{L}^1)_4]$ (2) і $\text{PPh}_4[\text{Nd}(\text{L}^1)_4]$ (3) і відбиття (б) кристалічних комплексів $\text{NMe}_4[\text{Tb}(\text{L}^1)_4]$ (1), $\text{NEt}_4[\text{Tb}(\text{L}^1)_4]$ (2) і $\text{PPh}_4[\text{Tb}(\text{L}^1)_4]$ (3) в УФ діапазоні при 298 К.

На рис. 3.3.2. представлено спектри поглинання при 298 К комплексів $\text{NMe}_4[\text{Nd}(\text{L}^1)_4]$ у 10^{-2} М розчині в CH_3CN (1, а) і у вигляді таблетки (1, б), а також $\text{NEt}_4[\text{Nd}(\text{L}^1)_4]$ (2) і $\text{PPh}_4[\text{Nd}(\text{L}^1)_4]$ (3) у вигляді 10^{-2} М розчинів в CH_3CN в області 420-900 нм. Діапазон розділений на окремі ділянки з причини різниці в інтенсивностях смуг переходів. В області переходу $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$ при довжині хвилі 428.9-429.7 нм спостерігається синглетний сигнал. Верхній рівень цього переходу вироджений у випадку відсутності магнітного поля. Він не розщеплюється в полях будь-якої симетрії, а тому кількість смуг в області даного переходу вказує на кількість координаційних центрів поглинання. У спектрі поглинання кристалічного комплексу $\text{NMe}_4[\text{Nd}(\text{L}^1)_4]$ (крива 1б) смуга переходу $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$ зміщена в область довших довжин хвиль на 0.6 нм порівняно зі спектром розчину. Смуги в області більших довжин хвиль в діапазоні 432-436 нм віднесено до електронних переходів із заселених при кімнатній температурі підрівнів терму $^4\text{I}_{9/2}$ [89, 212]. Для кристалічного зразка $\text{NMe}_4[\text{Nd}(\text{L}^1)_4]$ інтенсивність цих смуг є співмірною інтенсивності переходу $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$, на відміну від спектрів розчинів комплексів, для яких інтенсивність даних смуг є меншою. На ділянці від 455 до 596 нм

розташовані смуги поглинання, що відповідають переходам на рівні: ${}^2K_{15/2}$ – спостерігаються для $\text{NEt}_4[\text{Nd}(\text{L}^1)_4]$ і $\text{PPh}_4[\text{Nd}(\text{L}^1)_4]$; ${}^4G_{11/2}$, ${}^2D_{3/2}$, ${}^2G_{9/2}$ – не розрізняються для розчину $\text{NMe}_4[\text{Nd}(\text{L}^1)_4]$; ${}^4G_{9/2}$; ${}^2K_{13/2}$ – видні лише для таблетки $\text{NMe}_4[\text{Nd}(\text{L}^1)_4]$; ${}^4G_{5/2}$, ${}^4G_{7/2}$. Кількість компонент у ділянці надчутливого переходу ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$, ${}^2G_{7/2}$ для розчину і для таблетки $\text{NMe}_4[\text{Nd}(\text{L}^1)_4]$ при 550-620 нм [65] дорівнює семи, отже, зміни координаційного числа неодиму в розчині не відбувається. Вигляд спектрів розчинів всіх трьох комплексів у цій ділянці є подібним. За формою та співвідношенням інтенсивностей сигналів даного переходу зроблено висновок про реалізацію характерного для неодиму координаційного числа вісім [37, 42], що узгоджується з

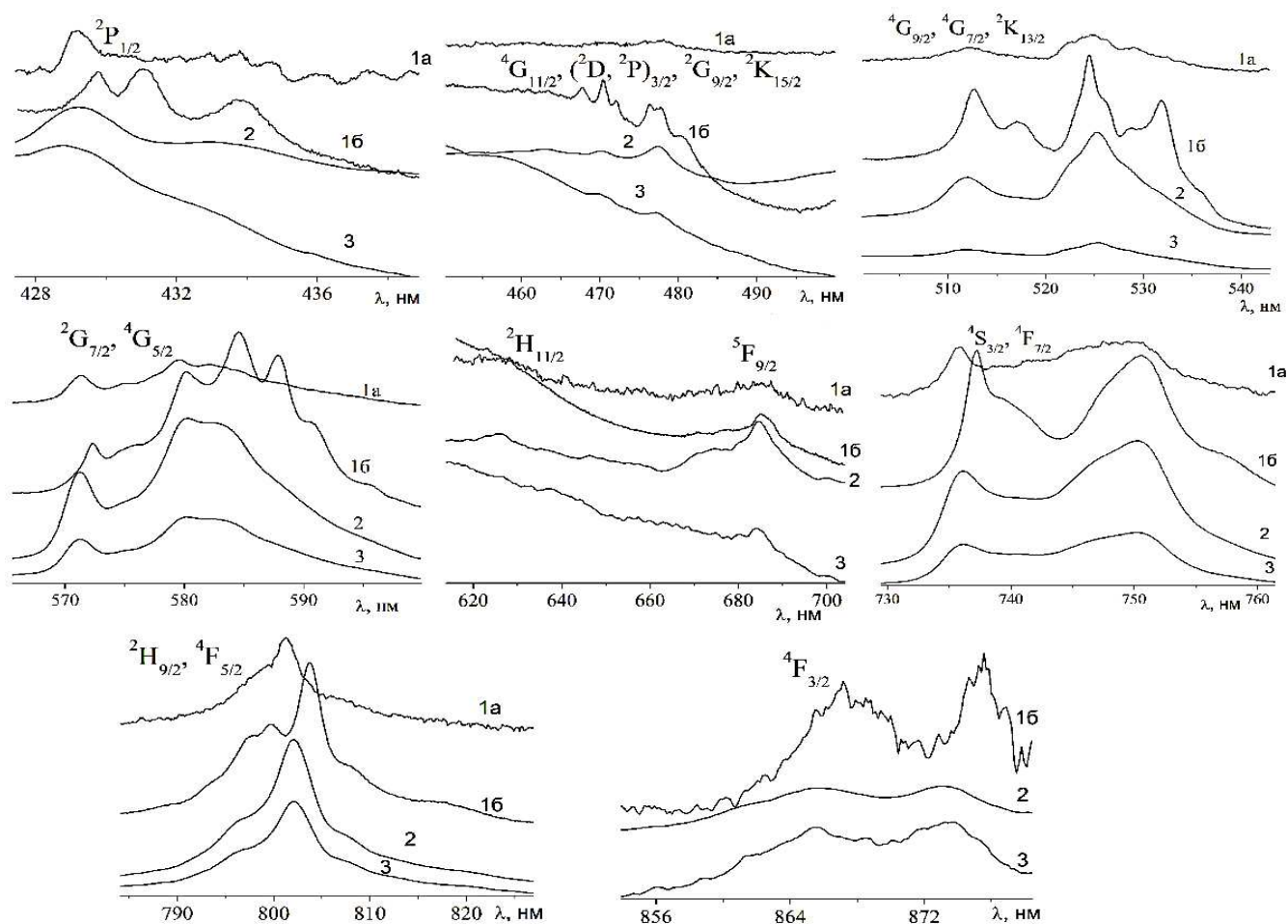


Рисунок 3.3.2. Спектри поглинання комплексів $\text{NMe}_4[\text{Nd}(\text{L}^1)_4]$ (1а, б), $\text{NEt}_4[\text{Nd}(\text{L}^1)_4]$ (2) і $\text{PPh}_4[\text{Nd}(\text{L}^1)_4]$ (3) у розчині CH_3CN (1а, 2, 3) і у вигляді таблетки (1б) при 298 К.

результатами рентеноструктурного аналізу. На решті діапазону реєстрації спектрів спостерігаються смуги поглинання: $^2H_{11/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4F_{7/2}$, $^4S_{3/2}$, $^2H_{9/2}$ (крім спектру розчину $NMe_4[Nd(L^1)_4]$), $^4F_{5/2}$, $^4F_{3/2}$. Положення смуг зазначені в додатку 7. Більшість смуг у спектрі поглинання таблетки $NMe_4[Nd(L^1)_4]$ зміщені відносно смуг у спектрі поглинання розчину на 1-2 нм.

Сpektри дифузного відбиття кристалічних комплексів $NMe_4[Nd(L^1)_4]$, $NEt_4[Nd(L^1)_4]$ та $PPh_4[Nd(L^1)_4]$ приведено на рис. 3.3.3. Перехід $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ при 429.8-430.0 нм для комплексів є синглетом, що свідчить про наявність одного оптичного центру у складі кожного зразка. Електронні переходи з найближчих до основного заселених підрівнів при кімнатній температурі зумовлюють наявність досить інтенсивних смуг при довших довжинах хвиль (432-436 нм). Дані переходи обумовлюють також присутність додаткових досить інтенсивних смуг в інших ділянках спектрів дифузного відбиття комплексів, внаслідок чого спостерігається відмінність спектрів комплексів у розчині та кристалічному стані.

Сpektри дифузного відбиття комплексів неодиму з амонієвими катіонами подібні між собою, тоді як спектр $PPh_4[Nd(L^1)_4]$ відрізняється від них положенням та кількістю смуг на різних ділянках спектру. Спектр відбиття $NMe_4[Nd(L^1)_4]$ сходиться зі спектром поглинання таблетки цього комплексу, але смуги в спектрі відбиття гірше розділені. Більшість смуг у спектрах відбиття тетракіс-комплексів зміщені в довгохвильову область відносно смуг у спектрах поглинання на близько 1 нм. Віднесення смуг у спектрах дифузного відбиття показано в додатку 7.

Сpektри поглинання дуже розбавлених ($\sim 10^{-6}$) М розчинів комплексів $[Nd(L^1)_3(bpy)]$, $[Nd(L^2)_2(NO_3)(bpy)]$ і $[Nd(L^2)_3(bpy)]$ в ацетонітрилі в області 220-400 нм зображено на рис. 3.3.4. (а) (криві 1, 2 і 3, відповідно). Вигляд спектру поглинання трис-комплексу $[Nd(L^1)_3(bpy)]$ є ідентичним до спектру поглинання етанольного розчину комплексу $EuL^1_3bpy(1/2bpy)$ [214] і SmL^1_3bpy [215].

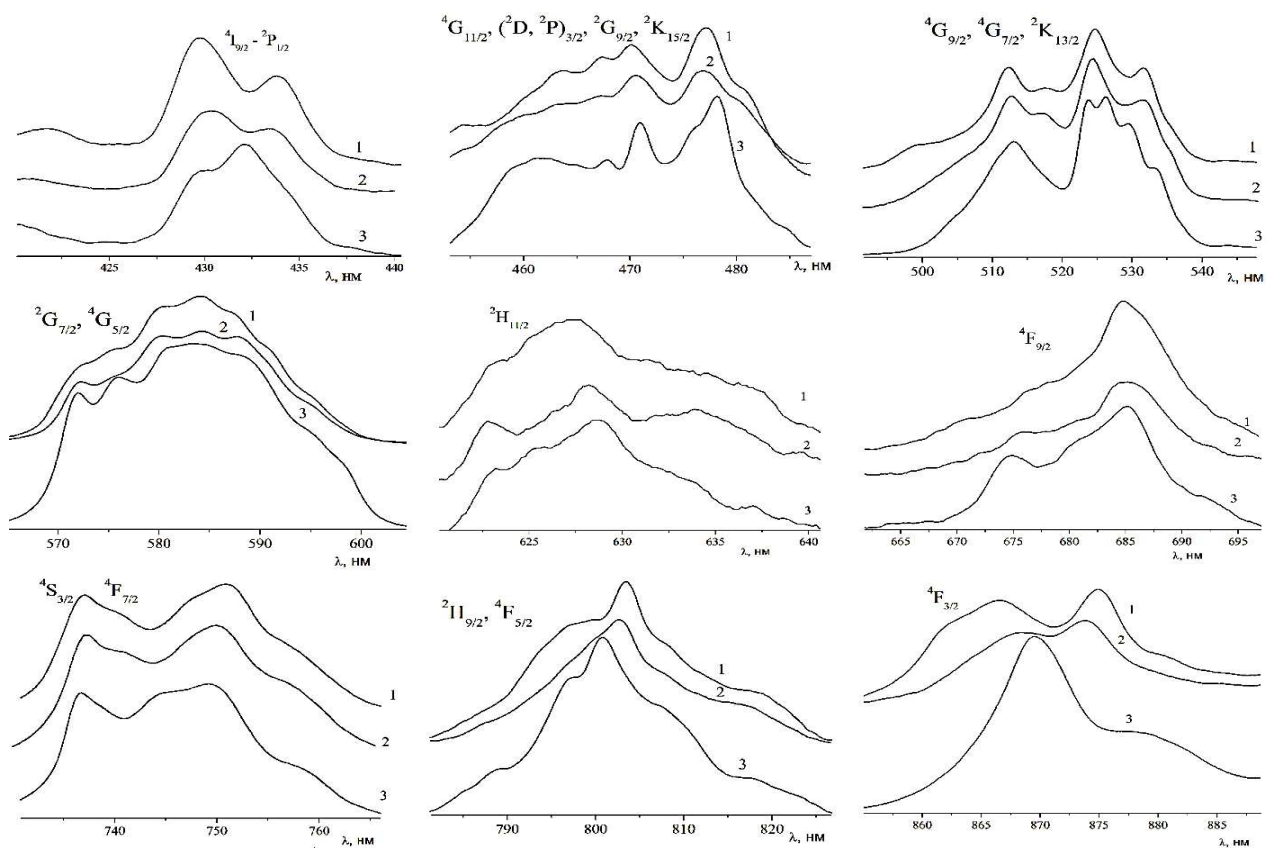


Рисунок 3.3.3. Спектри дифузного відбиття комплексів $\text{NMe}_4[\text{Nd}(\text{L}^1)_4]$ (1), $\text{NEt}_4[\text{Nd}(\text{L}^1)_4]$ (2) і $\text{PPh}_4[\text{Nd}(\text{L}^1)_4]$ (3) при 298 К у видимому і ІЧ діапазонах.

Передача енергії в сполуках цього типу відбувається головним чином із синглетних і триплетних станів 2,2'-дипіридилу [214]. Оскільки ефективність випромінювання залежить від енергії збудження, то і в цьому хелаті сенсibilізація випромінювання зумовлена станами дипіридину. Смуги поглинання у спектрах біс- і трис- $(\text{L}^2)^-$ комплексів знаходяться при 236 і 282-284 нм. Останні зумовлені π, π^* -переходами у 2,2'-дипіридилі. Для порівняння наведено спектр поглинання комплексу $\text{Tb}(\text{L}^2)_3$ [38], якому відповідає крива 4 на рис. 3.3.4 (а). На ньому наявна одна широка смуга поглинання КАФ-ліганду до 320 нм з максимумом при близько 240 нм. Спектри поглинання різнолігандних комплексів на основі першого та другого КАФ лігандів в УФ області подібні. Основна відмінність полягає у положенні максимуму першої смуги поглинання, який для

комплексів з другим лігандом дещо зміщений в довгохвильову область. Спектри відбиття кристалічних комплексів $[\text{Nd}(\text{L}^1)_3(\text{bpy})]$, $[\text{Nd}(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)(\text{bpy})]$ і $[\text{Nd}(\text{L}^2)_3(\text{bpy})]$ в УФ діапазоні при 298 К показано на рис. 3.3.4 (б), кривих 1, 2 і 3, відповідно. Подібно до спектрів поглинання розчинів комплексів, спектри відбиття складаються із двох інтенсивних смуг поглинання при довжинах хвиль 220-280 нм і 280-330 нм.

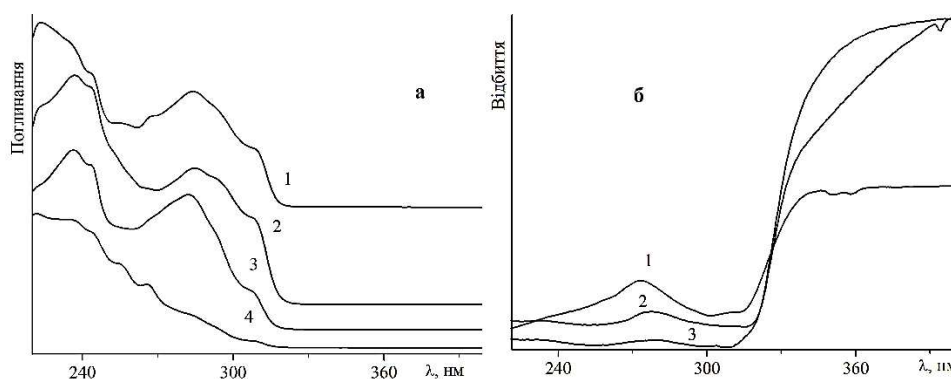


Рисунок 3.3.4. Спектри поглинання (а) розчинів комплексів $[\text{Nd}(\text{L}^1)_3(\text{bpy})]$ (1), $[\text{Nd}(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)(\text{bpy})]$ (2), $[\text{Nd}(\text{L}^2)_3(\text{bpy})]$ (3) і $\text{Tb}(\text{L}^2)_3$ (4) у ацетонітрилі і спектри відбиття (б) кристалічних комплексів $[\text{Nd}(\text{L}^1)_3(\text{bpy})]$ (1), $[\text{Nd}(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)(\text{bpy})]$ (2) і $[\text{Nd}(\text{L}^2)_3(\text{bpy})]$ (3) в УФ діапазоні при 298 К.

Для комплексів $[\text{Nd}(\text{L}^1)_3(\text{bpy})]$ і $[\text{Nd}(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)(\text{bpy})]$ у розчині в ацетонітрилі були записані спектри поглинання (рис. 3.3.5, криві 1 і 2, відповідно) у видимому і ближньому ІЧ діапазонах. Концентрації розчинів становили 10^{-2} М. В області переходу $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$ спостерігаються синглети при 429.9 та 430.3 нм для першого і другого комплексу, відповідно, які вказують на присутність одного оптичного центру у складі кожного із зразків. Смуги, що розташовані в більш довгохвильовій області (432.5-438 нм), обумовлені електронними переходами з найближчих заселених підрівнів основного стану неодиму. Для трис-комплексів ці смуги менш інтенсивні, ніж для вище розглянутих тетракіс-комплексів, що вказує на меншу заселеність підрівнів основного стану неодиму в різнолігандних комплексах. Форма спектрів у ділянці надчутливого переходу характерна для координаційного числа неодиму вісім. Смуги у спектрі

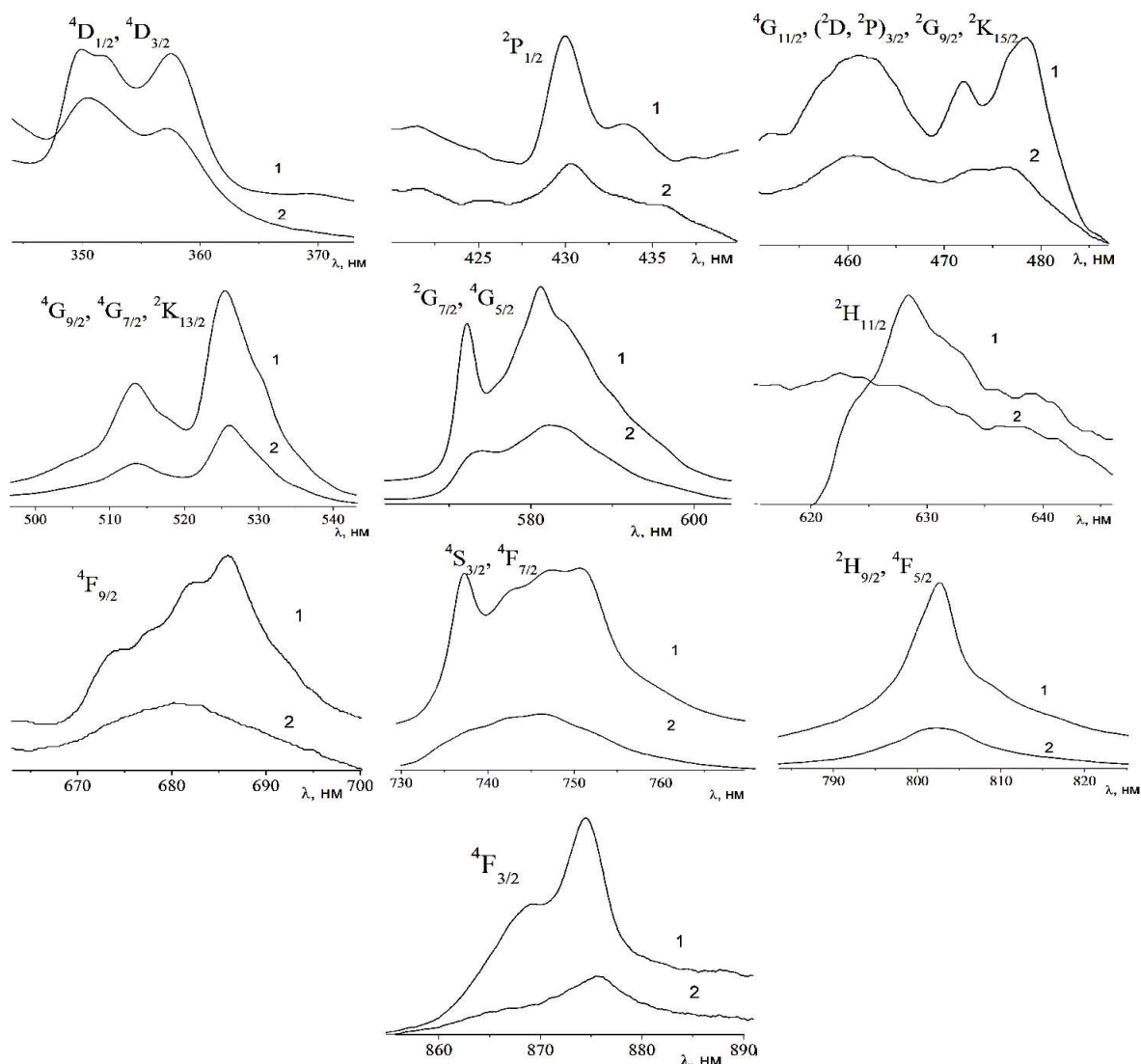


Рисунок 3.3.5. Спектри поглинання комплексів $[\text{Nd}(\text{L}^1)_3(\text{bpy})]$ (1) і $[\text{Nd}(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)(\text{bpy})]$ (2) у розчині в CH_3CN при 298 К у видимому і ІЧ діапазонах.

комплексу $[\text{Nd}(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)(\text{bpy})]$ є менш інтенсивними, порівняно зі спектром трис-комплексу, а на ділянці 610-810 нм – уширені і неінформативні.

Спектри дифузного відбиття комплексів $[\text{Nd}(\text{L}^1)_3(\text{bpy})]$ і $[\text{Nd}(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)(\text{bpy})]$ при 298 К у видимому та ІЧ діапазонах наведено на рис. 3.3.6, криві 1 і 2, відповідно. Вигляд спектрів обох комплексів демонструє типові смуги поглинання переходів з основного рівня $^4\text{I}_{9/2}$ йона $\text{Nd}(\text{III})$. Смуга, що відповідає переходу $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$, знаходиться при

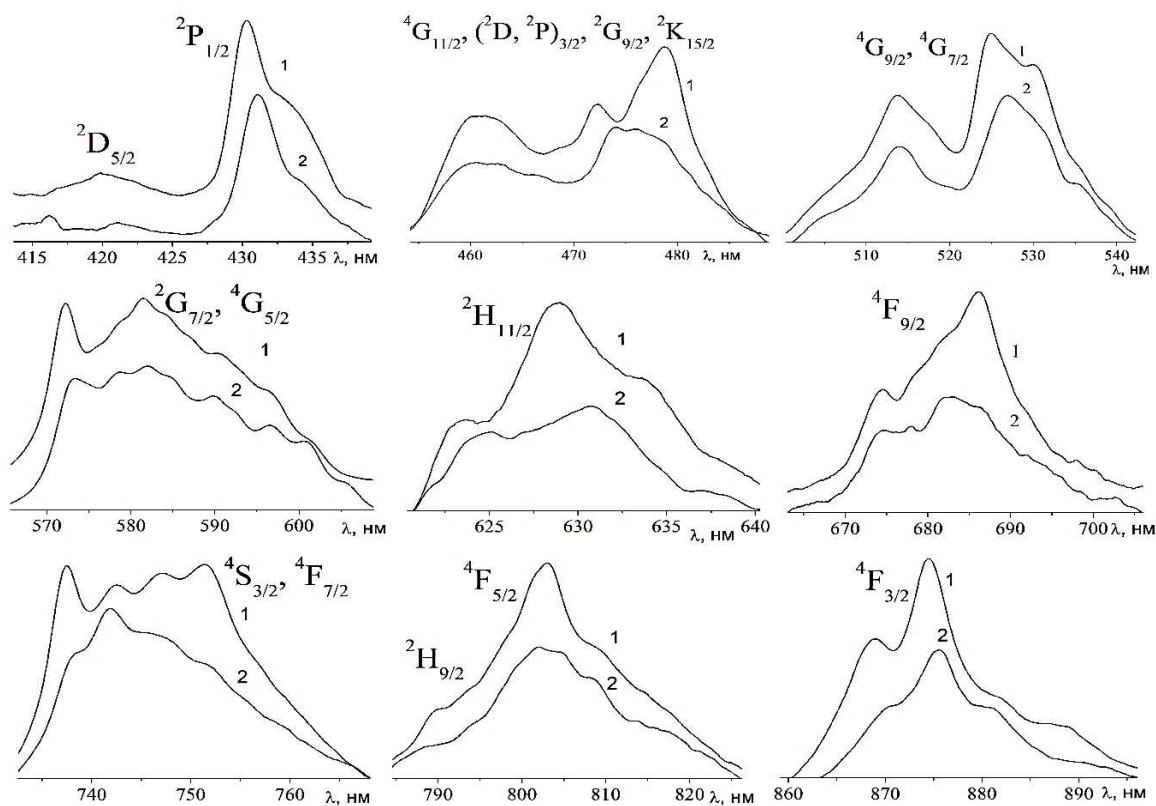


Рисунок 3.3.6. Спектри дифузного відбиття комплексів $[\text{Nd}(\text{L}^1)_3(\text{bpy})]$ (1) і $[\text{Nd}(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)(\text{bpy})]$ (2) при 298 К у видимому та ІЧ діапазонах.

довжині хвилі 430.2 нм для трис- $(\text{L}^1)^-$ комплексу і 431.1 нм для біс- $(\text{L}^2)^-$ комплексу неодиму і є синглетом. Порівняно зі спектрами поглинання даних комплексів, ця смуга зміщена в довгохвильову область на 0.3 нм для комплексу $[\text{Nd}(\text{L}^1)_3(\text{bpy})]$ та на 0.8 нм – для $[\text{Nd}(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)(\text{bpy})]$. Подібне зміщення є нормальним явищем, яке пов'язане з ефектами кристалічного оточення. При більших довжинах хвиль (до близько 437 нм) розміщуються переходи з найближчих заселених підрівнів. Ділянка надчутливого переходу $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}, ^2\text{G}_{7/2}$ має характерний вигляд для координаційного числа неодиму 8. Переважна кількість смуг у спектрах відбиття комплексів $[\text{Nd}(\text{L}^1)_3(\text{bpy})]$ і $[\text{Nd}(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)(\text{bpy})]$ зміщена в довгохвильову область на близько 1 нм порівняно з відповідними смугами у спектрах поглинання. Форма спектрів відбиття і поглинання подібна.

На рис. 3.3.7 (а) представлено спектри поглинання $\sim 10^{-6}$ М розчинів катіонних комплексів $[\text{Nd}(\text{L}^1)_2(\text{bpy})_2]\text{VPh}_4$ (крива 1), $[\text{Nd}(\text{L}^2)_2(\text{bpy})_2]\text{VPh}_4$ (крива 2) і $[\text{Nd}(\text{L}^3)_2(\text{bpy})_2]\text{VPh}_4$ (крива 3) в ацетонітрилі в УФ діапазоні при 298 К. На спектрах всіх трьох комплексів наявні смуги при 220-255 і 265-320 нм. Вигляд спектрів є характерним для змішаноолігандних комплексів лантаноїдів із КАФ лігандами [1, 34, 36].

Спектри дифузного відбиття 1, 2 і 3 на рис. 3.3.7 (б) записані в УФ діапазоні при 298 К для комплексів $[\text{Nd}(\text{L}^1)_2(\text{bpy})_2]\text{VPh}_4$, $[\text{Nd}(\text{L}^2)_2(\text{bpy})_2]\text{VPh}_4$ і $[\text{Nd}(\text{L}^3)_2(\text{bpy})_2]\text{VPh}_4$, відповідно. Широкі смуги поглинання з максимумами близько 230 нм і вище 310 нм присутні у всіх трьох спектрах.

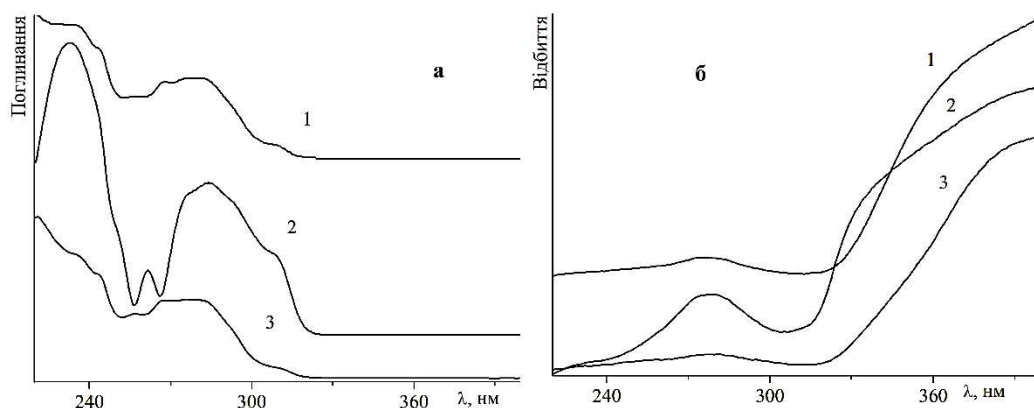


Рисунок 3.3.7. Спектри поглинання розчинів в ацетонітрилі (а) і спектри відбиття кристалічних зразків (б) комплексів $[\text{Nd}(\text{L}^1)_2(\text{bpy})_2]\text{VPh}_4$, $[\text{Nd}(\text{L}^2)_2(\text{bpy})_2]\text{VPh}_4$ і $[\text{Nd}(\text{L}^3)_2(\text{bpy})_2]\text{VPh}_4$ (криві 1-3, відповідно) в УФ діапазоні при 298 К.

Спектри поглинання катіонних комплексів з 2,2'-дипіридиллом складу $[\text{Nd}(\text{L}^1)_2(\text{bpy})_2]\text{VPh}_4$, $[\text{Nd}(\text{L}^2)_2(\text{bpy})_2]\text{VPh}_4$ і $[\text{Nd}(\text{L}^3)_2(\text{bpy})_2]\text{VPh}_4$ представлено на рис. 3.3.8. Зразки комплексів досліджені у вигляді 10^{-2} М розчинів у ацетонітрилі, а комплекс $[\text{Nd}(\text{L}^3)_2(\text{bpy})_2]\text{VPh}_4$ – також у вигляді таблетки. Для всіх 3-х комплексів сигнал переходу на рівень ${}^2\text{P}_{1/2}$ є синглетом, отже, для них присутні єдині центри поглинання. Форми ділянок спектрів, що відповідають надчутливому переходу на рівні ${}^2\text{G}_{7/2}$ і ${}^4\text{G}_{5/2}$, є типовими для координаційного числа вісім. Сигнал переходу на енергетичний рівень неодиму ${}^2\text{P}_{1/2}$ для розчину комплексу з HL^3 (крива 3а, 428.9 нм) зміщений у

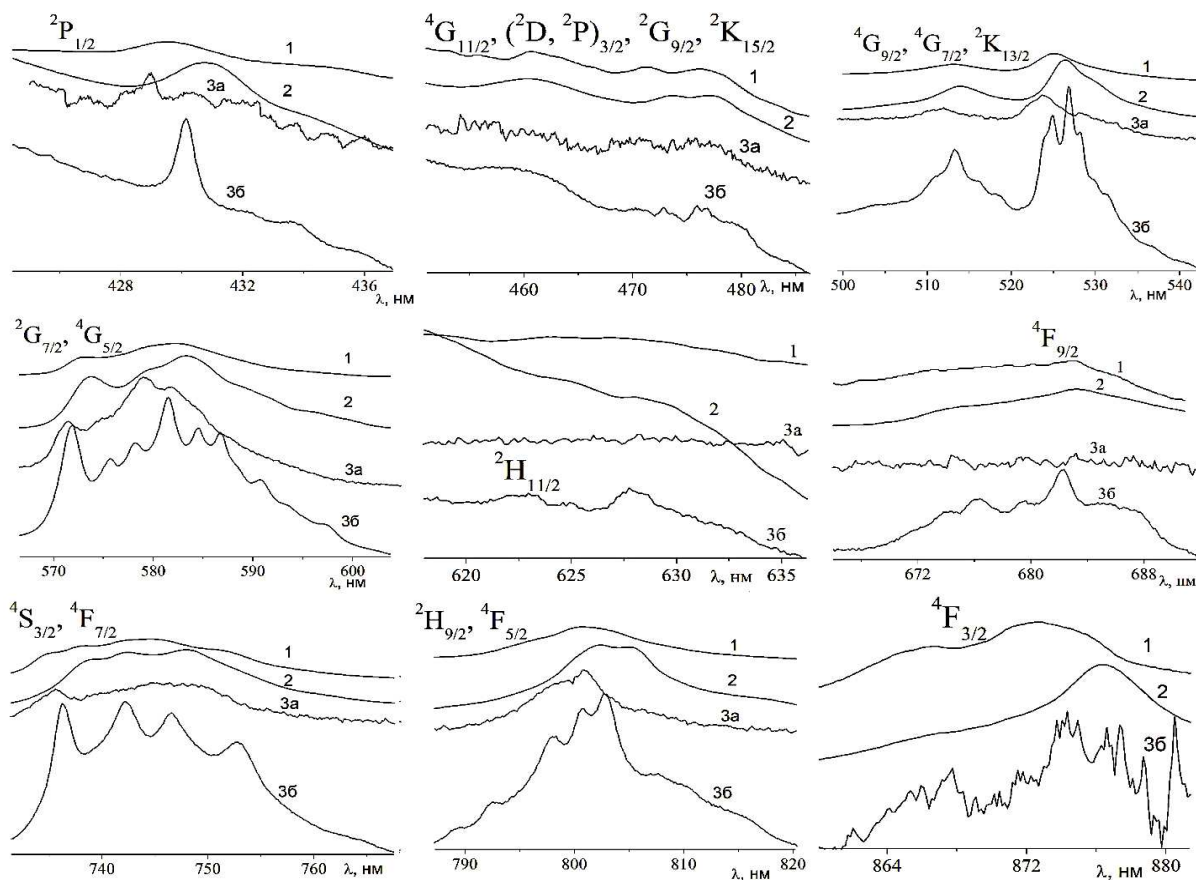


Рисунок 3.3.8. Спектри поглинання комплексів $[\text{Nd}(\text{L}^1)_2(\text{bpy})_2]\text{VPh}_4$ (1), $[\text{Nd}(\text{L}^2)_2(\text{bpy})_2]\text{VPh}_4$ (2) і $[\text{Nd}(\text{L}^3)_2(\text{bpy})_2]\text{VPh}_4$ (3а, б) у розчині CH_3CN (1, 2, 3а) і у вигляді таблетки (3б) при 298 К.

короткохвильову область на 1.2 нм порівняно з сигналом у спектрі зразка у вигляді таблетки (крива 3б, 430.1 нм), що вдвічі більше ніж аналогічний зсув для $\text{NMe}_4[\text{Nd}(\text{L}^1)_4]$. При цьому, координаційне число неодиму не змінилось після дисоціації комплексу, так як надчутливий перехід $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}$, $^2\text{G}_{7/2}$ у спектрах розчину і таблетки має схожий вигляд. Подібно до тетракіс- і нейтральних комплексів неодиму, для деяких смуг – $^4\text{G}_{7/2}$, $^2\text{G}_{7/2}$, $^4\text{G}_{5/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$, $^4\text{F}_{5/2}$ – спостерігали короткохвильові зсуви сигналів величиною до 2 нм у спектрі розчину комплексу $[\text{Nd}(\text{L}^3)_2(\text{bpy})_2]\text{VPh}_4$ порівняно зі спектром зразка у вигляді таблетки. Сигнали переходів на рівні $^2\text{H}_{11/2}$ і $^2\text{H}_{9/2}$ проявляються, з-поміж усіх 4-х спектрів, тільки у випадку кристалічного зразка комплексу на основі САФ-ліганду.

Сигнал переходу на рівень ${}^4F_{9/2}$ не розрізняється тільки на спектрі розчину даного комплексу.

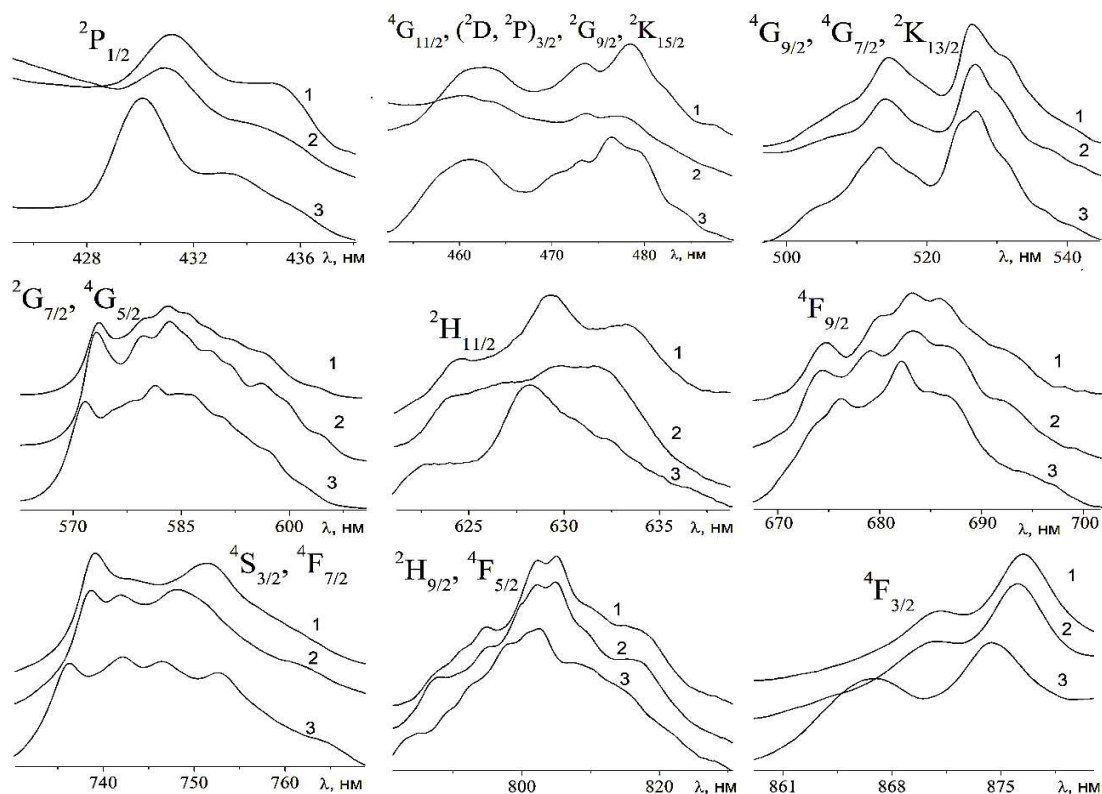


Рисунок 3.3.9. Спектри дифузного відбиття кристалічних комплексів $[\text{Nd}(\text{L}^1)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ (1), $[\text{Nd}(\text{L}^2)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ (2) і $[\text{Nd}(\text{L}^3)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ (3) при 298 К у видимому та ІЧ діапазонах.

Для катіонних комплексів неодиму на основі HL^{1-3} з 2,2'-дипіридилем отримано спектри дифузного відбиття при 298 К у видимому та ІЧ діапазонах (рис. 3.3.9, криві 1-3). Наявність одного сигналу переходу ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ всіх трьох сполук підтверджує однорідність їх складу. Даний сигнал для комплексу з САФ лігандом (крива 3) зміщений у короткохвильову область відносно сигналів комплексів із КАФ лігандами (криві 1, 2) і розташований при 430 нм. При довжинах хвиль 433.1-434.9 нм знаходяться сигнали переходів із заселених при кімнатній температурі вищих підрівнів основного терму ${}^4I_{9/2}$ на синглетний ${}^2P_{1/2}$. Форми надчутливих переходів у спектрах дифузного відбиття

подібні до відповідних форм сигналів у спектрах поглинання розчинів комплексів. Смуги переходів на ділянці 455-485 і 620-690 нм реєструються на спектрах відбиття краще, ніж на спектрах поглинання. Короткохвильовий зсув сигналів комплексу на основі САФу відносно сигналів КАФ-вмісних комплексів спостерігається для переходів ${}^2K_{15/2}$, ${}^2G_{7/2}$, ${}^4G_{5/2}$, ${}^2H_{11/2}$, ${}^4S_{3/2}$, ${}^4F_{5/2}$. Деякі смуги переходів у спектрах поглинання катіонних комплексів зміщені на близько 1 нм у короткохвильову область відносно положення відповідних смуг у спектрах відбиття.

Значення нефелоауксетичного зсуву $\Delta\Phi$ було розраховане як різниця між хвильовим числом смуг поглинання переходів з рівня ${}^4I_{9/2}$ у спектрах дифузного відбиття комплексів неодиму $\nu_{\text{КС}}$ (см^{-1}) і хвильовим числом смуг відповідних переходів у спектрі аквайону $\nu_{\text{аква}}$ і вільного йону $\nu_{\text{вільн}}$ (см^{-1}) (додаток 7). Параметри Сінха $\beta = \frac{1}{n} \sum^{n-i} \nu_{\text{КС}}^i / \nu_{\text{аква/вільн}}^i$ і ковалентності $\delta = \frac{1-\beta}{\beta} * 100\%$ наведені в табл. 3.3.1. Параметр δ може приймати негативне або позитивне значення в залежності від природи ліганду. Позитивні значення δ свідчать про те, що зв'язок між металом і лігандом є ковалентним у порівнянні зі зв'язком у акваіоні, а негативні – про йонний характер зв'язку. Відомо, що значення $\delta \approx 1.5$ вказує на слабкий, а $\delta > 1.5$ – на сильний ковалентний характер зв'язку у комплексах порівняно з аквайоном [202]. Виходячи з даних з табл. 3.3.1, можна зробити висновок про слабкий ковалентний характер зв'язку для досліджених комплексів неодиму порівняно з водним іоном. Найбільш виражений ковалентний характер зв'язку у комплексі $[\text{Nd}(\text{L}^1)_2(\text{bpy})_2]\text{VPh}_4$, а найслабший – у комплексі $\text{PPh}_4[\text{Nd}(\text{L}^1)_4]$, що узгоджується з даними РСТА. Серед аніонних комплексів значення δ порівняно з аквайоном максимальне для комплексу з NEt_4^+ катіоном, серед нейтральних – для $[\text{Nd}(\text{L}^1)_3\text{bpy}]$, а серед катіонних – для $[\text{Nd}(\text{L}^1)_2(\text{bpy})_2]\text{VPh}_4$. У випадку порівняння із вільним іоном неодиму [206], найменше значення параметру δ отримано для комплексу $[\text{Nd}(\text{L}^3)_2(\text{bpy})_2]\text{VPh}_4$, а найвище – для $[\text{Nd}(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)(\text{bpy})]$.

Таблиця 3.3.1. Параметри Сінха β , δ відносно аквайону і вільного йону для комплексів неодиму.

| Комплекс | $\beta_{\text{аква}}$ | $\delta_{\text{аква}}, \%$ | $\beta_{\text{вільн}}$ | $\delta_{\text{вільн}}, \%$ |
|---|-----------------------|----------------------------|------------------------|-----------------------------|
| $\text{NMe}_4[\text{Nd}(\text{L}^1)_4]$ | 0.996 | 0.421 | 0.962 | 3.907 |
| $\text{NEt}_4[\text{Nd}(\text{L}^1)_4]$ | 0.996 | 0.424 | 0.962 | 3.910 |
| $\text{PPh}_4[\text{Nd}(\text{L}^1)_4]$ | 0.997 | 0.294 | 0.963 | 3.892 |
| $[\text{Nd}(\text{L}^1)_3\text{bpy}]$ | 0.995 | 0.492 | 0.961 | 4.018 |
| $[\text{Nd}(\text{L}^1)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ | 0.994 | 0.612 | 0.960 | 4.144 |
| $[\text{Nd}(\text{L}^2)_3\text{bpy}]$ [38] | 0.996 | 0.403 | 0.962 | 3.912 |
| $[\text{Nd}(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)(\text{bpy})]$ | 0.997 | 0.351 | 0.960 | 4.184 |
| $[\text{Nd}(\text{L}^2)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ | 0.994 | 0.562 | 0.961 | 4.079 |
| $[\text{Nd}(\text{L}^3)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ | 0.996 | 0.392 | 0.963 | 3.797 |

3.4. Люмінесцентні дослідження

3.4.1. Фосфоресценція комплексів гадолінію

Важливу роль в передачі енергії між органічними лігандами та іонами $\text{Ln}(\text{III})$, а отже, в ефективності сенсibiliзації люмінесценції, відіграють положення триплетних рівнів лігандів (T_1), шляхом або активації процесу сенсibiliзації, коли енергія T_1 вища від випромінюючого рівня іона $\text{Ln}(\text{III})$, або шляхом гасіння збудженого стану металоцентру, коли T_1 лежить нижче нього [16]. Для встановлення значень енергії найнижчого триплетного рівня лігандів у комплексах досліджували спектри фосфоресценції кристалічних зразків комплексів гадолінію при 77 К (рис. 3.4.1.1). Вибір РЗЕ для дослідження фосфоресценції обумовлений високою енергією випромінювального енергетичного рівня $\text{Gd}(\text{III})$, який перевищує значення енергій

триплетних рівнів досліджених лігандів, через що неможливий переніс енергії з ліганду на метал. Подібність будови електронної оболонки та близькі радіуси йону гадолінію з європієм та тербієм дають змогу визначати положення триплетного рівня у складі комплексів, які є близькими аналогами комплексів європію та тербію. У спектрах фосфоресценції смуга з найнижчим значенням довжини хвилі відповідає положенню T_1 ліганду [216].

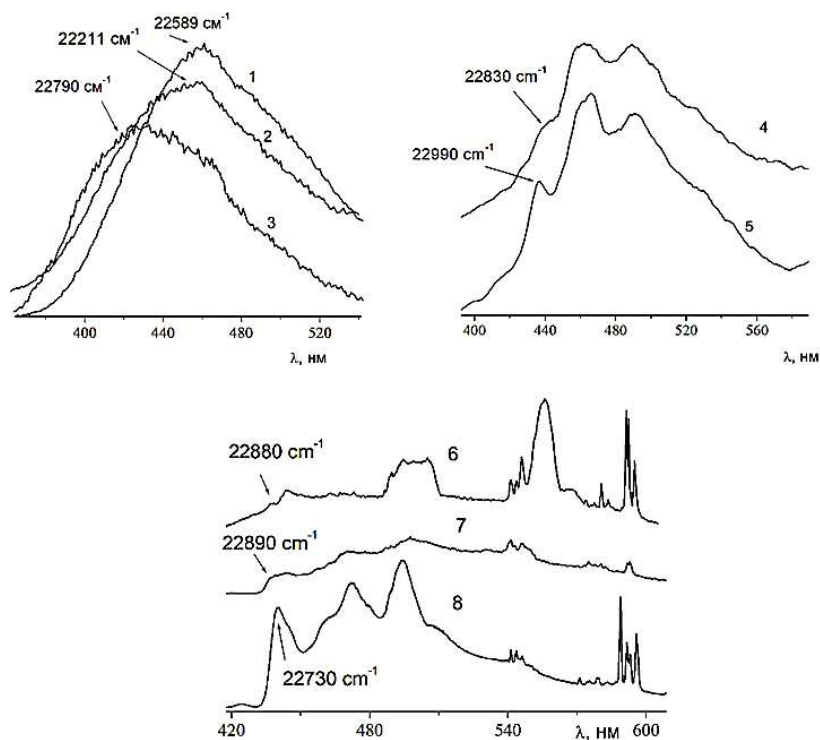


Рисунок 3.4.1.1. Спектри фосфоресценції комплексів $\text{NMe}_4[\text{Gd}(\text{L}^1)_4]$ (1), $\text{NEt}_4[\text{Gd}(\text{L}^1)_4]$ (2), $\text{PPh}_4[\text{Gd}(\text{L}^1)_4]$ (3), $[\text{Gd}(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)(\text{bpy})]$ (4), $[\text{Gd}(\text{L}^2)_3\text{bpy}]$ (5), $[\text{Gd}(\text{L}^1)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ (6), $[\text{Gd}(\text{L}^2)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ (7), $[\text{Gd}(\text{L}^3)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ (8).

Енергія T_1 лігандів у комплексах, знайдена зі спектрів фосфоресценції, а також різниці енергій ΔE між T_1 і збудженими рівнями йонів європію (${}^5\text{D}_0 = 17300 \text{ cm}^{-1}$, ${}^5\text{D}_1 = 19018 \text{ cm}^{-1}$), тербію (${}^5\text{D}_4 = 20500 \text{ cm}^{-1}$) та диспрозію (${}^4\text{F}_{9/2} = 21100 \text{ cm}^{-1}$) [203, 217] наведені у табл. 3.4.1.1. Ефективність люмінесценції залежить, з-поміж інших факторів, від оптимального значення ΔE . Для хелатів $\text{Eu}(\text{III})$ та $\text{Tb}(\text{III})$, якщо триплетний стан ліганду є основним донорним станом, він повинен розташовуватися щонайменше на 1500 cm^{-1}

вище від випромінювального рівня для уникнення зворотного переносу енергії. Оптимальний енергетичний розрив між триплетним і емісійним станами знаходиться в межах 2000–4000 cm^{-1} . Дане правило є орієнтовним, оскільки наявність станів переносу заряду, таких як ILCT, LMCT може суттєво змінити картину [16]. Якщо енергетичний розрив більший, перенесення енергії може бути менш ефективним, а якщо менший за 1850 cm^{-1} можливе зворотне перенесення енергії на триплетний стан, що призводить до гасіння люмінесценції [218]. Втім, щодо комплексів диспрозію, літературних даних недостатньо. Серед розглянутих рядів комплексів найвищу енергію триплетного рівня мають нейтральні трис-комплекси з лігандами L^1 та L^2 . Енергія T_1 для синтезованих сполук є вищою за випромінювальні рівні Eu(III) , Tb(III) і Dy(III) , що уможливорює сенсibilізацію випромінювання даних іонів. Крім того, для більшості типів одержаних комплексів європію і тербію енергія T_1 є достатньо високою для недопущення зворотної передачі енергії від лантаноїдів до лігандів. Проте, для більшості комплексів диспрозію можливий зворотній трансфер енергії з металу на ліганд, так як $\Delta E < 1850 \text{ cm}^{-1}$. Оптимальними є значення ΔE відносно 5D_1 рівня європію.

Таблиця 3.4.1.1. Енергетичні зазори ΔE між триплетним рівнем лігандів та випромінюючими рівнями лантаноїдів у комплексах Eu(III) (5D_0 , 5D_1), Tb(III) (5D_4) та Dy(III) ($^4F_{9/2}$) (cm^{-1}).

| Комплекс | $E(T_1)$ | $\Delta E(T_1-^5D_0)$ | $\Delta E(T_1-^5D_1)$ | $\Delta E(T_1-^5D_4)$ | $\Delta E(T_1-^4F_{9/2})$ |
|---|----------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------------|
| $\text{NMe}_4[\text{Gd}(L^1)_4]$ | 22590 | 5290 | 3572 | 2090 | 1490 |
| $\text{NEt}_4[\text{Gd}(L^1)_4]$ | 22210 | 4910 | 3192 | 1710 | 1110 |
| $\text{PPh}_4[\text{Gd}(L^1)_4]$ | 22790 | 5490 | 3772 | 2290 | 1690 |
| $[\text{Ln}(L^1)_3(\text{bpy})]$ [173] | 23810 | 6510 | 4792 | 3310 | 2710 |
| $[\text{Gd}(L^2)_2(\text{NO}_3)(\text{bpy})]$ | 22830 | 5530 | 3812 | 2330 | 1730 |

| | | | | | |
|---|-------|------|------|------|------|
| $[\text{Gd}(\text{L}^2)_3(\text{bpy})]$ | 22990 | 5690 | 3972 | 2490 | 1890 |
| $[\text{Gd}(\text{L}^1)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ | 22880 | 5580 | 3862 | 2380 | 1780 |
| $[\text{Gd}(\text{L}^2)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ | 22890 | 5590 | 3872 | 2390 | 1790 |
| $[\text{Gd}(\text{L}^3)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ | 22730 | 5430 | 3712 | 2230 | 1630 |

3.4.2. Люмінесценція комплексів європію, тербію та диспрозію

Аналіз фізико-оптичних властивостей комплексів лантаноїдів є ключовим для можливості їх використання у різноманітних галузях. Люмінесценція лантаноїдів є чутливою до змін у координаційній сфері металу. Нами було досліджено вплив природи зовнішньосферного катіону у тетракіс-комплексах європію та тербію на їхні люмінесцентні властивості, вплив координованих нітратних груп на емісію змішанолігандних молекулярних комплексів європію, тербію і диспрозію, а також роль природи лігандів при створенні катіонних змішанолігандних комплексів європію та тербію з ефективною люмінесценцією.

3.4.2.1. Тетракіс-комплекси європію та тербію

На рис. 3.4.2.1.1 наведено спектри збудження емісії синтезованих тетракіс-комплексів європію і тербію. Люмінесцентні властивості комплексу $\text{Eu}(\text{III})$ із зовнішньосферним тетрафенілфосфоній-катіоном за кімнатної температури були опубліковані раніше [163] і використовуються нами для порівняння. Спектри збудження $\text{NMe}_4[\text{Ln}(\text{L}^1)_4]$ (рис. 3.4.2.1.1 (а), (г)), виміряні при 298 і 77 К, складаються з широких смуг в діапазоні 260 – 330 нм і вузьких смуг f-f переходів йонів $\text{Eu}(\text{III})$ і $\text{Tb}(\text{III})$. Широка смуга у спектрах збудження $\text{NMe}_4[\text{Eu}(\text{L}^1)_4]$ і $\text{NMe}_4[\text{Tb}(\text{L}^1)_4]$ свідчить про наявність процесу сенсibilізації випромінювання $\text{Ln}(\text{III})$ лігандом. Враховуючи, що ні катіон $[\text{NMe}_4]^+$, ні ліганд не мають хромофорів, які поглинають в УФ-діапазоні, отже було зроблено припущення, що сенсibilізація відбувається за участю групи $\text{C}=\text{O}$ ліганду, яка

має слабе поглинання в УФ-діапазоні. Інше можливе пояснення даного феномену – сенсibilізація люмінесценції лантаноїдів псевдоароматичним шестичленним кільцем LnOCNPO , яке відрізняється майже ідеальною площинністю у складі комплексів $\text{NMe}_4[\text{Ln}(\text{L}^1)_4]$ в порівнянні з іншими одержаними тетракіс-комплексами. Передача енергії ліганд-метал не спостерігається для сполук $\text{NEt}_4[\text{Ln}(\text{L}^1)_4]$ (рис. 3.4.2.1.1 (б), (г)), хоча структурні відмінності від $\text{NMe}_4[\text{Ln}(\text{L}^1)_4]$ для цього комплексу є мінімальними. Причину відмінностей у процесі сенсibilізації випромінювання $\text{Ln}(\text{III})$ і профілю спектрів збудження для цих двох серій сполук поки остаточно не з'ясовано. З іншого боку, варто відзначити, що навіть невеликі структурні зміни можуть призвести до значних наслідків у фотофізичних властивостях координаційних сполук лантаноїдів [131]. Зазначені широкі смуги відсутні також у спектрах збудження люмінесценції $\text{Na}[\text{Eu}(\text{L}^1)_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [219] та $\text{PPh}_4[\text{Ln}(\text{L}^1)_4]$. Для серії комплексів $\text{PPh}_4[\text{Ln}(\text{L}^1)_4]$ відбувається набагато менш ефективний процес сенсibilізації випромінювання $\text{Ln}(\text{III})$ (рис. 3.4.2.1.1 (в), (д)) у порівнянні з $\text{NMe}_4[\text{Ln}(\text{L}^1)_4]$. Смуга низької інтенсивності в діапазоні 260-285 нм у спектрі збудження $\text{PPh}_4[\text{Eu}(\text{L}^1)_4]$ може вказувати на сенсibilізацію випромінювання $\text{Eu}(\text{III})$ через передачу енергії від катіона $[\text{PPh}_4]^+$. Для $\text{PPh}_4[\text{Tb}(\text{L}^1)_4]$ в цьому діапазоні має місце невеликий підйом спектру відносно базової лінії, але в цьому діапазоні спостерігаються також і f-f переходи $\text{Tb}(\text{III})$. У спектрах збудження $\text{Cat}[\text{Eu}(\text{L}^1)_4]$ переважає перехід ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$, що характерно для більшості сполук європію, в тому числі для тетракіс-КАФ комплексів [68, 69, 163, 201, 220]. При кімнатній температурі переходи з рівня ${}^7\text{F}_1$ відбуваються в комплексах європію через малу різницю енергій між основним станом ${}^7\text{F}_0$ і першим збудженим станом ${}^7\text{F}_1$. Однак при 77 К заселеність стану ${}^7\text{F}_1$ суттєво зменшується і переходи з цього рівня не практично спостерігаються.

При опроміненні УФ світлом тетракіс-комплекси $\text{Eu}(\text{III})$ і $\text{Tb}(\text{III})$ проявляють червону і зелену люмінесценцію, відповідно. Спектри люмінесценції характеризуються вузькими смугами випромінювання, характерними для цих лантаноїдів (рис. 3.4.2.1.2).

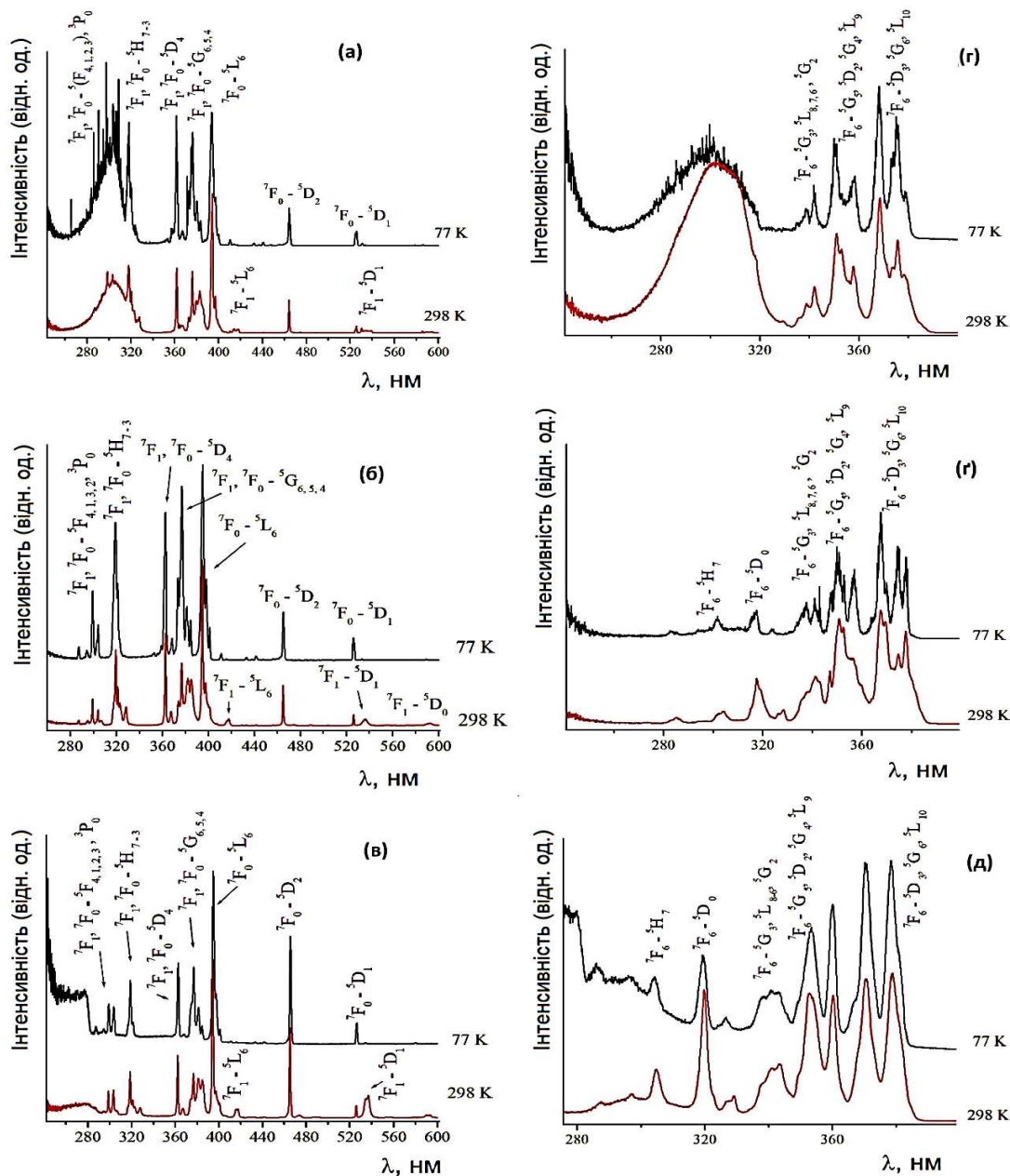


Рисунок 3.4.2.1.1. Спектри збудження емісії комплексів $\text{NMe}_4[\text{Eu}(\text{L}^1)_4]$ (а), $\text{NEt}_4[\text{Eu}(\text{L}^1)_4]$ (б), $\text{PPh}_4[\text{Eu}(\text{L}^1)_4]$ (в) ($\lambda_{\text{ем}} = 612$ нм); $\text{NMe}_4[\text{Tb}(\text{L}^1)_4]$ (г), $\text{NEt}_4[\text{Tb}(\text{L}^1)_4]$ (д), $\text{PPh}_4[\text{Tb}(\text{L}^1)_4]$ (е) ($\lambda_{\text{ем}} = 545$ нм) у кристалічному стані при температурі 298 та 77 К.

Смуги, які спостерігаються у спектрах люмінесценції одержаних тетракіс-комплексів, відповідають переходам ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 1-4$) для $\text{Eu}(\text{III})$ та ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 6-0$) для іона $\text{Tb}(\text{III})$. Сполуки $\text{NMe}_4[\text{Eu}(\text{L}^1)_4]$ і $\text{NEt}_4[\text{Eu}(\text{L}^1)_4]$ (рис. 3.4.2.1.2 (а, б)) демонструють подібні відносні співвідношення інтенсивностей переходів, а Штарківські

компоненти в їх спектрах люмінесценції відрізняються від тих, що спостерігаються для комплексу $\text{Na}[\text{Eu}(\text{L}^1)_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [219]. Розщеплення смуг та співвідношення їх інтенсивностей у спектрі $\text{PPh}_4[\text{Eu}(\text{L}^1)_4]$ (рис. 3.4.2.1.2 (в)) є подібним до комплексу з катіоном натрію. Виходячи із кількості піків у спектрах люмінесценції, для комплексу з катіоном NMe_4^+ визначено точкову групу симетрії D_{2d} , з $\text{NEt}_4^+ - D_2$, з $\text{PPh}_4^+ - S_4$. Перехід ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ не спостерігався у спектрах тетракіс-комплексів, а домінуючим є перехід ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$. Примітною характеристикою спектрів люмінесценції $\text{NMe}_4[\text{Eu}(\text{L}^1)_4]$ і $\text{NEt}_4[\text{Eu}(\text{L}^1)_4]$ є висока інтенсивність переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$. У порівнянні з $\text{PPh}_4[\text{Eu}(\text{L}^1)_4]$, інтегральні інтенсивності переходів ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 3, 4$) більші для комплексів з катіонами амонію, тоді як інтегральні інтенсивності переходів ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ – менші.

У спектрах люмінесценції комплексів тербію (рис. 3.4.2.1.2 (г-д)) переважає смуга переходу ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$. Переходи $f-f$ від рівнів ${}^5\text{D}_4$ до ${}^7\text{F}_J$ ($J = 6-0$) спостерігаються при 77 К і кімнатній температурі. Найменшу інтенсивність мають переходи ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 2-0$). Для комплексів $\text{Eu}(\text{III})$ і $\text{Tb}(\text{III})$ спостерігалось червоне зміщення смуг на 0.1-2 нм при зниженні температури до 77 К. Це може свідчити про вкорочення зв'язків $\text{Ln}-\text{O}$ при зниженні температури або про фазовий перехід у кристалах. Подібний червоний зсув смуг люмінесценції раніше спостерігався для тетракіс-КАФ комплексів європію і тербію, описаних у роботі [69].

Криві спаду інтенсивності ${}^5\text{D}_0$ - і ${}^5\text{D}_4$ -люмінесценції для комплексів $\text{Eu}(\text{III})$ та $\text{Tb}(\text{III})$ записували при кімнатній температурі та 77 К шляхом збудження зразків різними довжинами хвилі та моніторингу випромінювання переходів ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ та ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$, відповідно. Криві спаду інтенсивності люмінесценції були описані моноекспоненціальними функціями.

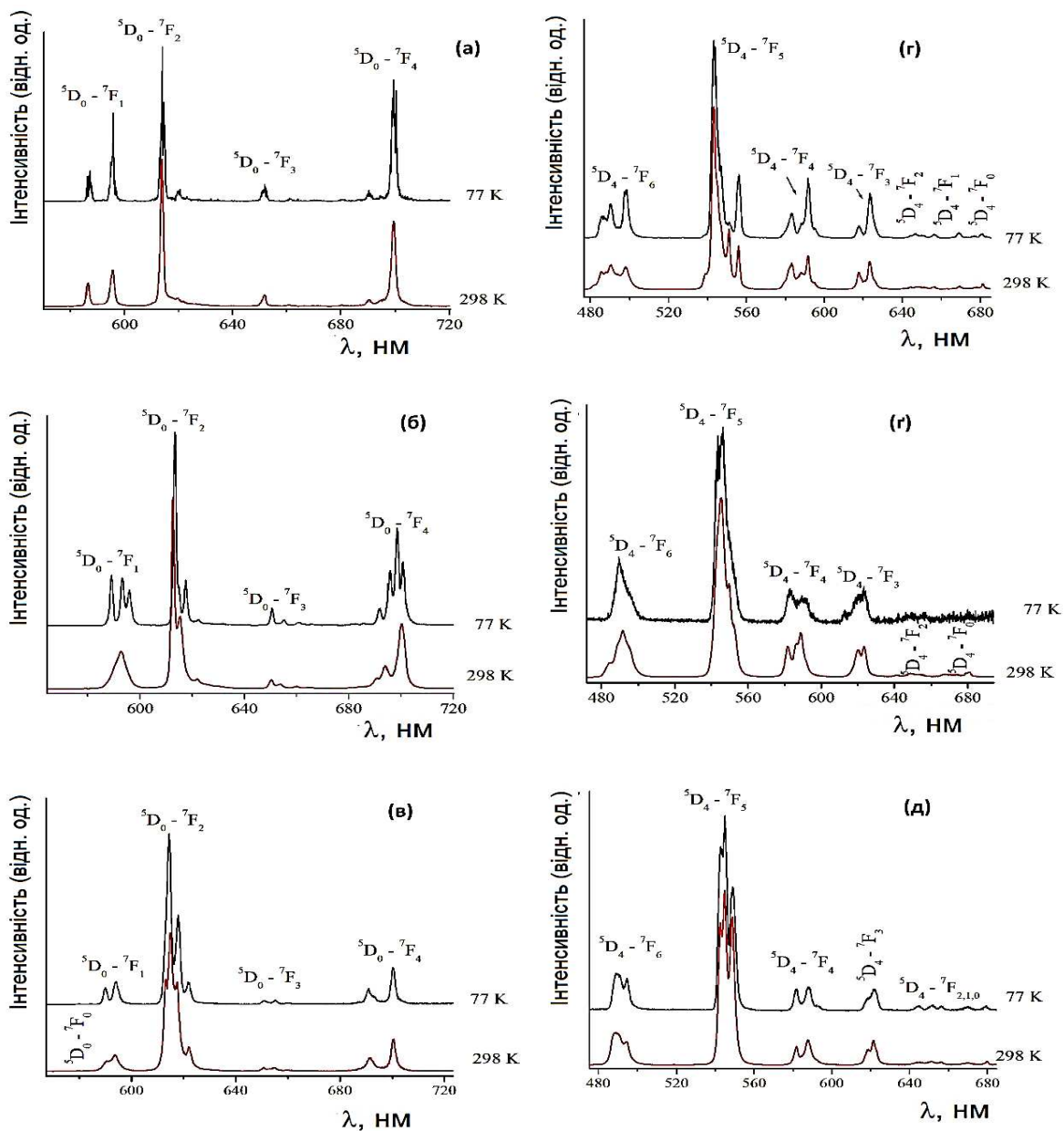


Рисунок 3.4.2.1.2. Спектри емісії комплексів $\text{NMe}_4[\text{Eu}(\text{L}^1)_4]$ (а), $\text{NEt}_4[\text{Eu}(\text{L}^1)_4]$ (б), $\text{PPh}_4[\text{Eu}(\text{L}^1)_4]$ (в) ($\lambda_{36} = 394$ нм); $\text{NMe}_4[\text{Tb}(\text{L}^1)_4]$ (г), $\text{NEt}_4[\text{Tb}(\text{L}^1)_4]$ (r), $\text{PPh}_4[\text{Tb}(\text{L}^1)_4]$ (д) ($\lambda_{36} = 368$ нм) у кристалічному стані за температури 298 та 77 К.

Відомо, що тривалість випромінювання з терму 5D_0 може змінюватися залежно від довжини хвилі збудження для комплексів європію з різними органічними лігандами [221], включаючи карбаціламідфосфати [222] і сульфоніламідфосфати [199]. Причина

полягає в тому, що час життя люмінесценції пов'язаний зі спадом заселеності збуджених рівнів лантанію з часом. Характер цього спаду заселеності суттєво залежить від наявності/відсутності каналів передачі енергії. Наприклад, передачі енергії на великі та короткі відстані, передачі енергії між іонами та внутрішньо- та міжмолекулярної передачі енергії [223, 224]. Тому для комплексів $\text{NMe}_4[\text{Ln}(\text{L}^1)_4]$ та $\text{PPh}_4[\text{Ln}(\text{L}^1)_4]$ час життя люмінесценції було досліджено при прямому збудженні лантанію та при збудженні в діапазоні поглинання органічної частини комплексів. Для $\text{NMe}_4[\text{Tb}(\text{L}^1)_4]$ і $\text{NEt}_4[\text{Tb}(\text{L}^1)_4]$ час життя емісії (τ_{obs}) дещо залежав від температури та скорочувався приблизно на 7% при 77 К, що є нетиповим. Для $\text{NMe}_4[\text{Ln}(\text{L}^1)_4]$ було виявлено, що τ_{obs} не залежить від довжини хвилі збудження. Час життя емісії комплексів $\text{PPh}_4[\text{Ln}(\text{L}^1)_4]$ залежить як від температури (скоротився приблизно на 20% при 77 К), так і від довжини хвилі збудження (277 і 368 нм). Варто відзначити що в області 277 нм може мати місце також перехід $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$ Європію. Значення часу життя люмінесценції тетракіс-комплексів, виміряні за кімнатної температури, приведені у табл. 3.4.3.1, 3.4.3.2.

Для комплексів Європію власний квантовий вихід ${}^5\text{D}_0$ ($Q_{\text{Ln}}^{\text{Ln}}$) і випромінювальний час життя люмінесценції (τ_{rad}) (табл. 3.4.3.1) були оцінені за спектрами емісії та вимірним часом життя ${}^5\text{D}_0$ рівня (τ_{obs}): $Q_{\text{Ln}}^{\text{Ln}} = \tau_{\text{obs}} \cdot A_{\text{rad}}$ і $\tau_{\text{rad}} = 1/A_{\text{rad}}$, де $A_{\text{rad}} = A_{0 \rightarrow 1}^{\text{MD}}(\text{vac}) \cdot n_r^3 (I_{\text{tot}}/I_{0 \rightarrow 1})$.

$A_{0 \rightarrow 1}^{\text{MD}}(\text{vac})$ – це ймовірність магнітно-дипольного переходу (14.65 c^{-1}), I_{tot} є сумарною інтегральною емісією ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 0-4$) йона $\text{Eu}(\text{III})$, $I_{0 \rightarrow 1}$ – це інтегральна інтенсивність магнітно-дипольного переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ [130, 225], n – показник заломлення кристалів (~ 1.5).

3.4.2.2. Тетракіс-комплекси диспрозію

Диспрозій демонструє особливі люмінесцентні характеристики завдяки f-f переходам, які призводять до характерних синього і жовтого випромінювання [71, 226, 227, 228]. Така поведінка дозволяє застосовувати комплекси Ду у розробці

люмінесцентних матеріалів для генерації білого світла. Варіації симетрії в координаційному оточенні іонів диспрозію, впливають на характеристики випромінювання, в тому числі на баланс між синім і жовтим випромінюваннями [229, 230]. Це має вирішальне значення для їх застосування в оптичних пристроях, де бажані певні кольори емісії. Спектри збудження люмінесценції кристалічних комплексів $\text{NMe}_4[\text{Dy}(\text{L}^1)_4]$, $\text{NEt}_4[\text{Dy}(\text{L}^1)_4]$ і $\text{PPh}_4[\text{Dy}(\text{L}^1)_4]$ при 77 К і при кімнатній температурі зображено на рис. 3.4.2.2.1 (а-в). У спектрі першого з них наявна широка смуга при 280-320 нм, що також спостерігалась у спектрах збудження емісії комплексів $\text{NMe}_4[\text{Eu}(\text{L}^1)_4]$ і $\text{NMe}_4[\text{Tb}(\text{L}^1)_4]$ (рис. 3.4.2.1.1.). Решта смуг є вузькими та відповідають переходам з рівня ${}^6\text{H}_{15/2}$.

Спектри емісії (рис. 3.4.2.2.1 г-д) містять вузькі смуги f-f переходів Dy(III) з рівня ${}^4\text{F}_{9/2}$ на ${}^6\text{H}_{15/2}$, ${}^6\text{H}_{13/2}$, ${}^6\text{H}_{11/2}$ і ${}^6\text{H}_{9/2}$. Смуги флуоресценції лігандів відсутні. Смуга надчутливого переходу при 575 нм за інтегральною інтенсивністю переважає смугу при 481-486 нм. Співвідношення інтегральних інтенсивностей смуг переходів (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$) / (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$) (блакитно-жовте співвідношення) за кімнатної температури становить 0.59 для комплексу $\text{NMe}_4[\text{Dy}(\text{L}^1)_4]$, 0.49 для $\text{NEt}_4[\text{Dy}(\text{L}^1)_4]$ і 0.26 для $\text{PPh}_4[\text{Dy}(\text{L}^1)_4]$. За температури 77 К співвідношення становлять 0.85, 0.9 і 0.39, відповідно. Отримані значення блакитно-жовтого співвідношення для комплексів із алкіламонієвими катіонами вищі, ніж для опублікованих комплексів диспрозію на основі КАФ [69, 231].

Час життя спаду емісії рівня ${}^4\text{F}_{9/2}$ за кімнатної температури при $\lambda_{36} = 300$ нм складає 66.34 мкс для комплексу $\text{NMe}_4[\text{Dy}(\text{L}^1)_4]$, 51.60 мкс для $\text{NEt}_4[\text{Dy}(\text{L}^1)_4]$ і 69.01 мкс для $\text{PPh}_4[\text{Dy}(\text{L}^1)_4]$. За температури 77 К відповідні значення τ становлять 77.76, 67.12 і 75.63 мкс. Криві спаду люмінесценції є моноекспоненціальними для всіх трьох сполук. Значення часу життя незначно залежать від температури, що відображає невеликий внесок термічно активованих безвипромінювальних процесів, як вібраційного, так і електронного характеру, включаючи рівень випромінювання ${}^4\text{F}_{9/2}$. Зміна катіона впливає

на значення τ : комплекс із катіоном NEt_4^+ має найкоротший час життя емісії при 77 і 298 К.

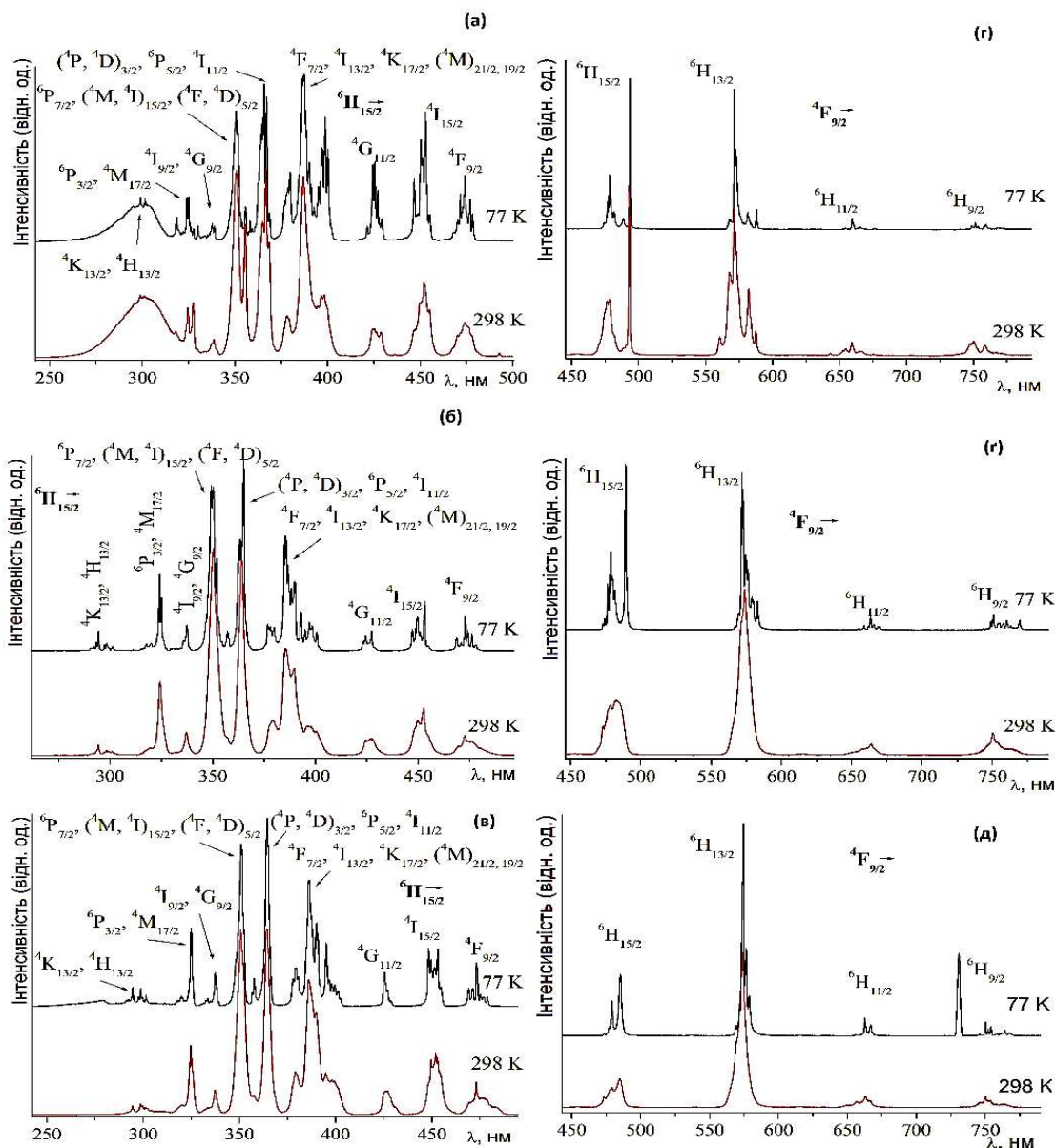


Рисунок 3.4.2.2.1. Спектри збудження емісії комплексів $\text{NMe}_4[\text{Dy}(\text{L}^1)_4]$ (а), $\text{NEt}_4[\text{Dy}(\text{L}^1)_4]$ (б) і $\text{PPh}_4[\text{Dy}(\text{L}^1)_4]$ (в) ($\lambda_{\text{ем}} = 572$ нм) і спектри емісії комплексів $\text{NMe}_4[\text{Dy}(\text{L}^1)_4]$ (г) і $\text{NEt}_4[\text{Dy}(\text{L}^1)_4]$ (r) і $\text{PPh}_4[\text{Dy}(\text{L}^1)_4]$ (д) ($\lambda_{36} = 350$ нм) у кристалічному стані за температури 298 та 77 К.

Показано, що колір емісії можна регулювати за рахунок заміни аліфатичного катіону на об'ємніший катіон PPh_4^+ . При кімнатній температурі комплекси

демонструють жовте випромінювання, тоді як при 77 К блакитно-жовті співвідношення збільшуються, змінюючи колір люмінесценції комплексів $\text{NMe}_4[\text{Dy}(\text{L}^1)_4]$ та $\text{NEt}_4[\text{Dy}(\text{L}^1)_4]$ на світло-жовтий.

3.4.2.3. Люмінесценція різнолігандних катіонних комплексів європію та тербію $[\text{Ln}(\text{L}^1)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$

Результати люмінесцентних досліджень кристалічних комплексів $[\text{Eu}(\text{L}^1)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ та $[\text{Tb}(\text{L}^1)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ при 77 та 298 К показано на рис. 3.4.2.3.1. У спектрах збудження люмінесценції наявні характерні для поглинання іонів $\text{Eu}(\text{III})$ і $\text{Tb}(\text{III})$ вузькі смуги в області довгих хвиль та широкі смуги збудження лігандів у області коротких. Широка смуга лігандів спостерігається при 320-400 нм у спектрі $[\text{Eu}(\text{L}^1)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$, а у спектрі $[\text{Tb}(\text{L}^1)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ – нижче 380 нм (рис. 3.4.2.3.1. а, б). Така різниця може бути обумовлена присутністю у спектрах збудження люмінесценції комплексів європію смуги переносу заряду з ліганду на метал [232]. При цьому, у спектрі поглинання комплексу $[\text{Nd}(\text{L}^1)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ (рис. 3.3.7) смуги розташовані до 320 нм. Зміщення смуг поглинання ліганду у спектрах збудження люмінесценції у порівнянні зі спектрами дифузного відбиття, очевидно, спричинене явищем поверхневого гасіння люмінесценції [214]. Крім того, у діапазоні 380 - 430 нм присутні також чисельні f-f переходи європію. Інтенсивність смуг переходів на синглетні рівні лігандів для комплексу тербію вища за інтенсивність f-f переходів, що вказує на кращу ефективність передачі енергії з ліганду на метал, порівняно з комплексом європію, для якого інтенсивність f-f переходів вища. Ефективність передачі енергії з ліганду на метал корелює із ΔE , яка є більш оптимальною для іону тербію, ніж для європію. Такої суттєвої різниці між спектрами збудження люмінесценції тербію і європію не спостерігалось для катіонних комплексів $[\text{Ln}(\text{L}^2)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ і трис-комплексів $[\text{Ln}(\text{L}^1)_3(\text{bpy})]$ [48, 173, розділ 3.4.2.4]. Смуга переходу ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ у спектрі збудження люмінесценції комплексу європію має найвищу інтенсивність.

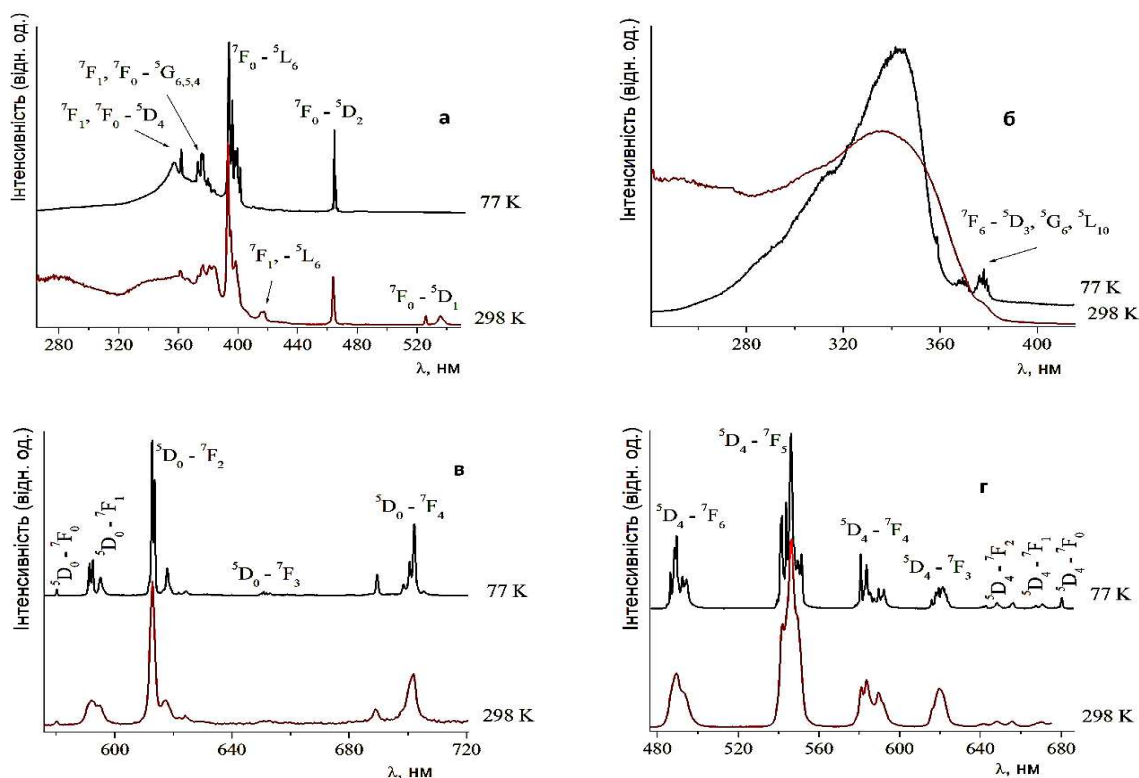


Рисунок 3.4.2.3.1. Спектри збудження емісії комплексів $[\text{Eu}(\text{L}^1)_2(\text{bpy})_2]\text{VPh}_4$ (а) ($\lambda_{\text{ем}} = 611$ нм), $[\text{Tb}(\text{L}^1)_2(\text{bpy})_2]\text{VPh}_4$ (б) ($\lambda_{\text{ем}} = 544$ нм) і спектри емісії комплексів $[\text{Eu}(\text{L}^1)_2(\text{bpy})_2]\text{VPh}_4$ (в) ($\lambda_{36} = 270$ нм), $[\text{Tb}(\text{L}^1)_2(\text{bpy})_2]\text{VPh}_4$ (г) ($\lambda_{36} = 343$ нм) у кристалічному стані за температури 298 та 77 К.

Спектри люмінесценції кристалічних комплексів європію та тербію складу $[\text{Ln}(\text{L}^1)_2(\text{bpy})_2]\text{VPh}_4$, записані при фотозбудженні сполук при 77 та 298 К представлено на рис. 3.4.2.3.1 в, г. При 298 К смуги у спектрах є дещо уширеними. У низькотемпературних спектрах спостерігається розщеплення смуг. Для збудження комплексу $[\text{Eu}(\text{L}^1)_2(\text{bpy})_2]\text{VPh}_4$ використано декілька різних довжин хвиль: 270, 350, 393 нм. Форма відповідних спектрів емісії не залежить від довжини хвилі збудження, що підтверджує однорідність зразку. Смуги у спектрах люмінесценції комплексів європію відповідають переходам ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0-4$), комплексів тербію – ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 6-0$). Найвищу інтенсивність у спектрах комплексів європію має смуга переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Смуга переходу ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ у спектрі емісії комплексу $[\text{Tb}(\text{L}^1)_2(\text{bpy})_2]\text{VPh}_4$ є домінуючою.

Криві спаду інтенсивності люмінесценції описуються моноекспоненціальними функціями. Час життя люмінесценції комплексу європію за кімнатної температури (1.76 мс) подібний до часу життя комплексу тербію (1.79 мс) (табл. 3.4.3.1, 3.4.3.2). Виявлено, що час життя люмінесценції комплексів європію та тербію залежить від температури (при 77 К – нижчий) і не залежить від довжини хвилі збуджуючого випромінювання.

3.4.2.4. Трис-комплекси тербію і диспрозію $[\text{Ln}(\text{L}^1)_3(\text{bpy})]$

Спектри збудження люмінесценції кристалічних комплексів $[\text{Tb}(\text{L}^1)_3(\text{bpy})]$ і $[\text{Dy}(\text{L}^1)_3(\text{bpy})]$ при кімнатній температурі (рис. 3.4.2.4.1, 3.4.2.4.2 (а)) отримано моніторингом випромінювання з довжинами хвилі 545 і 575 нм, відповідно. Спектри люмінесценції (рис. 3.4.2.4.1 (б) і рис. 3.4.2.4.2 (б, в)) були отримані шляхом збудження зразків довжиною хвилі 330 нм. Широкі смуги у спектрах збудження люмінесценції в області 240–350 нм віднесено до π - π^* переходів 2,2'-дипіридилу. Їх інтенсивність вища, ніж для f-f переходів лантаноїдів, отже, ліганд 2,2'-дипіридил ефективно сенсibiliзує люмінесценцію Tb(III) та Dy(III). Ці смуги дещо зміщені в довгохвильову область відносно смуг спектру поглинання комплексу $[\text{Nd}(\text{L}^1)_3\text{bpy}]$ (рис. 3.3.4).

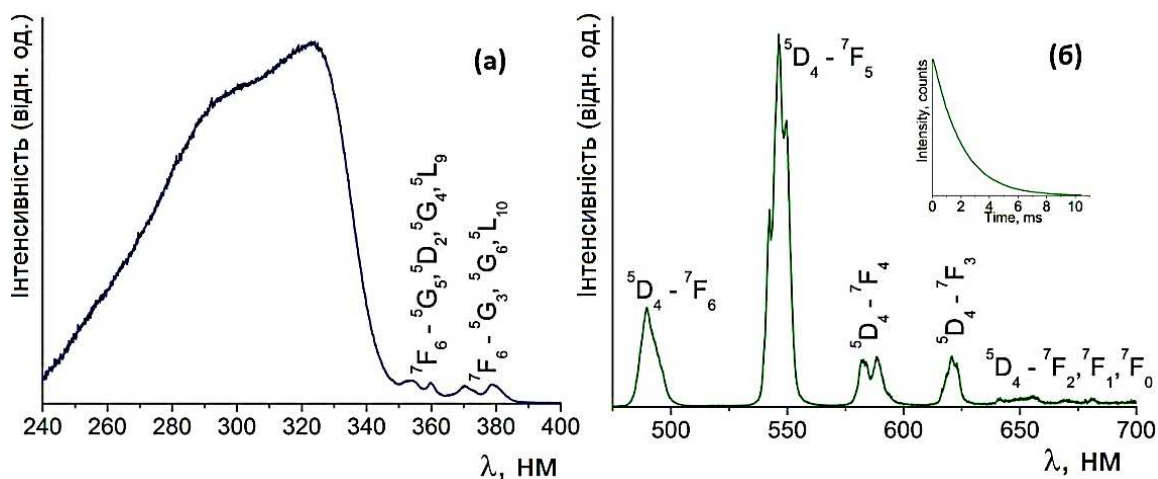


Рисунок 3.4.2.4.1. Спектри збудження люмінесценції (а) та емісії (б) комплексу $[\text{Tb}(\text{L}^1)_3\text{bpy}]$ у кристалічному стані при кімнатній температурі ($\lambda_{\text{ем}}=545$ нм, $\lambda_{\text{зб}}=330$ нм).

Спектр емісії комплексу $[\text{Tb}(\text{L}^1)_3(\text{bpy})]$ (рис. 3.4.2.4.1 (б)) складається з вузьких смуг з максимумами при 489, 546, 585, 620, ~655, ~670, ~680 нм, віднесених до переходів $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{6-0}$. Смуги флуоресценції лігандів у спектрі відсутні, що вказує на ефективну передачу енергії з ліганду на метал, яка забезпечується достатньо високим положенням найнижчих триплетних рівнів лігандів. Смуга переходу $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ є домінуючою у спектрі, що характерно для сполук тербію. Час життя люмінесценції вимірювався шляхом моніторингу найбільш інтенсивного переходу тербію $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ і виявився рівним 2.0-2.2 мс (табл. 3.4.3.2) в залежності від довжини хвилі збудження (320 і 290 нм, відповідно). Залежність часу життя люмінесценції лантанодів від довжини хвилі збуджуючого випромінювання є поширеним явищем [36, 221].

Фотолюмінесценцію $[\text{Dy}(\text{L}^1)_3(\text{bpy})]$ зареєстровано у видимій і ближній інфрачервоній областях (рис. 3.4.2.4.2 б, в). Спектри характеризуються наявністю вузьких смуг випромінювання f-f переходів Dy(III) та відсутністю смуг флуоресценції лігандів. Останні є досить розповсюдженими у спектрах змішанолігандних трис-комплексів диспрозію на основі β -дикетонів через невелику різницю енергій між триплетним станом ліганду і емісійним рівнем іона Dy(III) [233]. У випадку комплексу $[\text{Dy}(\text{L}^1)_3(\text{bpy})]$ декілька збуджених станів Dy(III) можуть отримувати енергію від органічних лігандів: $^4\text{G}_{11/2}$, $^4\text{I}_{15/2}$ та випромінювальний $^4\text{F}_{9/2}$, оскільки енергія найнижчого триплетного рівня лігандів для комплексів $[\text{Ln}(\text{L}^1)_3(\text{bpy})]$ є досить високою – 23809 cm^{-1} [173].

У діапазоні видимого світла (рис. 3.4.2.4.2 (б)) смуга надчутливого переходу (575 нм), що відповідає жовтому випромінюванню, є більш інтенсивною, порівняно зі смугою у діапазоні синього світла (481-486 нм). Співвідношення інтегральної інтенсивності смуг $(^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}) / (^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2})$ дорівнює 0.41, що характерно для КАФ-комплексів диспрозію [69, 234]. Смуги $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$ (663 нм) і $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$ (750 нм) для дослідженого комплексу, типово, мають низьку інтенсивність. У ближньому ІЧ-діапазоні іон Dy(III)

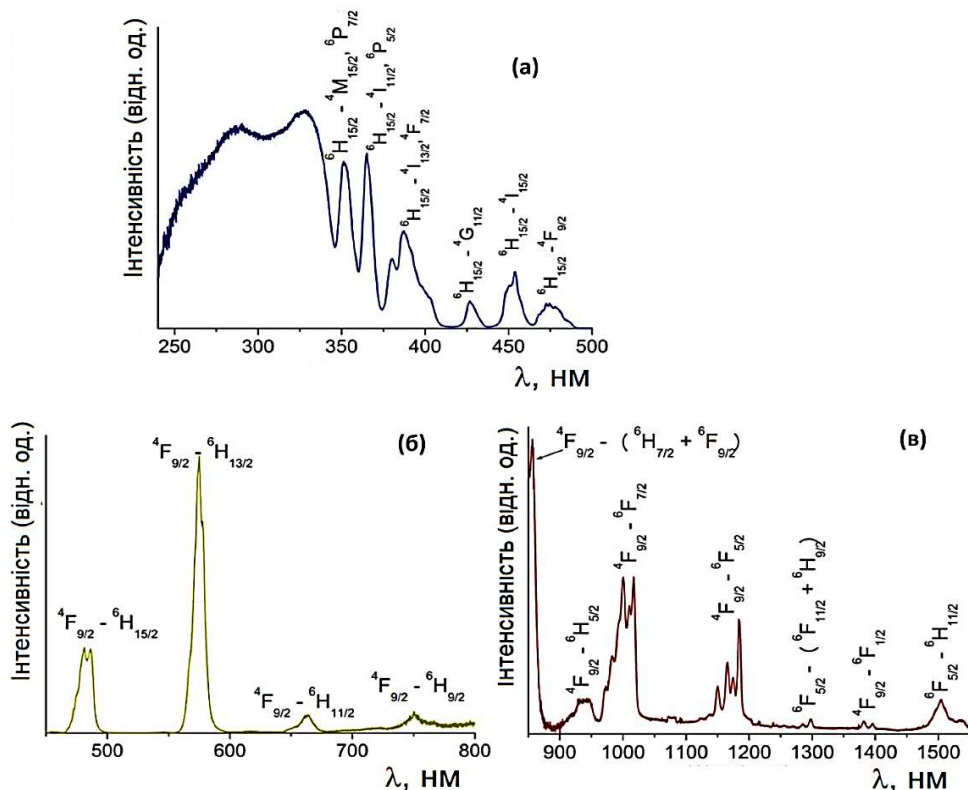


Рисунок 3.4.2.4.2. Спектри збудження люмінесценції (а) та емісії (б, в) комплексу $[Dy(L^1)_3(bpy)]$ у кристалічному стані при кімнатній температурі ($\lambda_{\text{ем}} = 575$ нм, $\lambda_{36} = 330$ нм).

має кілька важливих переходів, що представляють інтерес для оптичного зв'язку [235]. Спектр люмінесценції комплексу $[Dy(L^1)_3(bpy)]$ в області 850–1550 нм містить кілька розщеплених смуг (рис. 3.4.2.4.2 (в)). Значення інтенсивності першої смуги переходу ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{7/2} + {}^6F_{9/2}$ може бути некоректним, оскільки обидва детектори R928P і DSS-IGA020 L мають низьку чутливість на довжинах хвилі 800–900 нм. Смуги ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6F_{7/2}$ (970–1025 нм) та ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6F_{5/2}$ (1130–1205 нм) мають досить високі інтенсивності, що характерно для спектрів змішанолігандних трис- β -дикетонатних комплексів диспрозію [233, 235] і відрізняється від спектру тетракіс-КАФ комплексу диспрозію $[Na_2Dy(CAPh)_4(OTf)DMF]$ [5]. Менш інтенсивні смуги у спектрі $[Dy(L^1)_3(bpy)]$ у діапазоні ближнього ІЧ випромінювання були віднесені до переходів ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ (900–

960 нм), ${}^4F_{11/2} + {}^6H_{9/2} \rightarrow {}^6F_{5/2}$ (1280–1290 нм), ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6F_{1/2}$ (1375–1400 нм) та ${}^6F_{5/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ (1480–1550 нм).

3.4.2.5. Біс- і трис- комплекси європію та тербію $[\text{Ln}(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)(\text{bpy})]$ і $[\text{Ln}(\text{L}^2)_3(\text{bpy})]$

Спектри збудження люмінесценції та спектри люмінесценції одержаних кристалічних біс- і трис- $(\text{L}^2)^-$ комплексів європію та тербію загальних формул $[\text{Ln}(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)(\text{bpy})]$ і $[\text{Ln}(\text{L}^2)_3(\text{bpy})]$ наведено на рис. 3.4.2.5.1, 3.4.2.5.2. Спектри збудження люмінесценції сполук $[\text{Eu}(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)(\text{bpy})]$, $[\text{Tb}(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)(\text{bpy})]$, $[\text{Eu}(\text{L}^2)_3(\text{bpy})]$ і $[\text{Tb}(\text{L}^2)_3(\text{bpy})]$ (298 К) (рис. 3.4.2.5.1) складаються з широких смуг в діапазоні 260–340 нм для європію та 240–380 нм для тербію, які відповідають переходам на синглетні рівні лігандів, і вузьких смуг f-f переходів лантаноїдів. Порівняно з виглядом спектрів поглинання в УФ області відповідних біс- і трис-комплексів (рис. 3.3.4), широкі смуги у спектрах збудження емісії зміщені в довгохвильову ділянку. Для комплексів тербію (рис. 3.4.2.5.1 (в), (г)) більшість f-f переходів перекриваються зі смугою поглинання ліганду. Подібно до спектрів сполук $[\text{Ln}(\text{L}^1)_2(\text{bpy})_2]\text{VPh}_4$, спектри збудження люмінесценції біс- і трис- $(\text{L}^2)^-$ -комплексів тербію за кімнатної температури демонструють вищу ефективність передачі енергії ліганд-метал, ніж комплексів європію, що відображається на співвідношенні інтенсивності смуги поглинання ліганду до смуг $4f \rightarrow 4f$. Серед f-f переходів європію смуга ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ є домінуючою.

Спектри люмінесценції обох типів комплексів (рис. 3.4.2.5.2, $\lambda_{36} = 314$ нм) складаються з груп вузьких смуг переходів ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0-4$) йона $\text{Eu}(\text{III})$ та ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 6-0$) йона $\text{Tb}(\text{III})$. Подібно до вище описаних комплексів, у спектрах емісії біс- і трис-комплексів європію $[\text{Eu}(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)(\text{bpy})]$ та $[\text{Eu}(\text{L}^2)_3\text{bpy}]$ домінує смуга переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Присутність переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, кількість штарківських компонентів переходів ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0-4$) та висока інтенсивність переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ порівняно з дозволим магнітним

переходом ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ вказує на низьку симетрію йона Eu(III) у комплексах $[\text{Eu(L}^2)_2(\text{NO}_3)(\text{bpy})]$ та $[\text{Eu(L}^2)_3\text{bpy}]$.

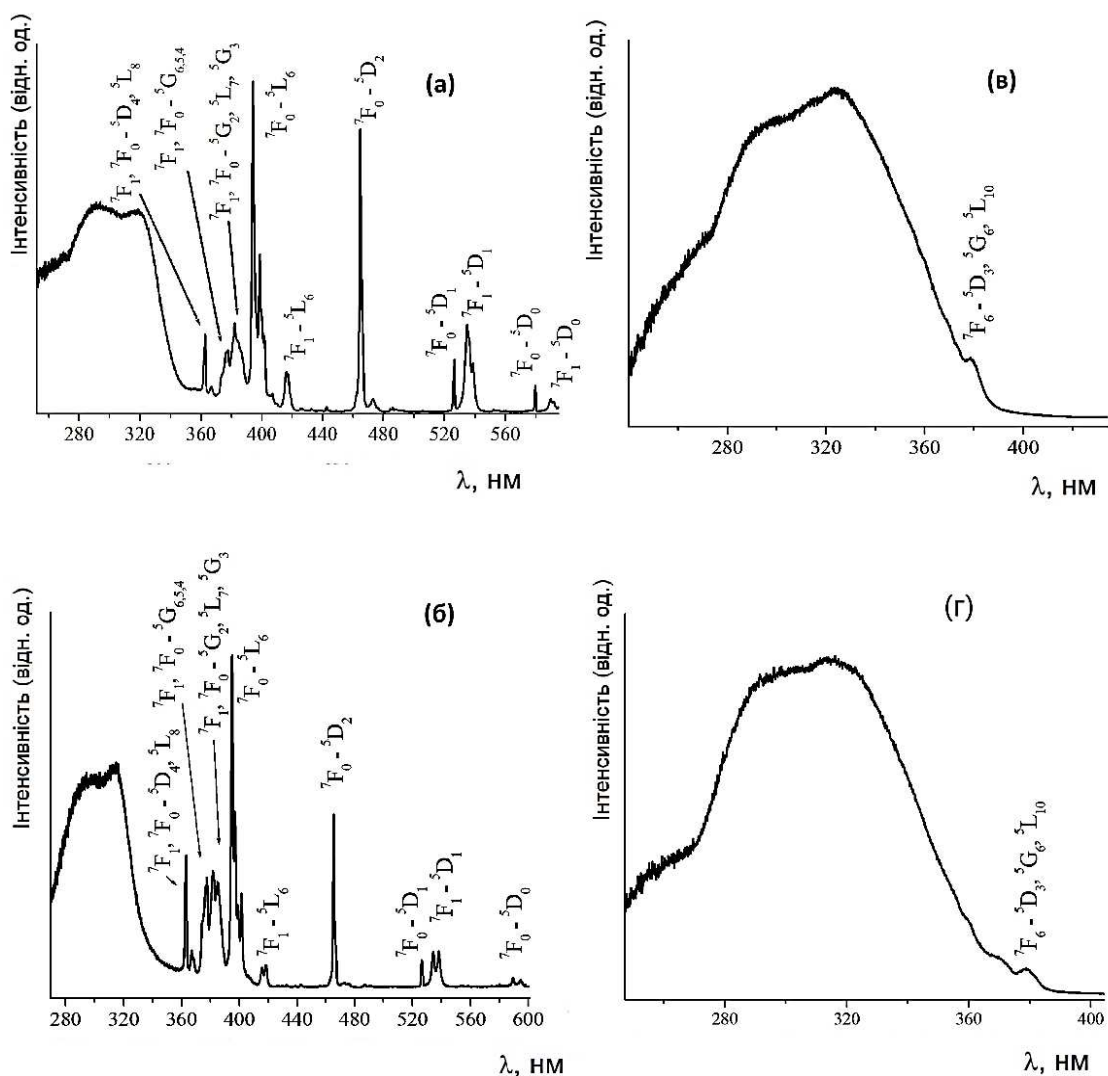


Рисунок 3.4.2.5.1. Спектри збудження емісії комплексів у кристалічному стані: $[\text{Eu(L}^2)_2(\text{NO}_3)(\text{bpy})]$ (а), $[\text{Eu(L}^2)_3(\text{bpy})]$ (б) ($\lambda_{\text{ем}} = 614$ нм), $[\text{Tb(L}^2)_2(\text{NO}_3)(\text{bpy})]$ (в), $[\text{Tb(L}^2)_3(\text{bpy})]$ (г) ($\lambda_{\text{ем}} = 545$ нм) за температури 298 К.

У спектрах люмінесценції комплексів тербію (рис. 3.4.2.5.2 (в), (г)) найбільшу інтенсивність має смуга переходу ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$. Найнижча інтенсивність для переходів ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 2-0$). Смуга переходу ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_0$ з максимумом при 682 нм для $[\text{Tb(L}^2)_2(\text{NO}_3)(\text{bpy})]$ є синглетом, однак, на основі цієї інформації неможливо зробити

висновки про симетрію іона Tb(III) у кристалічній структурі, оскільки Штарківський підрівень 5D_4 заселений при кімнатній температурі.

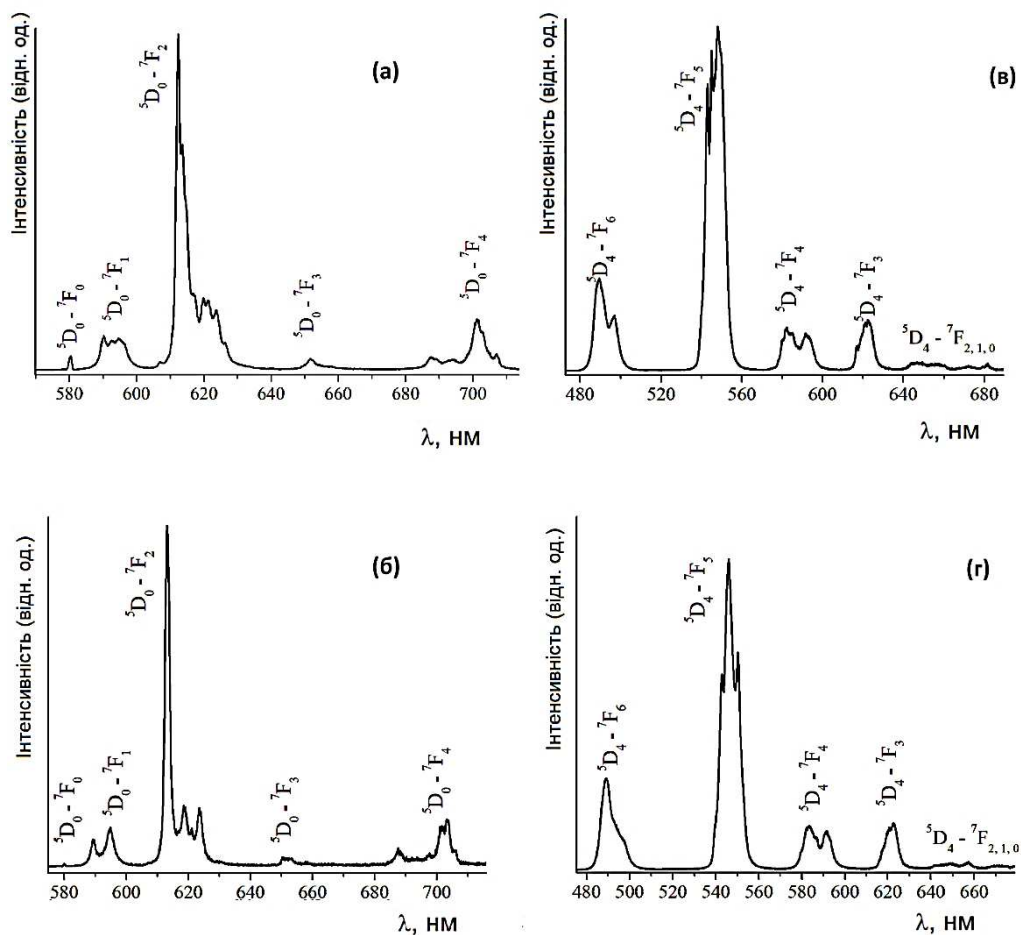


Рисунок 3.4.2.5.2. Спектри емісії комплексів у кристалічному стані: $[\text{Eu}(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)(\text{bpy})]$ (а), $[\text{Eu}(\text{L}^2)_3(\text{bpy})]$ (б), $[\text{Tb}(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)(\text{bpy})]$ (в), $[\text{Tb}(\text{L}^2)_3(\text{bpy})]$ (г) ($\lambda_{36} = 314$ нм) за температури 298 К.

Криві спаду інтенсивності люмінесценції рівнів 5D_0 та 5D_4 комплексів Eu(III) та Tb(III) реєстрували при кімнатній температурі шляхом моніторингу випромінювання переходів $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ та $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, відповідно. Криві спаду емісії були описані моноекспоненціальними функціями. Значення часу життя люмінесценції подані в таблиці 3.4.3.1, 3.4.3.2.

3.4.2.6. Катіонні комплекси європію та тербію $[\text{Ln}(\text{L}^3)_2(\text{bpy})_2]\text{VPh}_4$

Результати люмінесцентних досліджень кристалічних комплексів $[\text{Eu}(\text{L}^3)_2(\text{bpy})_2]\text{VPh}_4$ та $[\text{Tb}(\text{L}^3)_2(\text{bpy})_2]\text{VPh}_4$ при 77 та 298 К показано на рис. 3.4.2.6.1. У спектрах збудження люмінесценції катіонних комплексів присутні характерні для поглинання іонів $\text{Eu}(\text{III})$ і $\text{Tb}(\text{III})$ вузькі смуги у довгохвильовій частині спектру та

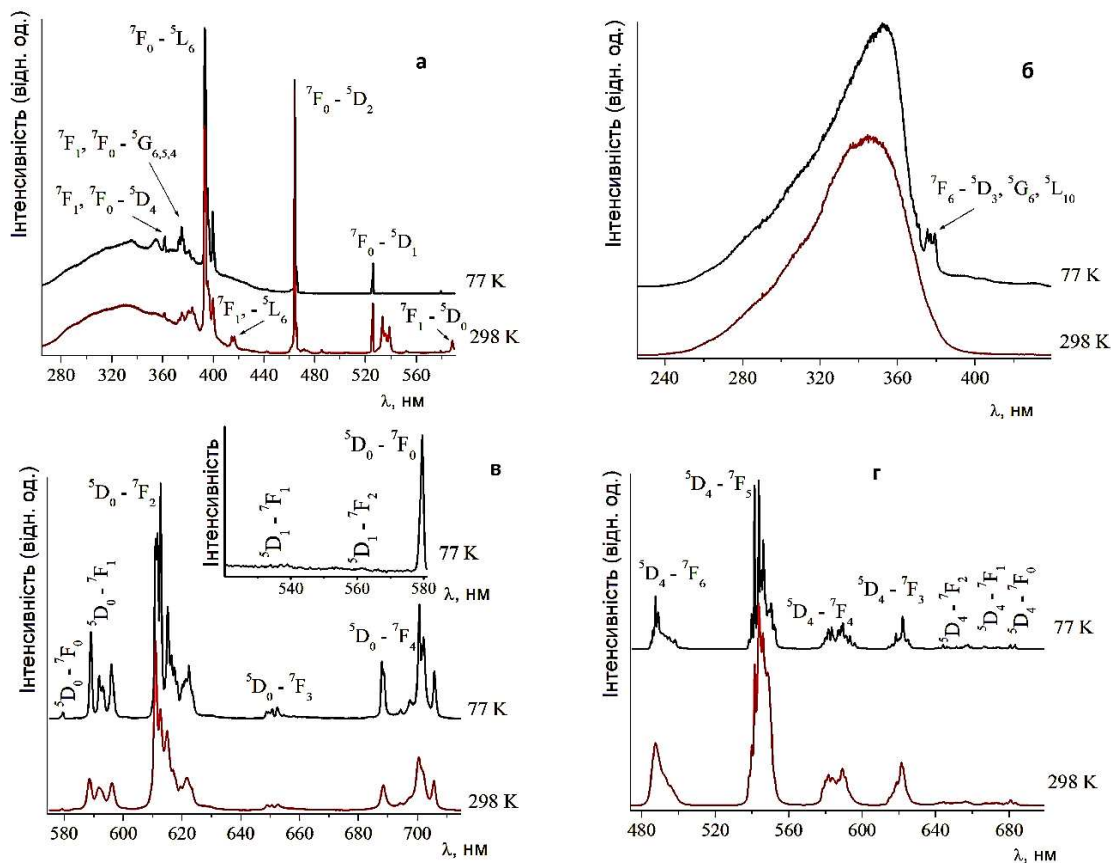


Рисунок 3.4.2.6.1. Спектри збудження емісії комплексів $[\text{Eu}(\text{L}^3)_2(\text{bpy})_2]\text{VPh}_4$ (а) ($\lambda_{\text{ем}} = 611$ нм), $[\text{Tb}(\text{L}^3)_2(\text{bpy})_2]\text{VPh}_4$ (б) ($\lambda_{\text{ем}} = 544$ нм) і спектри емісії комплексів $[\text{Eu}(\text{L}^3)_2(\text{bpy})_2]\text{VPh}_4$ (в) ($\lambda_{36} = 270$ нм), $[\text{Tb}(\text{L}^3)_2(\text{bpy})_2]\text{VPh}_4$ (г) ($\lambda_{36} = 343$ нм) у кристалічному стані за температури 298 та 77 К.

широкі смуги збудження лігандів у короткохвильовій області спектрів. Широка смуга лігандів для $[\text{Eu}(\text{L}^3)_2(\text{bpy})_2]\text{VPh}_4$ спостерігається нижче 430 нм, а для $[\text{Tb}(\text{L}^3)_2(\text{bpy})_2]\text{VPh}_4$ – нижче 380 нм. Вони зміщені в довгохвильову область порівняно зі спектром

поглинання (рис. 3.4.2.6.1). Подібно до катіонних комплексів на основі КАФ ліганду HL¹, смуги переходів на синглетні рівні лігандів для комплексу тербію [Tb(L³)₂(bpy)₂]BPh₄ інтенсивніші за f-f переходи, а для європію – навпаки. Отже, порівняно з комплексом європію, для тербію спостерігається вища ефективність передачі енергії з ліганду на метал. Найінтенсивнішою у спектрах збудження люмінесценції комплексів європію є смуга переходу ⁷F₀→⁵L₆. У спектрах люмінесценції комплексів європію і тербію наявні смуги переходів ⁵D₀→⁷F_J (J = 0–4) і ⁵D₄→⁷F_J (J = 6–0), відповідно. Смуги у спектрах за кімнатної температури дещо уширені, а у низькотемпературних спектрах – розщеплені. Смуга переходу ⁵D₀→⁷F₂ у спектрі комплексу європію має найвищу інтенсивність. Смуга переходу ⁵D₄→⁷F₅ у спектрі комплексу тербію є найінтенсивнішою. Криві спаду інтенсивності емісії описуються моноекспоненційними функціями. Значення часу життя емісії комплексів подані в таблиці 3.4.3.1, 3.4.3.2.

3.4.3. Порівняльна характеристика люмінесцентних властивостей синтезованих комплексів європію та тербію

Часи життя емісії та деякі фотофізичні дані, отримані зі спектрів люмінесценції для представлених комплексів Eu³⁺ і Tb³⁺, наведені в табл. 3.4.3.1 – 3.4.3.2. Співставлення геометрії координаційних поліедрів центральних йонів синтезованих комплексів європію (визначених за даними РСТА) з величинами їх червоно-помаранчевих співвідношень, точковими групами симетрії (визначеними зі спектрів емісії згідно з [236, 237]) та часом життя люмінесценції представлено в додатку 8.

Аналіз співвідношення інтенсивностей смуг поглинання лігандів і f-f переходів у спектрах збудження люмінесценції біс- і трис-комплексів показав, що здебільшого ефективність сенсibiliзації лігандами люмінесценції Tb(III) є більш ефективно, ніж у випадку Eu(III) і Dy(III). Найбільш виражена різниця у ефективності сенсibiliзації лігандами люмінесценції даних іонів лантаноїдів спостерігалась для катіонних комплексів [Ln(L¹)₂(bpy)₂]BPh₄ та [Ln(L³)₂(bpy)₂]BPh₄.

Інтегральне співвідношення інтенсивностей ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (червоно-оранжеве співвідношення), також відоме як асиметричне співвідношення, за кімнатної температури дорівнює 2.7 для комплексу Eu(III) з катіоном NMe_4^+ і 2.6 – для комплексу з катіоном NEt_4^+ . Ці величини співставні зі значеннями деяких інших тетракіс-КАФ комплексів Eu^{3+} з катіонами цезію та NEt_4^+ (4.1 [65], 3.9 [238], 2.6 [69]), тетракіс-САФ комплексів Eu^{3+} з катіонами натрію (4.0 і 6.4 [197]) та тетракіс-САФ комплексу з тетраетиламонієм (1.2 [199]). Значення червоно-помаранчевого співвідношення для комплексу з катіоном PPh_4^+ становить 7.5 і є меншим порівняно з іншим відомим тетракіс-КАФ комплексом із тетрафенілфосфонієм катіоном (8.2 [68]). Варто зауважити, що, як правило, дане співвідношення збільшується при відхиленні від центросиметричного оточення, або при наявності сильнополяризованих лігандів, але не може слугувати для оцінки симетрії оточення центрального атома [135, 237, 239].

Відношення інтенсивностей переходів $I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2) / I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$ для катіонних комплексів нижчі, ніж для біс- і трис-комплексів $[Eu(L^2)_2(NO_3)(bpy)]$ та $[Eu(L^2)_3(bpy)]$. Для сполуки $[Eu(L^1)_2(bpy)_2]BPh_4$ червоно/помаранчеве співвідношення має значення 3.5 і є нижчим, ніж для аналогічних комплексів з HL^2 [48] і HL^3 . Червоно-помаранчеве співвідношення при 298 К для комплексу $[Eu(L^2)_2(NO_3)(bpy)]$ становить 6.5, а для $[Eu(L^2)_3bpy]$ – 5.7. Значення даного співвідношення для комплексів з асиметричною координаційною сферою, таких як трис- β -дикетонатні і трис-КАФ комплекси європію [59, 240, 241], є співставними з отриманими величинами для біс- і трис-комплексів $[Eu(L^2)_2(NO_3)(bpy)]$ і $[Eu(L^2)_3bpy]$.

Симетрія оточення ЦА, визначена за результатами рентгеноструктурного аналізу, для більшості вивчених комплексів не співпадає із симетрією, визначеною за кількістю компонент смуг у спектрах люмінесценції. Неспівпадіння симетрії оточення ЦА знайдених методами РСТА і люмінесцентної спектроскопії підтверджує те, що на люмінесцентні властивості впливає не тільки геометрія координаційного поліедру, а і поляризаційна здатність атомів координаційного оточення європію. Не знайдено

кореляції між симетрією оточення ЦА комплексів і величинами червоно-оранжевого співвідношення. Що також є свідченням впливу природи зовнішньосферних протийонів на спектральні властивості комплексів.

Найвище значення часу життя люмінесценції за кімнатної температури серед описаних у цій роботі рядів комплексів як європію, так і тербію, продемонстрували КС складу $\text{NEt}_4[\text{Ln}(\text{L}^1)_4]$, а найнижче – $\text{PPh}_4[\text{Eu}(\text{L}^1)_4]$ і $[\text{Tb}(\text{L}^2)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$. Для комплексів з катіонами тетраалкіламонію час згасання люмінесценції більш ніж на мілісекунду перевищує такий для $\text{PPh}_4[\text{Ln}(\text{L}^1)_4]$. Найдовший час життя емісії (2.9 мс) для описаних в цій роботі типів тетракіс-комплексів зафіксовано для $\text{NEt}_4[\text{Tb}(\text{L}^1)_4]$, а найкоротший (1.44 мс) – для $\text{PPh}_4[\text{Eu}(\text{L}^1)_4]$. Час життя тетракіс-комплексів тербію при 77 К нижчий, ніж при 298 К, в той час як для комплексів європію закономірність не помітна.

Значення часів життя люмінесценції для комплексів $[\text{Ln}(\text{L}^1)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ залежать від температури, а саме, при 77 К – нижчі. Часи життя емісії комплексів тербію і європію є подібними. Порівняно з іншими типами комплексів на основі $[\text{L}^1]^-$: τ_{obs} при кімнатній температурі комплексу $[\text{Eu}(\text{L}^1)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ менший, ніж для аніонних комплексів із катіонами тетраалкіламонію; вищий, ніж для $\text{PPh}_4[\text{Eu}(\text{L}^1)_4]$ і $[\text{Eu}(\text{L}^1)_3\text{bpy}]$; τ_{obs} комплексу $[\text{Tb}(\text{L}^1)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ менший, ніж для аніонних комплексів із амонієвими катіонами і $[\text{Tb}(\text{L}^1)_3\text{bpy}]$; подібний до часу життя $\text{PPh}_4[\text{Tb}(\text{L}^1)_4]$.

Часи життя люмінесценції при 300 К комплексів $[\text{Ln}(\text{L})_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ з лігандами $[\text{L}^3]^-$ і $[\text{L}^2]^-$ є подібними і нижчими, ніж із $[\text{L}^1]^-$. Порівняно з деякими моноядерними САФ-вмісними трис- і тетракіс-комплексами, сполуки $[(\text{Eu}, \text{Tb})(\text{L}^3)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ при 300 К демонструють як нижчі [53, 131, 197, 199] так і вищі [198] значення часів життя люмінесценції.

Отримані значення часу життя для комплексу $[\text{Tb}(\text{L}^2)_3(\text{bpy})]$ при 298 К є одними з найвищих, відомих для змішанолігандних трис-комплексів тербію на основі КАФ лігандів [36, 56] і значно вищі порівняно зі змішанолігандними комплексами тербію з β -дикетонами [242, 243, 244]. Причиною може бути зменшення кількості

високоенергетичних коливань у хелатному фрагменті КАФ порівняно з β -дикетонами. Для аналогічного комплексу європію [173] час життя емісії співвимірний з відомими трис-КАФ комплексами [36].

Для трис-комплексів європію і тербію $[Ln(L^2)_3bpy]$ значення часу життя емісії при 298 К дещо вищі, порівняно з біс-комплексами $[Ln(L^2)_2(NO_3)(bpy)]$.

У сумарних ймовірностях випромінювальних та безвипромінювальних переходів $(A_{rad} + A_{nrad})$ для отриманих комплексів європію домінує випромінювальний внесок (A_{rad}) . Власні квантові виходи Q_{Ln}^{Ln} комплексів європію, розраховані на основі вимірюваних часів життя емісії при 300 К, становлять 58-78 %. Найвищий власний квантовий вихід (78 %) отримано для комплексів $NEt_4[Eu(L^1)_4]$ і $[Eu(L^2)_2(NO_3)(bpy)]$. Розраховані власні квантові виходи отриманих комплексів $Eu(III)$ співмірні з багатьма координаційними сполуками на основі КАФ [36]. Для комплексів $[Eu(L^{1,2,3})_2(bpy)_2]VPh_4$ одержано близькі значення власних квантових виходів (Q_{Ln}^{Ln}) , які є меншими, ніж для решти досліджених в цій роботі комплексів європію. Імовірність безвипромінювальних переходів A_{nrad} , для катіонного комплексу європію на основі HL^3 вища, ніж для аналогічних комплексів на основі лігандів $HL^{1,2}$, що результується у дещо нижчому власному квантовому виході катіонного біс-САФ комплексу. Значення A_{rad} для $[Eu(L^2)_2(NO_3)(bpy)]$ є більшим, ніж для $[Eu(L^2)_3bpy]$, тоді як A_{nrad} майже однакове, що призводить до трохи вищого значення Q_{Ln}^{Ln} для біс-комплексу. Отже, нітрат аніон не є суттєвим гасником f-f люмінесценції, натомість більш асиметричне оточення лантаноїдів у біс-комплексах обумовлює більшу ймовірність випромінювальних переходів.

Для чотирьох КС $Eu(III)$ були виміряні загальні квантові виходи люмінесценції при збудженні на довжині хвилі 254 нм (3.3-7.9%) і розраховані значення ефективності люмінесценції η_{sens} (4.2-10 %). Найвищі значення загального квантового виходу Q_{Ln}^L (6.3 і 7.9 %, відповідно) і ефективності люмінесценції (≈ 10 %) показали комплекси $[Eu(L^2)_2(bpy)_2]VPh_4$ і $[Eu(L^2)_3(bpy)]$. Найнижчі значення Q_{Ln}^L (3.3%) та η_{sens} (4.2%) продемонстрував комплекс $[Eu(L^2)_2(NO_3)(bpy)]$. Кореляція між інтенсивністю смуги

поглинання лігандів у спектрах збудження люмінесценції і значеннях ефективності сенсibiliзації не прослідковується. Це може бути пов'язано з тим, що вимірювання загальних квантових виходів проводили на неоптимальній для досліджуваних комплексів довжині хвилі 254 нм.

Таблиця 3.4.3.1. Люмінесцентні характеристики кристалічних комплексів європію.

| Комплекс | τ_{rad} , мс | τ_{obs} , мс | | A_{rad} , с ⁻¹ | A_{tot} , с ⁻¹ | A_{nrad} , с ⁻¹ | $Q^{\text{Ln}}_{\text{Ln}}$, % | Q^{L}_{Ln} , % | η_{sens} , % |
|---|-----------------------------|--------------------------|-------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|--|------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|
| | | 298 К | 77 К | | | | | | |
| $\text{NMe}_4[\text{Eu}(\text{L}^1)_4]$ | 3.64 | 2.65 ^a | 2.72 ^d | 275 | 377 | 102 | 73 | - | - |
| $\text{NEt}_4[\text{Eu}(\text{L}^1)_4]$ | 3.57 | 2.78 ^a | 2.77 ^d | 280 | 360 | 80 | 78 | - | - |
| $\text{PPh}_4[\text{Eu}(\text{L}^1)_4]$ | 1.89 | 1.45 ^b | 1.43 ^b | 529 | 690 | 161 | 76 | - | - |
| $[\text{Eu}(\text{L}^1)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ | 3.03 | 1.76 ^b | 1.74 ^a | 330 | 568 | 238 | 58 | 5.7 | 9.8 |
| $[\text{Eu}(\text{L}^1)_3\text{bpy}]$ [173] | - | 1.7 ^r | 1.8 ^r | - | - | - | - | - | - |
| $[\text{Eu}(\text{L}^2)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ [48] | 2.54 | 1.59 ^a | 1.23 ^b | 393 | 628 | 235 | 62 | 6.3 | 10 |
| $[\text{Eu}(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)(\text{bpy})]$ | 2.23 | 1.74 ^a | 1.59 ^c | 448 | 574 | 126 | 78 | 3.3 | 4.2 |
| $[\text{Eu}(\text{L}^2)_3\text{bpy}]$ | 2.45 | 1.88 ^a | - | 408 | 532 | 124 | 77 | 7.9 | 10 |
| $[\text{Eu}(\text{L}^3)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ | 2.78 | 1.58 ^a | - | 360 | 633 | 273 | 57 | - | - |

^a - $\lambda_{36} = 394$ нм, ^b - $\lambda_{36} = 277$ нм, ^b - $\lambda_{36} = 254$ нм, ^r - $\lambda_{36} = 355$ нм, ^d - $\lambda_{36} = 300$ нм, ^c - $\lambda_{36} = 315$ нм.

Таблиця 3.4.3.2. Люмінесцентні характеристики кристалічних комплексів тербію за кімнатної температури і при 77 К.

| Комплекс | λ_{36} , нм | | λ_{em} , нм | τ_{obs} , мс | |
|---|---------------------|------|----------------------------|--------------------------|------|
| | 298 К | 77 К | | 298 К | 77 К |
| $\text{NMe}_4[\text{Tb}(\text{L}^1)_4]$ | 368 | 368 | 543 | 2.44 | 2.28 |

| Комплекс | λ_{36} , нм | | λ_{em} , нм | τ_{obs} , мс | |
|---|---------------------|------|---------------------|-------------------|------|
| | 298 К | 77 К | | 298 К | 77 К |
| NEt ₄ [Tb(L ¹) ₄] | 368 | 368 | 546 | 2.90 | 2.66 |
| PPh ₄ [Tb(L ¹) ₄] | 368 | 319 | 545 | 1.78 | 1.59 |
| [Tb(L ¹) ₃ bpy] | 290 | - | 545 | 2.22 | - |
| [Tb(L ¹) ₂ (bpy) ₂]BPh ₄ | 336 | 345 | 546 | 1.79 | 1.72 |
| [Tb(L ²) ₂ (bpy) ₂]BPh ₄ [48] | 290 | 315 | 545 | 1.65 | 1.98 |
| [Tb(L ²) ₂ (NO ₃)(bpy)] | 296 | - | 548 | 1.97 | - |
| [Tb(L ²) ₃ bpy] | 296 | - | 546 | 2.30 | - |
| [Tb(L ³) ₂ (bpy) ₂]BPh ₄ | 345 | 345 | 545 | 1.86 | 1.79 |

3.5. Дослідження термічної стійкості комплексів

Встановлення області термічної стійкості комплексів лантаноїдів є принципово важливою умовою для їх можливого використання при створенні металоорганічних люмінесцентних електродіодів (MOLED), так як пристрій може нагріватися до температур понад 100 °С [245].

За допомогою методу термогравіметричного аналізу було досліджено термічну стійкість комплексів лантаноїдів NMe₄[Nd(L¹)₄], NEt₄[Ln(L¹)₄] (Ln = La, Nd, Eu, Dy), [Ln(L¹)₃bpy] (Ln = Tb, Dy), [Tb(L¹)₂(bpy)₂]BPh₄, [Ln(L²)₂(bpy)₂]BPh₄ (Ln = Eu, Tb), [Gd(L²)₂(NO₃)(bpy)], [Ln(L²)₃bpy] (Ln = La, Gd), [La(L²)(NO₃)₂(bpy)₂], [Tb(L³)₂(bpy)₂]BPh₄ (рис. 3.5.1-3.5.3) в діапазоні температур від кімнатної до 600 °С в атмосфері повітря. Узагальнені результати дослідження наведені у додатку 9. Експеримент для PPh₄[Nd(L¹)₄] (T_{пл} = 103 °С) було описано в роботі [163]. Найсуттєвіша втрата маси тетракис-комплексів відбувається до або одразу після плавлення комплексів в діапазоні температур 150-250 °С; для біс- і трис-КАФ комплексів – від 135 до 300 °С. Роклад продовжується до кінця експерименту для всіх досліджуваних сполук, окрім

$[\text{Tb}(\text{L}^2)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$, $[\text{Tb}(\text{L}^3)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ та $[\text{La}(\text{L}^2)(\text{NO}_3)_2(\text{bpy})_2]$, для яких наприкінці досліджуваного діапазону температур втрата маси не спостерігалась.

Дериватограми тетракіс- $(\text{L}^1)^-$ комплексів із тетраметил- і тетраетиламонієвим катіоном показані на рис. 3.5.1 а-г. При нагріванні комплексів $\text{NMe}_4[\text{Nd}(\text{L}^1)_4]$ до $150\text{ }^\circ\text{C}$ та $\text{NEt}_4[\text{Ln}(\text{L}^1)_4]$ до $150\text{-}160\text{ }^\circ\text{C}$ втрати маси не спостерігається. При подальшому нагріванні сполуки починають стрімко розкладатися. Комплекси $\text{NEt}_4[\text{Ln}(\text{L}^1)_4]$ розкладаються одразу після плавлення, якому відповідає перший ендотермічний ефект на кривих ДТА, тоді як $\text{NMe}_4[\text{Nd}(\text{L}^1)_4]$ зазнає розкладу без плавлення. Тому для комплексу $\text{NMe}_4[\text{Nd}(\text{L}^1)_4]$ на кривій ДТА не візуалізується ендотермічний ефект, що відповідає процесу плавлення комплексу. Перша втрата маси для цієї сполуки у кількості 35 % відбувається до $200\text{ }^\circ\text{C}$ і супроводжується екзотермічним ефектом при $204\text{ }^\circ\text{C}$. Комплекси $\text{NEt}_4[\text{Ln}(\text{L}^1)_4]$ починають стрімко розкладатися в діапазоні температур від 150 до $205\text{ }^\circ\text{C}$, втрачаючи при цьому 40-44 % маси. Описані втрати мас можна пояснити згорянням катіонів і розпадом частини лігандів по зв'язку $\text{P}-\text{N}$ з відщепленням частки $\text{Cl}_3\text{C}(\text{CO})\text{N}$, що підтверджується розрахунками. При нагріванні зразків вище $200\text{ }^\circ\text{C}$ менш значні втрати маси спостерігаються під час наступних трьох стадій розкладу для $\text{NMe}_4[\text{Nd}(\text{L}^1)_4]$ і двох стадій розкладу – для $\text{NEt}_4[\text{Ln}(\text{L}^1)_4]$ внаслідок подальшого розкладання лігандів. Друга стадія розкладу комплексу $\text{NMe}_4[\text{Nd}(\text{L}^1)_4]$ протікає до температури $320\text{ }^\circ\text{C}$, третя – до $435\text{ }^\circ\text{C}$. Четверта стадія супроводжується ендотермічним ефектом при $513\text{ }^\circ\text{C}$, який може позначати плавлення продукту розпаду. Другі стадії розкладу комплексів $\text{NEt}_4[\text{Ln}(\text{L}^1)_4]$ тривають до близько $350\text{ }^\circ\text{C}$, треті – до $455\text{-}475\text{ }^\circ\text{C}$ і супроводжуються екзотермічними ефектами. Температури плавлення і розкладу істотно не змінюються залежно від природи іона лантаноїду. Розклад комплексів завершується утворенням поліфосфатів лантаноїдів. Загальні втрати маси становлять 61 % для $\text{NMe}_4[\text{Nd}(\text{L}^1)_4]$, 67 % для $\text{NEt}_4[\text{La}(\text{L}^1)_4]$, 65.5 % для $\text{NEt}_4[\text{Nd}(\text{L}^1)_4]$, 59.8 % для $\text{NEt}_4[\text{Eu}(\text{L}^1)_4]$, 60.5% для $\text{NEt}_4[\text{Dy}(\text{L}^1)_4]$. Такі значення характерні для координаційних сполук лантаноїдів на основі карбациламідофосфатних лігандів [36].

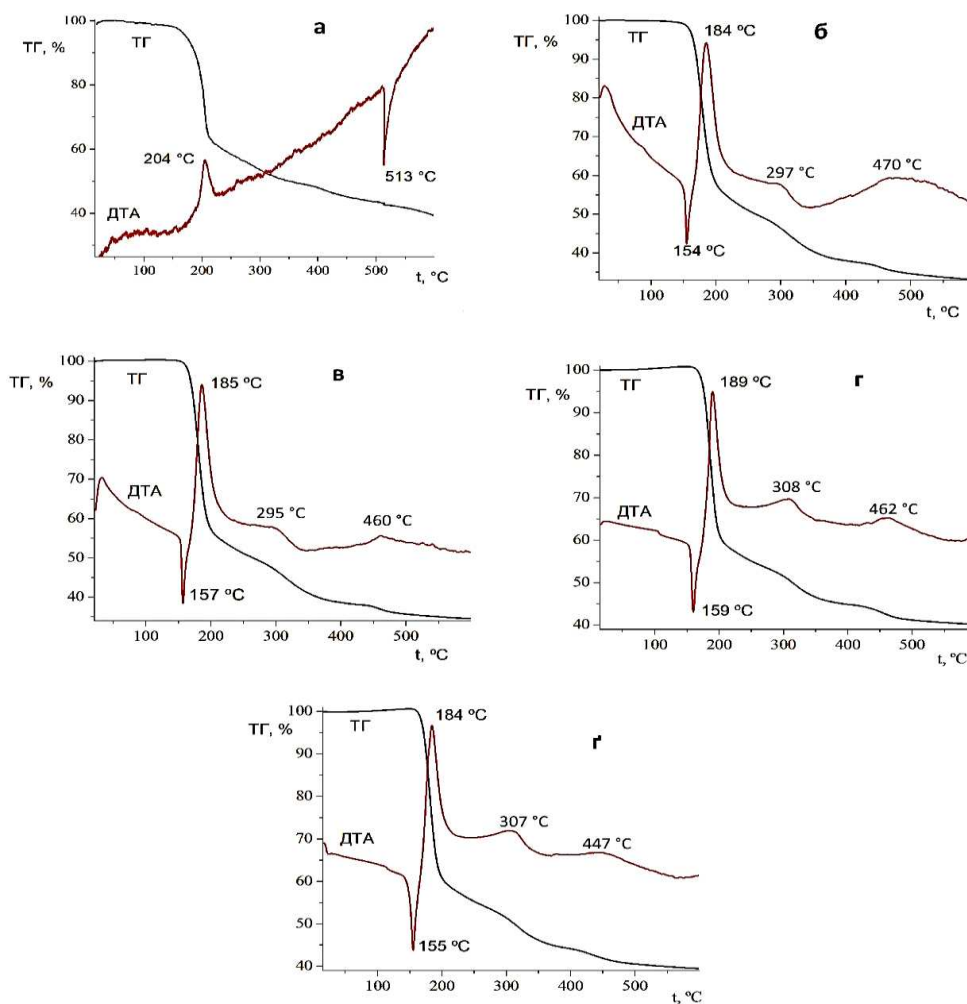


Рисунок 3.5.1. Дериватограми тетракіс-комплексів $\text{NMe}_4[\text{Nd}(\text{L}^1)_4]$ (а), $\text{NEt}_4[\text{Ln}(\text{L}^1)_4]$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Dy}$) (б-г).

Сполуки складу $[\text{Ln}(\text{L}^1)_3(\text{bpy})]$ (рис. 3.5.2 (а), де крива 1 відповідає комплексу тербію, крива 2 – диспрозію) нагрівали до $550\text{ }^\circ\text{C}$. Комплекс $[\text{Tb}(\text{L}^1)_3(\text{bpy})]$ виявився стабільним до $210\text{ }^\circ\text{C}$, а $[\text{Dy}(\text{L}^1)_3(\text{bpy})]$ – до $195\text{ }^\circ\text{C}$. Відсутність втрат маси до згаданих температур свідчить про відсутність розчинників у зразках. Трис-комплекси розкладаються не одразу після плавлення. Процес розпаду сполук $[\text{Ln}(\text{L}^1)_3(\text{bpy})]$ починається зі стрімкої втрати маси зразків внаслідок згоряння 2,2'-дипіридилу та частини КАФ ліганду $\text{Cl}_3\text{CC}(\text{O})\text{N}$. При подальшому нагріванні понад $240\text{ }^\circ\text{C}$ сполуки продовжують більш плавно розкладатися до граничного значення експериментальної

температури. Процес руйнування призводить до загальної втрати ваги зразка на 49% для комплексу тербію і 57% для комплексу диспрозію. Згідно з загальною втратою маси зразків, а також із ІЧ-спектрами залишків комплексів, основним компонентом у залишку $[\text{Tb}(\text{L}^1)_3(\text{bpy})]$ є тербій поліфосфат, а у залишку $[\text{Dy}(\text{L}^1)_3(\text{bpy})]$ – суміш полі- та ортофосфатів диспрозію.

Комплекс $[\text{Gd}(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)(\text{bpy})]$ нагрівали до $550\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 3.5.2 (б)). Сполука не містить у своєму складі розчинників, стійка до близько $150\text{ }^\circ\text{C}$. Розклад є різким у діапазоні $170\text{--}275\text{ }^\circ\text{C}$, а при подальшому нагріванні його швидкість є незначною. Помірна втрата маси продовжується до граничного значення температур експерименту. Картина розкладу даного комплексу є подібною до тетракіс-комплексів, описаних вище, так як він не існує в розплавленому стані. Загальна втрата маси складає 58%, у залишку – поліфосфат гадолінію.

Розклад комплексу $[\text{La}(\text{L}^2)_3(\text{bpy})]$ починається при $165\text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{Gd}(\text{L}^2)_3(\text{bpy})]$ – при $195\text{ }^\circ\text{C}$, а $[\text{La}(\text{L}^2)(\text{NO}_3)_2(\text{bpy})_2]$ – при $175\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 3.5.2 в-г). До цієї температури не спостерігається втрати маси, що вказує на відсутність розчинників у складі комплексів. Плавлення даних комплексів відбувається при дещо нижчих температурах (130 , 165 , і $135\text{ }^\circ\text{C}$). Отже, подібно до трис-комплексів з лігандом HL^1 , зазначені сполуки розкладаються не одразу після плавлення. Температурний діапазон існування комплексів у рідкому стані – від 130 до $165\text{ }^\circ\text{C}$ для $[\text{La}(\text{L}^2)_3(\text{bpy})]$, від 165 до $195\text{ }^\circ\text{C}$ для $[\text{Gd}(\text{L}^2)_3(\text{bpy})]$ і від 135 до $175\text{ }^\circ\text{C}$ для $[\text{La}(\text{L}^2)(\text{NO}_3)_2(\text{bpy})_2]$. Для сполуки $[\text{La}(\text{L}^2)_3(\text{bpy})]$ (рис. 3.5.2 в) при $96\text{ }^\circ\text{C}$, а для $[\text{Gd}(\text{L}^2)_3(\text{bpy})]$ – при $104\text{ }^\circ\text{C}$ на кривій ДТА наявний ендотермічний ефект, який не супроводжується втратою маси та плавленням комплексів, а отже, може бути віднесений до фазового переходу. Ендотермічні ефекти, що відповідають процесу плавлення комплексів, не візуалізуються на кривих ДТА. Загальна втрата маси зразків $[\text{La}(\text{L}^2)_3(\text{bpy})]$, $[\text{Gd}(\text{L}^2)_3(\text{bpy})]$ та $[\text{La}(\text{L}^2)(\text{NO}_3)_2(\text{bpy})_2]$ при нагріванні їх до 600 (La) і $500\text{ }^\circ\text{C}$ (Gd) становить 67, 51 та 70 %, відповідно. Розклад комплексів відбувається в декілька стадій, що видно за зміною нахилу кривої ТГ на дериватограмах комплексів. Перша

втрата маси зразку $[\text{La}(\text{L}^2)_3(\text{bpy})]$ (~50 %) в діапазоні температур до 265 °С є екзотермічним процесом та пов'язана з розривом КАФ лігандів по зв'язку Р–N. Одразу за цією стадією розкладу йде руйнування молекули 2,2'-дипіридилу і утворення метафосфату лантану. Друга стадія розкладу комплексу є ендотермічним процесом. Для комплексу гадолінію перша екзотермічна стадія розкладу із втратою 14% маси зразка (руйнування замісників КАФ ліганду при фосфорильній групі) відбувається до температури 232 °С. На другій (до 320 °С) і третій (до 370 °С) стадіях розкладу відбувається подальше руйнування КАФ ліганду та 2,2'-дипіридилу. ІЧ спектр залишку після спалення $[\text{Gd}(\text{L}^2)_3(\text{bpy})]$ є ідентичним до вигляду спектру залишку від спалення $[\text{Gd}(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)(\text{bpy})]$ і відповідає поліфосфату гадолінію. Перша втрата маси зразку $[\text{La}(\text{L}^2)(\text{NO}_3)_2(\text{bpy})_2]$ (~28%) в діапазоні температур до 211 °С пов'язана з розривом КАФ лігандів по зв'язку Р–N (рис. 3.5.2 (д)). При подальшому нагріванні комплексу до 228 °С відбувається також руйнування молекул 2,2'-біпіридилу: втрата маси становить 34%. Перші дві стадії розкладу комплексу $[\text{La}(\text{L}^2)(\text{NO}_3)_2(\text{bpy})_2]$ супроводжуються екзотермічним ефектом з екстремумом на кривій ДТА при 218 °С. Подальша втрата маси комплексу пов'язана з руйнуванням нітрат-аніонів. На відміну від трис- (L^2) -комплексу, основним компонентом продуктів розкладу сполуки $[\text{La}(\text{L}^2)(\text{NO}_3)_2(\text{bpy})_2]$ є ортофосфат лантану.

Комплекси $[\text{Tb}(\text{L}^1)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ і $[\text{Tb}(\text{L}^3)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ (рис. 3.5.3 а, б) проявляють термічну стійкість при нагріванні до температури до 150 і 220 °С, відповідно. При подальшому нагріванні відбувається різкий розклад комплексів, під час якого комплекс на основі HL^1 втрачає 43% маси, що може бути пояснене згоранням аніона, замісників біля атома фосфору і одного 2,2'-дипіридилу. Комплекс на основі HL^3 втрачає 55% внаслідок згорання тетрафенілборату, 2,2'-дипіридилу і розкладу САФ-ліганду. Від 200 до 300 °С сполука $[\text{Tb}(\text{L}^1)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ зазнає другого етапу розкладу (13%), при якому згорає 2,2'-дипіридил. При температурі вище 300 °С втрата маси помітно сповільнюється і не припиняється до граничного значення температур експерименту.

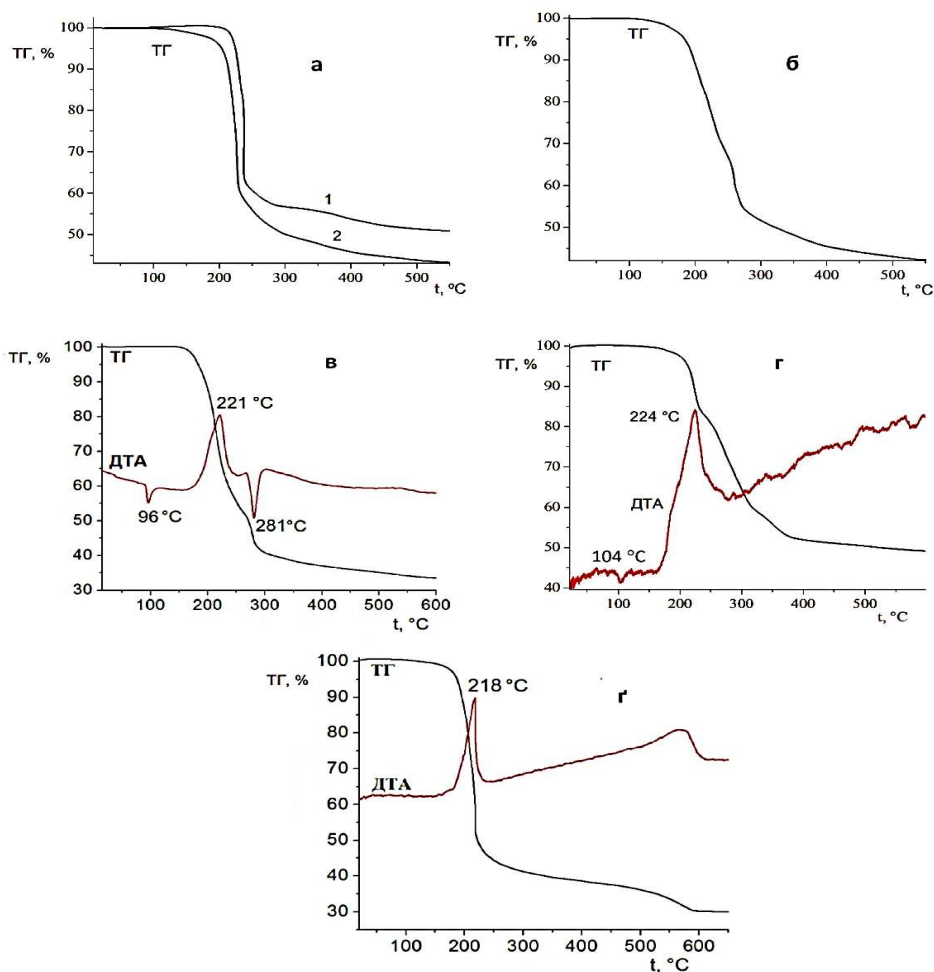


Рисунок 3.5.2. Дериватограми і термограми біс- і трис-комплексів $[\text{Ln}(\text{L}^1)_3(\text{bpy})]$ (а) ($\text{Ln} = \text{Tb}$ (1), Dy (2)), $[\text{Gd}(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)(\text{bpy})]$ (б), $[\text{Ln}(\text{L}^2)_3(\text{bpy})]$ ($\text{Ln} = \text{La}$ (в), Gd (г)), $[\text{La}(\text{L}^2)(\text{NO}_3)_2(\text{bpy})_2]$ (г).

Ендотермічні ефекти, пов'язані з плавленням комплексів (157°C для $[\text{Tb}(\text{L}^1)_2(\text{bpy})_2]\text{VPh}_4$ і 197°C для $[\text{Tb}(\text{L}^3)_2(\text{bpy})_2]\text{VPh}_4$), на кривих ДТА не виразні. Загальні втрати маси комплексів $[\text{Tb}(\text{L}^1)_2(\text{bpy})_2]\text{VPh}_4$ і $[\text{Tb}(\text{L}^3)_2(\text{bpy})_2]\text{VPh}_4$ становлять 67 і 61%, відповідно. Залишок містить суміш полі- та ортофосфатів тербію.

Комплекси $[\text{Ln}(\text{L}^2)_2(\text{bpy})_2]\text{VPh}_4$, де $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$, мають температури плавлення 150 і 154°C , відповідно, а комплекс лантану, як раніше було показано у [186] – 131°C . В цьому діапазоні зразки не втрачають масу, отже, розчинники в них відсутні (рис. 3.5.3 в, г). Слабко виражений ендотермічний пік на кривих ДТА обох комплексів при

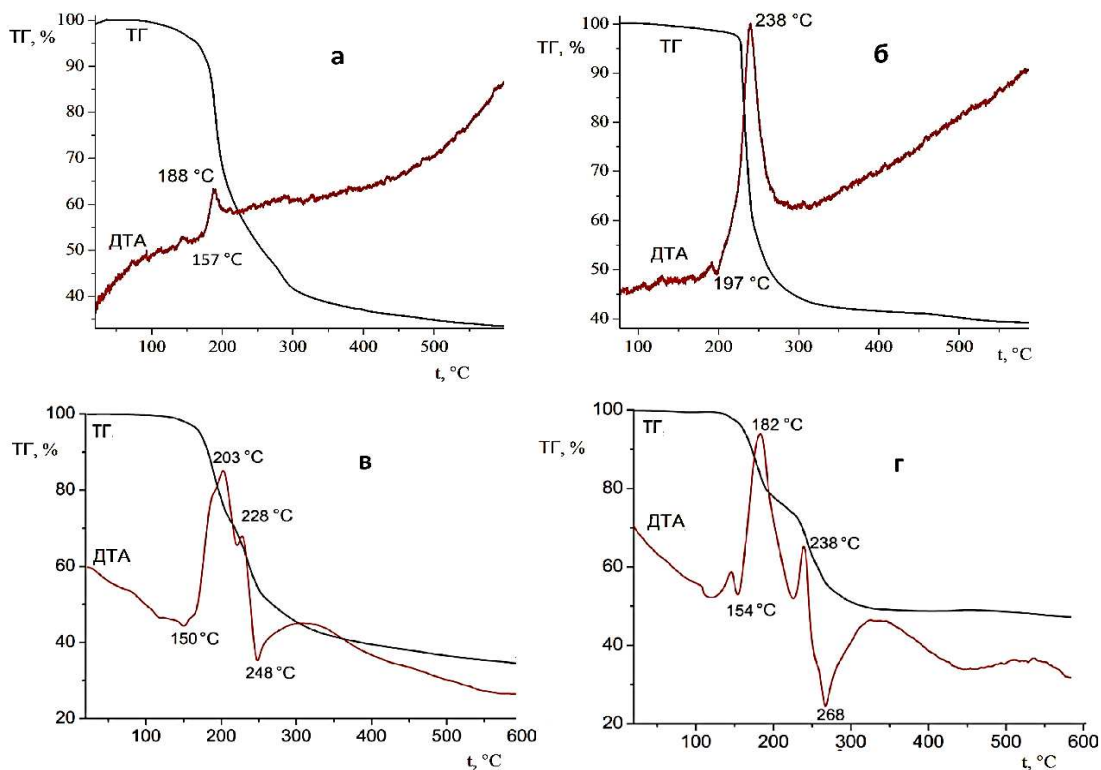


Рисунок 3.5.3. Дериватограми катіонних комплексів $[\text{Tb}(\text{L}^1)_2(\text{bpy})_2]\text{VPh}_4$ (а), $[\text{Tb}(\text{L}^3)_2(\text{bpy})_2]\text{VPh}_4$ (б), $[\text{Ln}(\text{L}^2)_2(\text{bpy})_2]\text{VPh}_4$ ($\text{Ln} = \text{Eu}$ (в), Tb (г)).

температурі близько 118°C не супроводжується втратою ваги або плавленням сполук, тому його можна віднести до фазового переходу. Ендотермічні ефекти при 150 і 154°C для комплексів європію і тербію, відповідно, пов'язані з плавленням сполук, яке супроводжується розкладанням зразків. Розклад комплексів відбувається різко в дві стадії і супроводжується двома екзотермічними і одним ендотермічними ефектами. На першій стадії в діапазоні до 190°C комплекс європію втрачає 24% маси, комплекс тербію – 17% . Подібно до трис-комплексів, розпад катіонних біс-комплексів з N,N,N',N' -тетраетил- N'' -(трихлорацетил)фосфортриамідом починається із руйнування замісників при фосфорильній групі карбациламідфосфату. Після цього, в діапазоні до 300°C , сполуки втрачають 28% (Eu) і 30% маси Tb : руйнується P-N зв'язок із карбамідною частиною КАФу та згорає органічна частина молекули комплексу. Загальна втрата маси склала 66% і 53% для комплексів європію і тербію, відповідно. Аналіз ІЧ-спектру

твердого залишку після термогравіметричного аналізу зразків свідчить про утворення суміші орто- і поліфосфатів лантаноїдів.

Найбільш термостійкими з досліджених у цій роботі сполук виявилися комплекси на основі САФ ліганду $[\text{Ln}(\text{L}^3)_2(\text{bpy})_2]\text{VPh}_4$, і найвищу термічну стійкість з-поміж них продемонстрував комплекс тербію. Для цих же комплексів спостерігається найвужчий температурний інтервал втрат маси. Натомість, найнижча температура плавлення зафіксована для представника ряду $[\text{Ln}(\text{L}^2)_2(\text{bpy})_2]\text{VPh}_4$ – комплексу ітрію. Температури плавлення/розкладу тетракіс-комплексів менші, ніж біс- і трис-комплексів із тим же лігандом. Тетракіс-комплекси $\text{NMe}_4[\text{Ln}(\text{L}^1)_4]$ зазнають розкладу без плавлення. Тетракіс-комплекси $\text{NEt}_4[\text{Ln}(\text{L}^1)_4]$ плавляться за вищих температур, ніж $\text{PPh}_4[\text{Ln}(\text{L}^1)_4]$. У межах рядів комплексів, найнижчі температури плавлення більш притаманні представникам початку ряду.

Короткі висновки

- Тип координації КАФ і САФ лігандів у ацидоформі до іонів лантаноїдів у одержаних комплексах було визначено на основі порівняння їх ІЧ спектрів зі спектрами відповідних лігандів та їх натрієвих солей. ІЧ-спектральним критерієм бідентатної координації є низькочастотний зсув смуг поглинання валентних коливань карбонільної ($\nu(\text{CO})$), сульфонільної ($\nu(\text{SO})$) та фосфорильної ($\nu(\text{PO})$) груп. У спектрах ПМР комплексів положення хімічних зсувів сигналів і співвідношення їх інтегральних інтенсивностей для різних лігандів відповідає цільовому хімічному складу.
- Методом РСТА досліджено монокристали одержаних сполук, охарактеризовано будову, симетрію комплексів, поліедри центральних йонів, довжини зв'язків, типи слабких взаємодій. Встановлено, що нейтральні комплекси $[\text{Ln}(\text{L}^{1,2})_3\text{bpy}]$, $[\text{Ln}(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)(\text{bpy})]$ і $[\text{La}(\text{L}^2)(\text{NO}_3)_2(\text{bpy})_2]$ мають молекулярну будову, а

катионні $[\text{Ln}(\text{L}^{1,2,3})_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ та аніонні $\text{Cat}[\text{Ln}(\text{L}^1)_4]$ – йонну. Найтиповішими координаційними поліедрми виявились трикутний додекаедр і квадратна антипризма. Для трис- і тетракіс-комплексів характерним координаційним поліедром є трикутний додекаедр, а для біс-комплексів – або квадратна антипризма, або проміжний між нею і трикутним додекаедром. У тетракіс-комплексах із катионом NMe_4^+ природа йону лантаноїду впливає на сингонію та просторову групу у кристалі. В ізоструктурних комплексах із катионом NEt_4^+ характер зв'язків між катионом і аніоном дещо відрізняється в залежності від природи йону лантаноїдів, а з PPh_4^+ – вплив радіусу йону лантаноїду на симетрію найближчого оточення і внутрішньомолекулярні взаємодії несуттєвий. Слабкі контакти типу $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ у $\text{NMe}_4[(\text{La}/\text{Eu})(\text{L}^1)_4]$ утворені групами PO і OCH_3 лігандів і атомами гідрогену катиону, а у комплексі диспрозію присутні контакти $\text{H}\cdots\text{Cl}$, $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}(\text{PO})$ і $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}(\text{CO})$. Катиони тетраетиламонію у комплексах $\text{NEt}_4[(\text{Nd}/\text{Eu})(\text{L}^1)_4]$ утворюють контакти $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ з групами PO двох КАФ лігандів і замісників OCH_3 , а у випадку комплексу диспрозію, окрім того, $\text{C}\cdots\text{Cl}$ і $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$. Катион PPh_4^+ пов'язаний із комплексним аніоном взаємодіями $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$, $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$, $\text{C}-\text{H}\cdots\text{N}$. У комплексі диспрозію в тому числі наявний контакт $\text{C}-\text{H}\cdots\text{C}$ за участю атомів гідрогену метильної групи ліганду і спряженої π -системи бензольного кільця протийону. У катионних комплексах із лігандом L^1 контакти катіон-аніон відрізняються в залежності від лантаноїда. Аніон $[\text{BPh}_4]^-$ у комплексах $[\text{Ln}(\text{L}^1)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ поєднується з комплексним катионом контактами $\text{C}-\text{H}\cdots\text{C}$ (Eu, Tb), а також $\text{C}\cdots\text{C}$ і $\text{H}\cdots\text{H}$ (Dy) за участю 2,2'-дипіридилу і метильної групи КАФ ліганду. У кристалічній ґратці комплексу $[\text{Tb}(\text{L}^2)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ катиони та аніони пов'язані слабкими міжмолекулярними водневими зв'язками $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ між молекулами 2,2'-дипіридилу та фенільними замісниками BPh_4^- . У комплексах $[\text{Ln}(\text{L}^3)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ наявні кілька типів контактів, що з'єднують катіон і аніон: $\text{C}-\text{H}\cdots\text{C}$, $\text{C}\cdots\text{C}$, $\text{C}-\text{H}\cdots\text{H}$ за участю 2,2'-дипіридилу, фенільних замісників як аніону, так і САФ ліганду, і метильних груп.

- На основі електронних спектрів поглинання та дифузного відбиття підтверджено однорідність зразків комплексів та встановлено, що комплекси неодиму складу $[\text{NdL}_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ на основі лігандів $[\text{L}^1]^-$ і $[\text{L}^2]^-$ мають найбільший ступінь ковалентності зв'язків Nd–O. Найменший ковалентний внесок у зв'язки метал-ліганд має комплекс $\text{PPh}_4[\text{Nd}(\text{L}^1)_4]$. У ряду комплексів з лігандом $[\text{L}^1]^-$ тетракіс-комплекси демонструють нижчі значення δ , порівняно з аква- і вільним йоном, ніж катіонний біс-комплекс і молекулярний трис-комплекс, що узгоджується з даними РСТА – з довжинами зв'язків метал-ліганд. Тетракіс-комплекси з амонієвими катіонами мають подібні значення параметру ковалентності порівняно з аквайоном і вільним йоном, а також подібні довжини зв'язків між металом і лігандом. Максимальний параметр ковалентності порівняно з аквайоном серед нейтральних комплексів належить $[\text{Nd}(\text{L}^1)_3\text{bpy}]$. З-поміж L^2 -вмісних комплексів, найвище значення параметру δ порівняно з аквайоном продемонстрував катіонний біс-комплекс, а найнижче – нейтральний біс-комплекс. У порівнянні з вільним йоном неодиму, параметр δ спадає в ряду L^2 -вмісних комплексів: $[\text{Nd}(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)(\text{bpy})] > [\text{Nd}(\text{L}^2)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4 > [\text{Nd}(\text{L}^2)_3\text{bpy}]$, і в такій самій послідовності зростають середні значення зв'язків Ln–O(L^2). При порівнянні із вільним йоном неодиму, найменше значення параметру δ серед усіх перелічених сполук отримано для комплексу $[\text{Nd}(\text{L}^3)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$, а найвище – для $[\text{Nd}(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)(\text{bpy})]$.

- Вплив позасферних іонів на енергію триплетного рівня лігандів у складі тетракіс-комплексів $\text{Cat}[\text{Ln}(\text{L}^1)_4]$ є несуттєвим. Серед аніонних комплексів значення T_1 дещо збільшується в ряду $\text{NEt}_4[\text{Ln}(\text{L}^1)_4] < \text{NMe}_4[\text{Ln}(\text{L}^1)_4] < \text{PPh}_4[\text{Ln}(\text{L}^1)_4]$. Серед нейтральних комплексів сполуки складу $[\text{Ln}(\text{L}^1)_3(\text{bpy})]$ вирізняються найвищим значенням енергії T_1 , порівняно з рештою досліджених. У ряду катіонних комплексів, сполуки з лігандом L^2 мають найвищу енергію T_1 , а з лігандом L^3 – найнижчу.

- Значення червоно-помаранчевого співвідношення для тетракіс- $(\text{L}^1)^-$ комплексів з амонієвими катіонами найнижчі з усіх досліджених у цій роботі

комплексів, тоді як для комплексу $PPh_4[Eu(L^1)_4]$ [163] червоно-помаранчеве співвідношення 7.5 є максимальним. Отримані значення корелюють із часом життя емісії цих комплексів. Встановлено, що симетрія координаційного оточення лантаноїдів, оцінена на основі аналізу співвідношення інтенсивностей смуг у спектрах люмінесценції комплексів європію та РСТА відрізняється, що може пояснюватись впливом на люмінесцентні властивості не тільки геометрії координаційного поліедру, але і поляризаційної здатності атомів координаційного оточення лантаноїду.

- Дослідження за методом люмінесцентної спектроскопії показали, що комплекси європію і тербію складу $NEt_4[Ln(L^1)_4]$ мають найбільші значення часу життя емісії серед представлених рядів КС (2.78 і 2.90 мс). При цьому, комплекс європію характеризується найвищим внутрішнім квантовим виходом (78 %). Серед катіонних комплексів значення часу життя емісії та внутрішнього квантового виходу найбільші для $[Eu(L^1)_2(bpy)_2]BPh_4$ (1.76 мс) і $[Tb(L^3)_2(bpy)_2]BPh_4$ (1.86 мс). Для комплексів із лігандом L^2 найбільше значення τ_{obs} належить сполукам $[(Eu/Tb)(L^2)_3bpy]$ (1.88 і 2.30 мс), а найбільший внутрішній квантовий вихід – для $[Eu(L^2)_2(NO_3)(bpy)]$ (78 %). Нейтральні трис-комплекси з L^2 мають дещо вищі τ_{obs} порівняно з аналогічними КС на основі L^1 (1.88 і 1.7 мс для європію; 2.30 і 2.22 мс для тербію).

- Для тетракіс-комплексів лантаноїдів спостерігається різна термічна поведінка при нагріванні. Для комплексів з катіоном NMe_4^+ не зафіксовано процесу плавлення перед розкладанням, яке розпочинається при досягненні температур близько 150 °С. Тоді як комплекси з катіонами NEt_4^+ і PPh_4^+ плавляться перед початком деструкції за температур 154-165 і 102-140 °С, відповідно. Температурний інтервал існування у рідкому стані: 154-184 °С для $NEt_4[La(L^1)_4]$, 157-185 °С для $NEt_4[Nd(L^1)_4]$, 159-189 °С для $NEt_4[Eu(L^1)_4]$, 155-184 °С для $NEt_4[Dy(L^1)_4]$. Найбільшу термостійкість серед вивчених катіонних комплексів показали сполуки

$[\text{Ln}(\text{L}^3)_2(\text{bpy})_2]\text{VPh}_4$ на основі САФ ліганду. Їх температури плавлення лежать у межах від 155 до 197 °С, а розклад починається при близько 220 °С. Температурний інтервал існування у рідкому стані комплексу $[\text{Tb}(\text{L}^3)_2(\text{bpy})_2]\text{VPh}_4$ становить від 197 до 238 °С. Температура плавлення і розкладу у ряду катіонних комплексів зростає у порядку $\text{L}^2 \dots \text{L}^1 \dots \text{L}^3$. Трис- і катіонні біс-комплекси з $(\text{L}^1)^-$ виявляють вищу термічну стійкість порівняно з тетракіс-комплексамі. Із L^2 -вмісних комплексів найвищі температури плавлення в діапазоні 150-185 °С виявили нейтральні біс-комплекси. Особливістю нейтральних $\text{L}^{1,2}$ -вмісних комплексів є те, що їх розклад відбувається не одразу ж після плавлення.

ВИСНОВКИ

1. З метою аналізу впливу природи комплексної часточки та зовнішньосферного протийона на спектральні властивості комплексів лантаноїдів синтезовано 64 координаційні сполуки лантаноїдів (50 з яких отримано вперше) катіонного, нейтрального та аніонного типів з карбацил- та сульфоніламідодифосфатними лігандами складу:

- $\text{Cat}[\text{Ln}(\text{L}^1)_4]$, де $\text{Cat}^+ = \text{NMe}_4^+, \text{NEt}_4^+, \text{PPh}_4^+$;
- $[\text{Ln}(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)(\text{bpy})]$;
- $[\text{Ln}(\text{L}^{1,2})_3(\text{bpy})]$.
- $[\text{Ln}(\text{L}^{1-3})_2(\text{bpy})_2]\text{VPh}_4$.

2. Рентгеноструктурні дослідження показали, що у складі тетракіс-комплексів $\text{Cat}[\text{Ln}(\text{L}^1)_4]$ менші за розміром катіони ($\text{NMe}_4^+, \text{NEt}_4^+$) утворюють більше зв'язків з атомами кисню найближчого координаційного оточення лантаноїду і взаємодіють лише з двома сусідніми тетракіс-часточками, тоді як більший катіон (PPh_4^+) практично не взаємодіє з найближчим координаційним оточенням лантаноїду та утворює контакти одночасно з шістьма комплексними тетракіс-часточками. Природа катіону

суттєво не впливає на довжини зв'язків Ln–O і геометрію координаційних поліедрів, але помітно впливає на ступінь площинності металоциклів, який зменшується зі зростанням розміру катіону. Довжини зв'язків Ln–O(L¹) зменшуються в ряду аніонний > нейтральний > катіонний комплекс. Координаційний поліедр центральних іонів аніонних і нейтральних комплексів – трикутний додекаедр, а катіонних – квадратна антипризма. Площинність металоциклів не залежить від типу комплексу. В ряду з однаковим КАФ лігандом [Ln(L²)₂(NO₃)(bpy)]...[Ln(L²)₂(bpy)₂]BPh₄...[Ln(L²)₃(bpy)] зростає відстань Ln–O(L²). Для катіонного і біс-нейтрального комплексів притаманний поліедр квадратна антипризма, а для трис-комплексу – в залежності від лантанної іона – квадратна антипризма або трикутний додекаедр. Ступінь площинності металоциклів катіонних комплексів вищий, ніж нейтральних. Серед катіонних комплексів найдовші зв'язки між металом і лігандом належать САФ-вмісному комплексу, а найкоротші – (L²)-вмісному. Координаційний поліедр для КАФ-комплексів – квадратна антипризма, а для САФ-комплексів – проміжний між квадратною антипризмою і трикутним додекаедром. Площинність металоциклів зростає в ряду L³...L¹...L².

3. Методом термогравіметрії встановлено, що тетракіс-комплекси Cat[Ln(L¹)₄] з меншими катіонами (NMe₄⁺, NEt₄⁺) мають дещо вищі температури плавлення і розкладу, порівняно з PPh₄[Ln(L¹)₄]. Нейтральні та катіонні комплекси на основі L¹ мають приблизно однаковий діапазон температур розкладу/плавлення. Серед комплексів на основі L² термостійкість зростає в ряду [Ln(L²)₂(bpy)₂]BPh₄ < [Ln(L²)₃(bpy)] < [Ln(L²)₂(NO₃)(bpy)]. Серед катіонних комплексів температури розкладу/плавлення зростають в ряду L²...L¹...L³.

4. Дослідження методом електронної спектроскопії показали, що зміна природи ліганду у катіонних комплексах і зміна природи протийону у тетракіс-комплексах можуть впливати на ковалентність зв'язку метал-ліганд. Для всіх проаналізованих типів комплексів неодиму величина параметру Сінха δ менша за

1.5%, отже, ковалентний внесок є незначним. Комплекси складу $[\text{Ln}(\text{L}^{1,2})_2(\text{bpy})_2]\text{VPh}_4$ характеризуються найбільшим ступенем ковалентності зв'язків метал-ліганд, а $\text{PPh}_4[\text{Ln}(\text{L}^1)_4]$ – найменшим.

5. На підставі даних люмінесцентної спектроскопії встановлено, що для всіх досліджених комплексів енергія триплетного рівня лігандів є вищою за випромінювальні рівні іонів $\text{Eu}(\text{III})$, $\text{Tb}(\text{III})$ і $\text{Dy}(\text{III})$, але для більшості КС $\text{Dy}(\text{III})$ зворотній трансфер енергії з металу на ліганд є можливим. Природа позасферного катіону незначно впливає на енергію триплетного рівня лігандів.

6. Встановлено, що значення часу життя емісії досліджених комплексів за кімнатної температури знаходяться в діапазоні від 1.45 до 2.78 мс для європію; від 1.65 до 2.90 мс для тербію; і від 51.60 до 69.01 мкс для диспрозію. В ряду аніонних комплексів тип катіону має вплив на значення τ_{obs} . Найменший час життя емісії належить комплексам $\text{PPh}_4[(\text{Eu}/\text{Tb})(\text{L}^1)_4]$, а найбільший – $\text{NEt}_4[(\text{Eu}/\text{Tb})(\text{L}^1)_4]$. Для комплексів диспрозію спостерігається протилежна залежність. Серед катіонних комплексів прослідковується незначний вплив природи ліганду: час життя люмінесценції при 300 К комплексів європію збільшується в ряду $\text{L}^3 \dots \text{L}^2 \dots \text{L}^1$, а для комплексів тербію – в ряду $\text{L}^2 \dots \text{L}^1 \dots \text{L}^3$. Для L^2 -вмісних комплексів встановлено залежність величини часу життя від типу комплексу: в ряду $[(\text{Eu}/\text{Tb})(\text{L}^2)_2(\text{bpy})_2]\text{VPh}_4 \dots [(\text{Eu}/\text{Tb})(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)(\text{bpy})] \dots [(\text{Eu}/\text{Tb})(\text{L}^2)_3\text{bpy}]$ τ_{obs} зростає. Для L^1 -вмісних трис-комплексів і катіонних біс-комплексів європію істотної різниці в значеннях τ_{obs} немає, тоді як трис-комплекс тербію має довший час життя емісії, ніж катіонний біс-комплекс. Діапазон значень внутрішніх квантових виходів ($Q_{\text{Ln}}^{\text{Ln}}$) становить 57-78%. Найвищі значення внутрішніх квантових виходів зафіксовані для аніонних L^1 -вмісних та нейтральних L^2 -вмісних комплексів європію. У тетракіс-комплексах $Q_{\text{Ln}}^{\text{Ln}}$ практично не залежить від типу катіону. Для катіонних комплексів європію, залежно від природи ліганду, $Q_{\text{Ln}}^{\text{Ln}}$ дещо збільшується в ряду $\text{L}^3 \dots \text{L}^1 \dots \text{L}^2$. Катіонний комплекс $[\text{Eu}(\text{L}^1)_2(\text{bpy})_2]\text{VPh}_4$ значно поступається аніонним комплексам з

лігандом L^1 за величиною внутрішнього квантового виходу. Комплекси на основі ліганду L^2 характеризуються зростанням Q_{Ln}^{Ln} в ряду $[Eu(L^2)_2(bpy)_2]BPh_4 \dots [Eu(L^2)_3bpy] \dots [Eu(L^2)_2(NO_3)(bpy)]$.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

-
- ¹ Kariaka, N. S., Smola, S. S., Halushchenko, V. S., Rusakova, N. V., Sliva, T. Y., & Amirkhanov, V. M. (2023). Dual near infrared and visible highly luminescent samarium complexes based on dimethyl-N-benzoylamidophosphate. *Chemical Papers*, 77(10), 5989-5997.
- ² Long, J., Guari, Y., Ferreira, R. A., Carlos, L. D., & Larionova, J. (2018). Recent advances in luminescent lanthanide based Single-Molecule Magnets. *Coordination Chemistry Reviews*, 363, 57-70.
- ³ Jia, J. H., Li, Q. W., Chen, Y. C., Liu, J. L., & Tong, M. L. (2019). Luminescent single-molecule magnets based on lanthanides: Design strategies, recent advances and magneto-luminescent studies. *Coordination Chemistry Reviews*, 378, 365-381.
- ⁴ Ning, Y., Tang, J., Liu, Y. W., Jing, J., Sun, Y., & Zhang, J. L. (2018). Highly luminescent, biocompatible ytterbium (III) complexes as near-infrared fluorophores for living cell imaging. *Chemical Science*, 9(15), 3742-3753.
- ⁵ Pham, Y. H., Trush, V. A., Neto, A. N. C., Korabik, M., Sokolnicki, J., Weselski, M., ... & Gawryszewska, P. (2020). Lanthanide complexes with N-phosphorylated carboxamide as UV converters with excellent emission quantum yield and single-ion magnet behavior. *Journal of Materials Chemistry C*, 8(29), 9993-10009.
- ⁶ Kaczmarek, M. T., Zabiszak, M., Nowak, M., & Jastrzab, R. (2018). Lanthanides: Schiff base complexes, applications in cancer diagnosis, therapy, and antibacterial activity. *Coordination Chemistry Reviews*, 370, 42-54.
- ⁷ Bünzli, J. C. G. (2016). Lanthanide light for biology and medical diagnosis. *Journal of Luminescence*, 170, 866-878.
- ⁸ Teo, R. D., Termini, J., & Gray, H. B. (2016). Lanthanides: applications in cancer diagnosis and therapy: miniperspective. *Journal of medicinal chemistry*, 59(13), 6012-6024.

⁹ a) Bünzli, J. C. G., Comby, S., Chauvin, A. S., & Vandevyver, C. D. (2007). New opportunities for lanthanide luminescence. *Journal of rare earths*, 25(3), 257-274; 6) Leif, R. C., Vallarino, L. M., Becker, M. C., & Yang, S. (2006). Increasing the luminescence of lanthanide complexes. *Cytometry Part A: The Journal of the International Society for Analytical Cytology*, 69(8), 767-778.

¹⁰ Guillou, O., Daiguebonne, C., Calvez, G., & Bernot, K. (2016). A long journey in lanthanide chemistry: From fundamental crystallography studies to commercial anticounterfeiting taggants. *Accounts of chemical research*, 49(5), 844-856.

¹¹ Dieke, G. H. (1968). *Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals*. New York: Wiley Interscience.

¹² Cotton, F. A. (1964). Ligand field theory. *Journal of Chemical Education*, 41(9), 466.

¹³ Fleischauer, P. D., & Fleischauer, P. (1970). Photoluminescence of transition metal coordination compounds. *Chemical Reviews*, 70(2), 199-230.

¹⁴ Wang, L., Zhao, Z., Wei, C., Wei, H., Liu, Z., Bian, Z., & Huang, C. (2019). Review on the electroluminescence study of lanthanide complexes. *Advanced Optical Materials*, 7(11), 1801256.

¹⁵ Baker, T. M., Mako, T. L., Vasilopoulos, A., Li, B., Byers, J. A., & Neidig, M. L. (2016). Magnetic Circular Dichroism and Density Functional Theory Studies of Iron (II)-Pincer Complexes: Insight into Electronic Structure and Bonding Effects of Pincer N-Heterocyclic Carbene Moieties. *Organometallics*, 35(21), 3692-3700.

¹⁶ Bünzli, J. C. G. (2015). On the design of highly luminescent lanthanide complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 293, 19-47.

¹⁷ Adamson, A. W., Waltz, W. L., Zinato, E., Watts, D. W., Fleischauer, P. D., & Lindholm, R. D. (1968). Photochemistry of transition-metal coordination compounds. *Chemical Reviews*, 68(5), 541-585.

-
- ¹⁸ Sacconi, L., & Bertini, I. (1966). High-spin five-coordinated 3d metal complexes with pentadentate Schiff bases. *Journal of the American Chemical Society*, 88(22), 5180-5185.
- ¹⁹ Jørgensen, C. K. (1962). The nephelauxetic series. *Progress in Inorganic Chemistry*, 73-124..
- ²⁰ Gao, F., & Zhang, S. (1997). Investigation of mechanism of nephelauxetic effect. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 58(12), 1991-1994.
- ²¹ Agarwal, R. K., Prasad, S., Garg, R., & Sidhu, S. K. (2006). Synthesis and preliminary structural characterization of some lanthanide (III) semicarbazone complexes. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, 20(1), 167-172.
- ²² Henrie, D. E., & Choppin, G. R. (1968). Environmental effects on f-f transitions. II. "hypersensitivity" in some complexes of trivalent neodymium. *The Journal of Chemical Physics*, 49(2), 477-481.
- ²³ Crozier, M. H., & Runciman, W. A. (1961). Analysis of the spectra of trivalent promethium and holmium. *The Journal of Chemical Physics*, 35(4), 1392-1409.
- ²⁴ Dieke, G. H., & Singh, S. (1961). Absorption and fluorescence spectra with magnetic properties of ErCl₃. *The Journal of Chemical Physics*, 35(2), 555-563.
- ²⁵ Görller-Walrand, C., & Binnemans, K. (1998). Spectral intensities of ff transitions. *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*, 25, 101-264.
- ²⁶ Jørgensen, C. K., & Judd, B. R. (1964). Hypersensitive pseudoquadrupole transitions in lanthanides. *Molecular Physics*, 8(3), 281-290.
- ²⁷ (a) Jørgensen, C. K. (1971). *Modern aspects of ligand field theory*. North-Holland Publishing Company, 538. (b) Jørgensen, C. K. (1968). *Oxidation Numbers and Oxidation States*. Springer-Verlag, New York. (c) Jørgensen, C. K. (1962). *Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes*. Pergamon, Oxford. (d) Jørgensen, C. K. (1962). Chemical bonding inferred from visible and ultraviolet absorption spectra. In *Solid State Physics*. Academic Press, 13, 375-462.

²⁸ Lever, A. B. P., & Rice, S. A. (1969). Inorganic electronic spectroscopy.

²⁹ Vogler, A., & Kunkely, H. (1997). Inorganic chromophores: Optical charge transfer in coordination compounds. *Comments on Inorganic Chemistry*, 19(5), 283-306.

³⁰ Skopenko, V. V., Amirkhanov, V. M., Sliva, T. Y., Vasilchenko, I. S., Anpilova, E. L., & Garnovskii, A. D. (2004). Various types of metal complexes based on chelating β -diketones and their structural analogues. *Russian Chemical Reviews*, 73(8), 737-752.

³¹ Legendziewicz, J., Oczko, G., Amirkhanov, V., Wiglusz, R., & Ovchinnikov, V. A. (2000). Synthesis and spectroscopic characteristics of a new class of lanthanide compounds of formulae $\text{Ln}(\text{HX})_3(\text{NO}_3)_3$ and $\text{Ln}(\text{HX})_3\text{Cl}_3$. *Journal of alloys and compounds*, 300, 360-369.

³² Litsis, O. O., Ovchinnikov, V. A., Dyakonenko, V. V., Sliva, T. Y., Shishkina, S. V., & Amirkhanov, V. M. (2021). Trivalent Holmium in an Octahedral Cl_3O_3 Environment: Synthesis, Crystal Structure and Hirshfeld Surfaces of Coordination Compound with 2, 2, 2-Trichloro-N-(dimorpholinophosphoryl) acetamide. *Journal of Chemical Crystallography*, 51, 88-97.

³³ Znovjyak, K. O., Ovchinnikov, V. A., Shishkina, S. V., Sliva, T. Y., & Amirkhanov, V. M. (2010). Tris {N-[bis (pyrrolidin-1-yl) phosphoryl]-2, 2, 2-trichloroacetamide} trichloridoerbium (III). *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 66(4), m447-m447.

³⁴ Kariaka, N. S., Smola, S. S., Rusakova, N. V., Dyakonenko, V. V., Shishkina, S. V., Sliva, T. Y., ... & Amirkhanov, V. M. (2020). Synthesis, crystal structure and luminescent properties of novel lanthanide complexes with CAPH type ligand diphenyl-N-benzoylamidophosphate and bidentate nitrogen donors. *Journal of Luminescence*, 223, 117187.

³⁵ Kuzmina, D. D., Trush, V. A., Kariaka, N. S., Domasevitch, K. V., Sliva, T. Y., Smola, S. S., ... & Amirkhanov, V. M. (2020). New lanthanide complexes with CAPH type ligand dimethyl-N-benzoylamidophosphate and an additional ligand triphenylphosphine oxide.

Synthesis, crystal structure, luminescent and thermal properties. *Optical Materials*, 109, 110233.

³⁶ Kariaka, N. S., Lipa, A., Carneiro Neto, A. N., Malta, O. L., Gawryszewska, P., & Amirkhanov, V. M. (2023). Eu³⁺ and Tb³⁺ coordination compounds with phenyl-containing carbacylamidophosphates: comparison with selected Ln³⁺ β-diketonates. *Frontiers in Chemistry*, 11, 1188314.

³⁷ Znovjyak, K. O., Moroz, O. V., Ovchynnikov, V. A., Sliva, T. Y., Shishkina, S. V., & Amirkhanov, V. M. (2009). Synthesis and investigations of mixed-ligand lanthanide complexes with N, N'-dipyrrolidine-N''-trichloroacetylphosphortriamide, dimethyl-N-trichloroacetylamidophosphate, 1, 10-phenanthroline and 2, 2'-bipyrimidine. *Polyhedron*, 28(17), 3731-3738.

³⁸ Амірханов В. М. Координаційна хімія карбациламідофосфатів: дис. доктора хім. наук: 02.00.01. / Амірханов Володимир Михайлович. – К., 2002. – 330 с.

³⁹ Olyshevets, I., Ovchynnikov, V., Kariaka, N., Dyakonenko, V., Shishkina, S., Sliva, T., ... & Amirkhanov, V. (2020). Lanthanide complexes based on a new bis-chelating carbacylamidophosphate (CAPH) scorpionate-like ligand. *RSC advances*, 10(42), 24808-24816.

⁴⁰ Ліціс О. О. Синтез та дослідження координаційних сполук лантаноїдів з лігандами карбациламідофосфатного типу: дис. канд. хім. наук: 02.00.01. / Ліціс Олена Олегівна - К., 2013 – 202 с.

⁴¹ Знов'як К. О. Дослідження координаційних сполук лантаноїдів та уранілу з деякими представниками СО-, РО-донорних лігандів: дис. канд. хім. наук: 02.00.01. / Знов'як Катерина Олександрівна. – К., 2007. – 181 с.

⁴² Каряка Н. Координаційні сполуки лантаноїдів з лігандами карбациламідофосфатного типу – сенсibiliзаторами люмінесценції: дис. канд. хім. наук: 02.00.01. / Каряка Наталія Сергіївна - К., 2016. – 154 с.

⁴³ Litsis, E., Ovchynnikov, V., Slyva, T., Shishkina, S., & Amirkhanov, V. (2018). Lanthanide coordination compounds with monodentate coordinated β -diketone heteroanalogue-(2, 2, 2-trichloro-n-(dipiperidin-1-yl-phosphoryl) acetamide: synthesis and spectral investigations. *Chemistry Journal of Moldova*, 13(1), 15-23.

⁴⁴ Litsis, O. O., Shatrava, I. O., Amirkhanov, O. V., Ovchynnikov, V. A., Sliva, T. Y., Shishkina, S. V., ... & Amirkhanov, V. M. (2016). New carbacylamidophosphates (CAPH) and CAPH-containing coordination compounds: structural peculiarities. *Structural Chemistry*, 27, 341-355.

⁴⁵ Знов'як, К., Овчинніков, В., Слива, Т., Амірханов, В. (2006). Синтез і дослідження координаційних сполук ізотіоціанатів лантаноїдів з N,N'-тетраетил-N''-трихлорацетилфосфортриамідом і дипіролідино-N-трихлорацетилфосфортриамідом. *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка*, 43, 34-37

⁴⁶ Kariaka, N. S., Trush, V. A., Smola, S. S., Fadeyev, E. M., Odynets, I. V., Sliva, T. Y., & Amirkhanov, V. M. (2016). Tris-(diphenylphosphoryl) benzamide lanthanides (III) trinitrates as a basis for creating the luminophore materials. *Rep. Natl. Acad. Sci. Ukr*, 85-94.

⁴⁷ Kariaka, N. S., Trush, V. O., Smola, S. S., Rusakova, N. V., Sliva, T. Y., & Amirkhanov, V. M. (2024). Trinitrato-tris-N-(diphenylphosphoryl)-2-methoxybenzamido lanthanides (III); Synthesis and Spectral Studies. *Functional materials*, 31(3), 413.

⁴⁸ Олишевець І.П. Координаційні сполуки лантаноїдів з моно- та біс-хелатуючими лігандами карбацил- та сульфоніламідифосфатного типу: дис. д-ра філософії: 102, 10 / Олишевець Ірина Петрівна; М-во освіти і науки України, Київ. нац. ун-т ім. Тараса Шевченка. – Київ, 2020

⁴⁹ Shatrava, I. O., Ovchynnikov, V. A., Gubina, K. E., Sliva, T. Y., Severinovskaya, O. V., Grebenyuk, A. G., ... & Amirkhanov, V. M. (2018). Coordination mode of the N-[bis (diethylamino) phosphoryl] benzenesulfonamide ligand in Lu (III) and Ag (I) complexes. Mass spectra, thermal properties and DFT calculations. *Polyhedron*, 139, 98-106.

⁵⁰ Prytula-Kurkunova, A. Y., Trush, V. A., Dyakonenko, V. V., Sliva, T. Y., & Amirkhanov, V. M. (2017). Tris (N-{bis [methyl (phenyl) amino] phosphoryl} benzenesulfonamidato- κ 2O, O')(1,10-phenanthroline- κ 2N, N') lanthanum (III). *Structure Reports*, 73(7), 1076-1081.

⁵¹ Neto, A. N. C., Nasalska, J., Gawryszewska, P., Trush, V. A., Sokolnicki, J., Malta, O. L., & Legendziewicz, J. (2025). Intramolecular energy transfer and its influence on the overall quantum yields of Eu³⁺ and Tb³⁺ chelates with dimethyl (phenylsulfonyl) amidophosphate ligands. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 324, 124875.

⁵² Gawryszewska, P., Moroz, O. V., Trush, V. A., Kulesza, D., & Amirkhanov, V. M. (2011). Structure and sensitized near-infrared luminescence of Yb (III) complexes with sulfonylamidophosphate type ligand. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 217(1), 1-9.

⁵³ Gawryszewska, P., Amirkhanov, V. M., Trush, V. A., Kulesza, D., & Legendziewicz, J. (2016). The ligand-to-metal energy transfer and the role of Lewis base ligands and silver plasmons in emission of new type of lanthanide phosphors. *Journal of Luminescence*, 170, 340-347.

⁵⁴ Амірханов О. В. Синтез та дослідження моно- та гетеробіядерних координаційних сполук на основі N-трихлорацетиламідодифосфатів: дис. канд. хім. наук: 02.00.01. /Амірханов Олексій Володимирович - К., 2015 – 155 с.

⁵⁵ Труш В. О. Синтез, властивості та будова координаційних сполук на основі диметил-N-трихлорацетиламідодифосфату: дис. д-ра філософії: 02.00.01 / Труш Віктор Олександрович; М-во освіти і науки України, Київ. нац. ун-т ім. Тараса Шевченка. – Київ, 2002.

⁵⁶ Litsis, O. O., Ovchynnikov, V. A., Scherbatskii, V. P., Nedilko, S. G., Sliva, T. Y., Dyakonenko, V. V., ... & Amirkhanov, V. M. (2015). Lanthanide mixed-ligand complexes of the [Ln(CAPh)₃(Phen)] and [La_xEu_{1-x}(CAPh)₃(Phen)] (CAPh= carbacylamidophosphate)

type. A comparative study of their spectral properties. *Dalton Transactions*, 44(35), 15508-15522.

⁵⁷ Savchuk, M. O., Litsis, O. O., Kariaka, N. S., Trush, V. O., Dyakonenko, V. V., Smola, S. S., ... & Amirkhanov, V. M. (2024). Polymeric sodium salts and monomeric lanthanide coordination compounds with diphenyl-N-trichloroacetylamidophosphate: synthesis and characterization. *Inorganica Chimica Acta*, 559, 121783.

⁵⁸ Kariaka, N., Litsis, E., Kolomzarov, Y., Gawryszewska, P., Smola, S., Rusakova, N., ... & Amirkhanov, V. (2018). Luminescent thin films based on N-(diphenylphosphoryl) benzamide EuIII and TbIII complexes for light emitting diode technology. *Chemistry Journal of Moldova*, 13(1), 54-62.

⁵⁹ Kariaka, N. S., Trush, V. A., Gawryszewska, P., Dyakonenko, V. V., Shishkina, S. V., Sliva, T. Y., & Amirkhanov, V. M. (2016). Spectroscopy and structure of [LnL3bipy] and [LnL3phen] complexes with CAPH type ligand dimethylbenzoylamidophosphate. *Journal of Luminescence*, 178, 392-399.

⁶⁰ Quirino, W. G., Legnani, C., Dos Santos, R. M. B., Teixeira, K. C., Cremona, M., Guedes, M. A., & Brito, H. F. D. (2008). Electroluminescent devices based on rare-earth tetrakis β -diketonate complexes. *Thin Solid Films*, 517(3), 1096-1100.

⁶¹ Albin, M., Goldstone, A. C., Withers, A. S., & Horrocks Jr, W. D. (1983). Lanthanide complexes of ionophores. Laser-excited luminescence spectroscopy of bis (4, 5-dimethyl-N, N, N', N'-tetrapropyl-3, 6-dioxaoctanediamide) europium (III) tetrafluoroborate. *Inorganic Chemistry*, 22(22), 3182-3184.

⁶² Deacon, G. B., Görtler, B., Junk, P. C., Lork, E., Mews, R., Petersen, J., & Zemva, B. (1998). Syntheses and structures of some homoleptic acetonitrile lanthanoid (III) complexes. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (22), 3887-3892.

⁶³ Litsis, O. O., Sliva, T. Y., Shishkina, S. V., & Amirkhanov, V. M. (2016). Cationic coordination compounds [Ln(Pip)₂(Ph₃PO)₃]B(Ph)₄ based on 2, 2, 2-trichloro-n-(dipiperidin-

1-yl-phosphoryl) acetamide. Вісник Одеського національного університету. Хімія, 21(2 (58)), 29-37.

⁶⁴ Tang, S. F., Lorbeer, C., Wang, X., Ghosh, P., & Mudring, A. V. (2014). Highly luminescent salts containing well-shielded lanthanide-centered complex anions and bulky imidazolium counteranions. *Inorganic Chemistry*, 53(17), 9027-9035.

⁶⁵ Kariaka, N. S., Trush, V. A., Medvediev, V. V., Dyakonenko, V. V., Shishkin, O. V., Smola, S. S., ... & Amirkhanov, V. M. (2016). Coordination compounds based on CPh type ligand: synthesis, structural characteristics and luminescence properties of tetrakis-complexes CsLnL₄ with dimethylbenzoylamidophosphate. *Journal of Coordination Chemistry*, 69(1), 123-134.

⁶⁶ Horniichuk, O. Y., Klimov, I. S., Trush, V. O., Kariaka, N. S., Domasevitch, K. V., Dyakonenko, V. V., ... & Amirkhanov, V. M. (2023). Synthesis and characterization of the new carbacylamidophosphate based rare earth tetrakis-complexes NEt₄[LnL₄]. Effect of the ligand nitro group on luminescence of Eu³⁺ and Tb³⁺. *Journal of Molecular Structure*, 1278, 134882.

⁶⁷ Савчук, М. О., Ліціс, О. О., Слива, Т. Ю., Труш, В. О., & Амірханов, В. М. (2017). Синтез дифеніл-N-трихлорацетиламідодифосфату та ІЧ-спектральні дослідження аніонних координаційних сполук РЗЕ на його основі. *Вопросы химии и химической технологии*, (6), 44-49.

⁶⁸ Kariaka, N. S., Trush, V. A., Smola, S. S., Fadiiev, Y. M., Dyakonenko, V. V., Shishkina, S. V., ... & Amirkhanov, V. M. (2018). Highly luminescent diphenyl-N-benzoylamidophosphate based lanthanide tetrakis-complexes. *Journal of Luminescence*, 194, 108-115.

⁶⁹ Kariaka, N. S., Trush, V. A., Dyakonenko, V. V., Shishkina, S. V., Smola, S. S., Rusakova, N. V., ... & Amirkhanov, V. M. (2022). New luminescent lanthanide tetrakis-complexes NEt₄[LnL₄] based on dimethyl-N-benzoylamidophosphate. *ChemPhysChem*, 23(14), e202200129.

⁷⁰ Савчук, М. О., Ліціс, О. О., Слива, Т. Ю., Труш, В. О., & Амірханов, В. М. (2017). Синтез дифеніл-*N*-трихлорацетиламідодифосфату та ІЧ-спектральні дослідження аніонних координаційних сполук РЗЕ на його основі. *Вопросы химии и химической технологии*, 6, 44-49.

⁷¹ Marek, Ł., Sobczyk, M., Trush, V. A., Korzeniowski, K., Amirkhanov, V. M., & Legendziewicz, J. (2019). Synthesis, structure and radiative and nonradiative properties of a new Dy³⁺ complex with sulfonylamidophosphate ligand. *Journal of Rare Earths*, 37(11), 1255-1260.

⁷² Cybińska, J., Guzik, M., Gerasymchuk, Y., Trush, V. A., Lisiecki, R., & Legendziewicz, J. (2017). Spectroscopy of new Sm (III) orange emitting phosphors of the type Na[Sm(SP)₄], Na[Sm(WO)₄] (where SP= C₆H₅S(O)₂NP(O)(OCH₃)₂⁻; WO= CCl₃C(O)NP(O)(OCH₃)₂⁻) and the polymeric materials obtained on their base. *Optical Materials*, 63, 32-41.

⁷³ Kasprzycka, E., Trush, V. A., Amirkhanov, V. M., Jerzykiewicz, L., Malta, O. L., Legendziewicz, J., & Gawryszewska, P. (2017). Contribution of energy transfer from the singlet state to the sensitization of Eu³⁺ and Tb³⁺ luminescence by sulfonylamidophosphates. *Chemistry—A European Journal*, 23(6), 1318-1330.

⁷⁴ Kariaka, N. S., Dyakonenko, V. V., Znovjyak, K. O., Shishkina, S. V., & Amirkhanov, V. M. (2023). Synthesis, crystal structure and Hirshfeld surface analysis of the tetrakis complex NaNdPyr₄(*i*-PrOH)₂·*i*-PrOH with a carbacylamidophosphate of the amide type. *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*, 79(12), 1218-1222.

⁷⁵ Shatrava, I. O., Sliva, T. Y., Ovchynnikov, V. A., Konovalova, I. S., & Amirkhanov, V. M. (2010). Catena-Poly [neodymium (III)-bis [μ-*N*-(dimorpholinophosphoryl) benzenesulfonamidato]-sodium (I)-bis [μ-*N*-(dimorpholinophosphoryl) benzenesulfonamidato]]. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 66(4), m397-m398.

⁷⁶ Olyshevets, I. P., Dyakonenko, V. V., Shyshkina, S. V., Trush, V. O., & Sliva TYu, A. V. (2018). Synthesis, structural and spectral studies of anionic tetrakis-complexes of lanthanides CsLnL₄ with SPh₃-ligand: dimethyl (phenylsulfonyl) amidophosphate. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii* 6: 56–62.

⁷⁷ Zheng, X. Y., Kong, X. J., Zheng, Z., Long, L. S., & Zheng, L. S. (2018). High-nuclearity lanthanide-containing clusters as potential molecular magnetic coolers. *Accounts of chemical research*, 51(2), 517-525.

⁷⁸ Lin, P. H., Burchell, T. J., Ungur, L., Chibotaru, L. F., Wernsdorfer, W., & Murugesu, M. (2009). A polynuclear lanthanide single-molecule magnet with a record anisotropic barrier. *Angew. Chem. Int. Ed*, 48(10.1002).

⁷⁹ Horniichuk, O. Y., Kariaka, N. S., Smola, S. S., Rusakova, N. V., Trush, V. O., Sliva, T. Y., & Amirkhanov, V. M. (2021). Efficient sensitized luminescence of binuclear Ln (III) complexes based on a chelating bis-carbacylamidophosphate. *Journal of Fluorescence*, 31(4), 1029-1039.

⁸⁰ Sachok, V., Kariaka, N., Trush, V., Horniichuk, O., Korovin, O., Rusakova, N., ... & Amirkhanov, V. (2024). Novel bis-carbacylamidophosphate and its complexes of rare earth elements. *Inorganica Chimica Acta*, 122515.

⁸¹ Pham, Y. H., Trush, V. A., Amirkhanov, V. M., & Gawryszewska, P. (2017). Structural and spectroscopic study of the europium complex with N-(diphenylphosphoryl) pyrazine-2-carboxamide. *Optical Materials*, 74, 197-200.

⁸² Kariaka, N. S., Kolotilov, S. V., Gawryszewska, P., Kasprzycka, E., Weselski, M., Dyakonenko, V. V., ... & Amirkhanov, V. M. (2019). Structures and spectral and magnetic properties of a series of carbacylamidophosphate pentanuclear lanthanide (III) hydroxo complexes. *Inorganic Chemistry*, 58(21), 14682-14692.

⁸³ Pham, Y. H., Trush, V. A., Korabik, M., Amirkhanov, V. M., & Gawryszewska, P. (2021). Nd³⁺ and Yb³⁺ complexes with N-(diphenylphosphoryl) pyrazine-2-carboxamide as UV-NIR radiation converters and single-ion magnets. *Dyes and Pigments*, 186, 108986.

⁸⁴ Horniichuk, O. Y., Trush, V. A., Kariaka, N. S., Shishkina, S. V., Dyakonenko, V. V., Severinovskaya, O. V., ... & Amirkhanov, V. M. (2021). Novel quadruple-stranded heterometallic Ln₂Na complexes hosting sodium ions inside the cryptand-like cavity. *New Journal of Chemistry*, 45(47), 22361-22368.

⁸⁵ Amirkhanov, O. V., Moroz, O. V., Znovjyak, K. O., Sliva, T. Y., Penkova, L. V., Yushchenko, T., ... & Amirkhanov, V. M. (2014). Heterobinuclear Zn–Ln and Ni–Ln Complexes with Schiff-Base and Carbacylamidophosphate Ligands: Synthesis, Crystal Structures, and Catalytic Activity. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2014(23), 3720-3730.

⁸⁶ Мороз, О.В., Труш, В.О., Амірханов, В.М. (2006). Синтез і дослідження координаційних сполук РЗЕ полімерної будови на основі диметил-N-трихлорацетиламідодифосфату та 1,2-біс(п-піридилетилену). *Вісник Київського Національного Університету імені Тараса Шевченка. Серія хімічна*, 43, 31-34

⁸⁷ Prytula-Kurkunova, A. Y., Litsis, O. O., Trush, V. A., Sliva, T. Y., Gawryszewska, P., & Amirkhanov, V. M. (2022). Synthesis, Crystal Structure and Hirshfeld Surfaces of the N-(bis(benzylamino) phosphoryl)-4-Methylbenzenesulfonamide Polymeric tetrakis-Complex {Na[Yb(L)₄(i PrOH)]}_n. *Journal of Chemical Crystallography*, 1-9.

⁸⁸ Крачко, Т., Труш, В., Слива, Т., Труш, Є., & Коновалова, І. (2010). Синтез та дослідження тетракіс-комплексів лантанодідів з диметил-п-толуїлсульфоніламідодифосфатом. *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Хімія*, (48), 36-38.

⁸⁹ Kulesza, D., Sobczyk, M., Legendziewicz, J., Moroz, O. M., & Amirkhanov, V. M. (2010). Structure and spectroscopy of NaNd(SP)₄ chelate: a new type of lanthanide luminophore. *Structural Chemistry*, 21, 425-438.

⁹⁰ Lis, S. (2002). Luminescence spectroscopy of lanthanide (III) ions in solution. *Journal of alloys and compounds*, 341(1-2), 45-50.

⁹¹ Carnall, W. T. (1979). The absorption and fluorescence spectra of rare earth ions in solution. *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*, 3, 171-208.

⁹² Choppin, G. R., & Bünzli, J. C. G. (1989). Lanthanide probes in life, chemical and earth sciences. CG Bunzli GR Choppin Elsevier Amsterdam, 219.

⁹³ Choppin, G. R., & Peterman, D. R. (1998). Applications of lanthanide luminescence spectroscopy to solution studies of coordination chemistry. *Coordination Chemistry Reviews*, 174(1), 283-299.

⁹⁴ Hasegawa, Y., Wada, Y., & Yanagida, S. (2004). Strategies for the design of luminescent lanthanide (III) complexes and their photonic applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 5(3), 183-202.

⁹⁵ Choppin, G. R., & Bünzli, J. C. G. (1989). Lanthanide probes in life, chemical and earth sciences. CG Bunzli GR Choppin Elsevier Amsterdam, 219.

⁹⁶ Reisfeld, R. (2015). Optical Properties of Lanthanides in Condensed Phase, Theory and Applications. *AIMS Materials Science*, 2(2).

⁹⁷ Yip, Y. W., Wen, H., Wong, W. T., Tanner, P. A., & Wong, K. L. (2012). Increased antenna effect of the lanthanide complexes by control of a number of terdentate n-donor pyridine ligands. *Inorganic Chemistry*, 51(13), 7013-7015.

⁹⁸ Layne, C. B., Lowdermilk, W. H., & Weber, M. J. (1977). Multiphonon relaxation of rare-earth ions in oxide glasses. *Physical Review B*, 16(1), 10.

⁹⁹ a) Suyver, J. F., Grimm, J., Van Veen, M. K., Biner, D., Krämer, K. W., & Güdel, H. U. (2006). Upconversion spectroscopy and properties of NaYF₄ doped with Er³⁺, Tm³⁺ and/or

Yb³⁺. *Journal of Luminescence*, 117(1), 1-12.; b) Wang, F., & Liu, X. (2008). Upconversion multicolor fine-tuning: visible to near-infrared emission from lanthanide-doped NaYF₄ nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 130(17), 5642-5643.; c) Gargas, D. J., Chan, E. M., Ostrowski, A. D., Aloni, S., Altoe, M. V., Barnard, E. S., & Sanii, B. (2014). JJ Urban, DJ Milliron, BE Cohen, and PJ Schuck. *Nat. Nanotechnol.*, 9, 300.; d) Tian, B., Fernandez-Bravo, A., Najafiaghdam, H., Torquato, N. A., Altoe, M. V. P., Teitelboim, A., ... & Cohen, B. E. (2018). Low irradiance multiphoton imaging with alloyed lanthanide nanocrystals. *Nature communications*, 9(1), 3082.; e) Zhang, X., Liu, X., Jouart, J. P., & Mary, G. (1998). Upconversion fluorescence of Ho³⁺ ions in a BaF₂ crystal. *Chemical physics letters*, 287(5-6), 659-662.; f) Bender, C. M., Burlitch, J. M., Barber, D., & Pollock, C. (2000). Synthesis and fluorescence of neodymium-doped barium fluoride nanoparticles. *Chemistry of materials*, 12(7), 1969-1976. g) Chen, G., Qiu, H., Prasad, P. N., & Chen, X. (2014). Upconversion nanoparticles: design, nanochemistry, and applications in theranostics. *Chemical reviews*, 114(10), 5161-5214.

¹⁰⁰ Staninski, K., Kaczmarek, M., Lis, S., & Elbanowski, M. (2001). Importance of a role of (EuN₃)₂⁺ complex generated in the Eu³⁺/N₃⁻/H₂O₂ system studied by the chemiluminescent method. *International Journal of Photoenergy*, 3(4), 201-203.

¹⁰¹ May, P. S., & Richardson, F. S. (1991). Non-radiative deactivation of the europium 5D₀ excited state by water molecules outside the primary coordination sphere of Eu³⁺ in Na₃[Eu(C₄H₄O₅)₃] 2NaClO₄ 6H₂O. *Chemical physics letters*, 179(3), 277-281.

¹⁰² Bernardo, P. (1993). Luminescence spectroscopic study of europium (III) and terbium (III) with ethylenediamine in dimethyl sulfoxide. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (18), 2791-2796.

¹⁰³ Hemmilä, I., Mikkala, V. M., & Takalo, H. (1995). Effect of CH bonds on the quenching of luminescent lanthanide chelates. *Journal of Fluorescence*, 5, 159-163.

¹⁰⁴ Kimura, T., Nagaishi, R., Kato, Y., & Yoshida, Z. (2001). Luminescence study on preferential solvation of Europium (III) in water/non-aqueous solvent mixtures. *Journal of alloys and compounds*, 323, 164-168.

¹⁰⁵ Kropp, J. L., & Windsor, M. W. (1963). Enhancement of fluorescence yield of rare-earth ions by heavy water. *Journal of Chemical Physics (US)*, 39.

¹⁰⁶ Beeby, A., Clarkson, I. M., Dickins, R. S., Faulkner, S., Parker, D., Royle, L., ... & Woods, M. (1999). Non-radiative deactivation of the excited states of europium, terbium and ytterbium complexes by proximate energy-matched OH, NH and CH oscillators: an improved luminescence method for establishing solution hydration states. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, (3), 493-504.

¹⁰⁷ Haas, Y., & Stein, G. (1971). Pathways of radiative and radiationless transitions in europium (III) solutions. Role of solvents and anions. *The Journal of Physical Chemistry*, 75(24), 3668-3677.

¹⁰⁸ Supkowski, R. M., & Horrocks Jr, W. D. (2002). On the determination of the number of water molecules, q , coordinated to europium (III) ions in solution from luminescence decay lifetimes. *Inorganica Chimica Acta*, 340, 44-48.

¹⁰⁹ Ma, L., Evans, O. R., Foxman, B. M., & Lin, W. (1999). Luminescent lanthanide coordination polymers. *Inorganic chemistry*, 38(25), 5837-5840.

¹¹⁰ Zhu, Q., Sheng, T., Fu, R., Hu, S., Chen, J., Xiang, S., ... & Wu, X. (2009). Novel structures and luminescence properties of lanthanide coordination polymers with a novel flexible polycarboxylate ligand. *Crystal growth & design*, 9(12), 5128-5134.

¹¹¹ Sabbatini, N., Guardigli, M., & Lehn, J. M. (1993). Luminescent lanthanide complexes as photochemical supramolecular devices. *Coordination Chemistry Reviews*, 123(1-2), 201-228.

¹¹² Nonat, A., Esteban-Gómez, D., Valencia, L., Pérez-Lourido, P., Barriada, J. L., Charbonnière, L. J., & Platas-Iglesias, C. (2019). The role of ligand to metal charge-transfer

states on the luminescence of Europium complexes with 18-membered macrocyclic ligands. *Dalton Transactions*, 48(12), 4035-4045.

¹¹³ Gawryszewska, P., Malta, O. L., Longo, R. L., Goncalves e Silva, F. R., Alves Jr, S., Mierzwicki, K., ... & Legendziewicz, J. (2004). Experimental and Theoretical Study of the Photophysics and Structures of Europium Cryptates Incorporating 3, 3'-Bi-isoquinoline-2, 2'-dioxide. *ChemPhysChem*, 5(10), 1577-1584.

¹¹⁴ Vogler, A., & Kunkely, H. (2006). Excited state properties of lanthanide complexes: beyond ff states. *Inorganica Chimica Acta*, 359(12), 4130-4138.

¹¹⁵ Carlos, L. D., Fernandes, J. A., Ferreira, R. S., Malta, O. L., Gonçalves, I. S., & Ribeiro-Claro, P. (2005). Emission quantum yield of a europium (III) tris- β -diketonate complex bearing a 1, 4-diaza-1, 3-butadiene: Comparison with theoretical prediction. *Chemical physics letters*, 413(1-3), 22-24.

¹¹⁶ Bhaumik, M. L. (1964). Quenching and temperature dependence of fluorescence in rare-earth chelates. *The Journal of Chemical Physics*, 40(12), 3711-3715.

¹¹⁷ Khalil, G. E., Lau, K., Phelan, G. D., Carlson, B., Gouterman, M., Callis, J. B., & Dalton, L. R. (2004). Europium beta-diketonate temperature sensors: Effects of ligands, matrix, and concentration. *Review of scientific instruments*, 75(1), 192-206.

¹¹⁸ Zohar, O., Ikeda, M., Shinagawa, H., Inoue, H., Nakamura, H., Elbaum, D., ... & Yoshioka, T. (1998). Thermal imaging of receptor-activated heat production in single cells. *Biophysical journal*, 74(1), 82-89.

¹¹⁹ Guimaraes, L. B., Botas, A. M., Felinto, M. C., Ferreira, R. A., Carlos, L. D., Malta, O. L., & Brito, H. F. (2020). Highly sensitive and precise optical temperature sensors based on new luminescent Tb³⁺/Eu³⁺ tetrakis complexes with imidazolic counterions. *Materials Advances*, 1(6), 1988-1995.

¹²⁰ Monteiro, B., Leal, J. P., Mendes, R. F., Paz, F. A. A., Linden, A., Smetana, V., ... & Pereira, C. C. (2022). Lanthanide-based complexes as efficient physiological temperature sensors. *Materials Chemistry and Physics*, 277, 125424.

¹²¹ Zhou, Y., Chen, H. H., & Yan, B. (2014). An Eu 3+ post-functionalized nanosized metal–organic framework for cation exchange-based Fe³⁺-sensing in an aqueous environment. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(33), 13691-13697.

¹²² Li, Y., Wang, Y. Q., Liu, D., Gao, Y., Wang, S. N., & Qiu, H. (2021). Dual-emission ratiometric fluorescent probe based on lanthanide-functionalized carbon quantum dots for white light emission and chemical sensing. *ACS omega*, 6(22), 14629-14638.

¹²³ Yan, B. (2017). Lanthanide-functionalized metal–organic framework hybrid systems to create multiple luminescent centers for chemical sensing. *Accounts of chemical research*, 50(11), 2789-2798.

¹²⁴ Lu, Y., & Yan, B. (2014). A ratiometric fluorescent pH sensor based on nanoscale metal–organic frameworks (MOFs) modified by europium (III) complexes. *Chemical Communications*, 50(87), 13323-13326.

¹²⁵ Chai, H. M., Yan, J. L., Zhang, G. Q., Wang, J. X., Ren, Y. X., & Gao, L. J. (2022). Five Mesoporous Lanthanide Metal–Organic Frameworks: Syntheses, Structures, and Fluorescence Sensing of Fe³⁺, Cr₂O₇²⁻, and H₂O₂ and Electrochemical Sensing of Trinitrophenol. *Inorganic Chemistry*, 61(19), 7286-7295.

¹²⁶ Sun, N. N., & Yan, B. (2017). Rapid and facile ratiometric detection of CO₃²⁻ based on heterobimetallic metal-organic frameworks (Eu/Pt-MOFs). *Dyes and Pigments*, 142, 1-7.

¹²⁷ Parker, D. (2000). Luminescent lanthanide sensors for pH, pO₂ and selected anions. *Coordination Chemistry Reviews*, 205(1), 109-130.

¹²⁸ Guedes, M. A., Paolini, T. B., Felinto, M. C. F. C., Kai, J., Nunes, L. A. O., Malta, O. L., & Brito, H. F. D. (2011). Synthesis, characterization and spectroscopic investigation of new

tetrakis (acetylacetonato) thulate (III) complexes containing alkaline metals as counterions. *Journal of luminescence*, 131(1), 99-103.

¹²⁹ Mudring, A. V., & Tang, S. (2010). Ionic liquids for lanthanide and actinide chemistry. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2010(18), 2569-2581.

¹³⁰ Costa, I. F., Blois, L., Paolini, T. B., Assunção, I. P., Teotonio, E. E., Felinto, M. C. F., ... & Brito, H. F. (2024). Luminescence properties of lanthanide tetrakis complexes as molecular light emitters. *Coordination Chemistry Reviews*, 502, 215590.

¹³¹ Kasprzycka, E., Neto, A. N. C., Trush, V. A., Jerzykiewicz, L., Amirkhanov, V. M., Malta, O. L., ... & Gawryszewska, P. (2020). How minor structural changes generate major consequences in photophysical properties of RE coordination compounds; resonance effect, LMCT state. *Journal of Rare Earths*, 38(5), 552-563.

¹³² Kofod, N., Thomsen, M. S., Nawrocki, P., & Sørensen, T. J. (2022). Revisiting the assignment of innocent and non-innocent counterions in lanthanide (III) solution chemistry. *Dalton transactions*, 51(20), 7936-7949.

¹³³ Horrocks Jr, W. D., & Sudnick, D. R. (1981). Lanthanide ion luminescence probes of the structure of biological macromolecules. *Accounts of Chemical Research*, 14(12), 384-392.

¹³⁴ Guimaraes, L. B., Botas, A. M., Felinto, M. C., Ferreira, R. A., Carlos, L. D., Malta, O. L., & Brito, H. F. (2020). Highly sensitive and precise optical temperature sensors based on new luminescent Tb 3+/Eu 3+ tetrakis complexes with imidazolic counterions. *Materials Advances*, 1(6), 1988-1995.

¹³⁵ Michnik, Ł., Neto, A. N. C., Trush, V. A., Korabik, M., Malta, O. L., Amirkhanov, V. M., Gawryszewska, P. (2024). The effect of the outer-sphere cations on the photophysical and magnetic properties of rare earth complexes with 2,2,2-trichloro-N-(diphenylphosphoryl)acetamide. *Optical Materials: X*, 23, 100332.

¹³⁶ Malina, I., Kampars, V., & Belyakov, S. (2018). Luminescence properties of 2-benzoyl-1, 3-indandione based Eu³⁺ ternary and tetrakis complexes and their polymer films. *Dyes and Pigments*, 159, 655-665.

¹³⁷ Margenfeld, L. K., Liebing, P., Oehler, F., Lorenz, V., Engelhardt, F., Hilfert, L., ... & Edelmann, F. T. (2018). Two New Series of Potentially Triboluminescent Lanthanide (III) β -Diketonate Complexes. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 644(19), 1177-1184.

¹³⁸ Ilmi, R., Zhang, D., Tensi, L., Al-Sharji, H., Al Rasbi, N. K., Macchioni, A., ... & Khan, M. S. (2022). Salts of Lanthanide (III) Hexafluoroacetylacetonates [Ln= Sm(III), Eu(III) and Tb(III)] with Dipyriddyammonium cations: Synthesis, characterization, photophysical properties and OLED fabrication. *Dyes and Pigments*, 203, 110300.

¹³⁹ Bruno, S. M., Ferreira, R. A., Almeida Paz, F. A., Carlos, L. D., Pillinger, M., Ribeiro-Claro, P., & Gonçalves, I. S. (2009). Structural and photoluminescence studies of a europium (III) tetrakis (β -diketonate) complex with tetrabutylammonium, imidazolium, pyridinium and silica-supported imidazolium counterions. *Inorganic chemistry*, 48(11), 4882-4895.

¹⁴⁰ Paolini, T. B., Assunção, I. P., Costa, I. F., Blois, L., Felinto, M. C. F., Moura Jr, R. T., ... & Brito, H. F. (2023). The influence of imidazolium counterions on the luminescence properties of Cnmim[Eu(tta)₄] tetrakis complexes in solid-state and ionic liquid solutions. *Journal of Luminescence*, 263, 120158.

¹⁴¹ Kariaka, N. S., Smola, S. S., Rusakova, N. V., Sliva, T. Y., & Amirkhanov, V. M. (2017). Люмінесцентні тетракіс-комплекси лантаноїдів з дифеніл-N-бензоїламідифосфатом та тетраетиламоній катіоном. *Вісник Одеського національного університету. Хімія*, 22(2 (62)), 32-41.

¹⁴² Lunkley, J. L., Shirotani, D., Yamanari, K., Kaizaki, S., & Muller, G. (2008). Extraordinary circularly polarized luminescence activity exhibited by cesium tetrakis (3-

heptafluoro-butylryl-(+)-camphorato) Eu(III) complexes in EtOH and CHCl₃ solutions. *Journal of the American Chemical Society*, 130(42), 13814-13815.

¹⁴³ Lunkley, J. L., Shirotani, D., Yamanari, K., Kaizaki, S., & Muller, G. (2011). Chiroptical spectra of a series of tetrakis ((+)-3-heptafluorobutylyrylcamphorato) lanthanide (III) with an encapsulated alkali metal ion: circularly polarized luminescence and absolute chiral structures for the Eu(III) and Sm(III) complexes. *Inorganic Chemistry*, 50(24), 12724-12732.

¹⁴⁴ Marydasan, B., Suryaaletha, K., Lena, A. M., Sachin, A., Kawai, T., Thomas, S., & Kumar, J. (2022). Chiral nanostructures derived from europium(III) complexes for enhanced circularly polarised luminescence and antibacterial activity. *Journal of Materials Chemistry C*, 10(37), 13954-13963.

¹⁴⁵ Basal, L. A., Kajjam, A. B., Bailey, M. D., & Allen, M. J. (2020). Systematic tuning of the optical properties of discrete complexes of EuII in solution using counterions and solvents. *Inorganic Chemistry*, 59(14), 9476-9480.

¹⁴⁶ Liu, C. M., Sun, R., Wang, B. W., Hao, X., & Li, X. L. (2022). Effects of counterions, coordination anions, and coordination solvent molecules on single-molecule magnetic behaviors and nonlinear optical properties of chiral Zn₂Dy Schiff base complexes. *Inorganic Chemistry*, 61(46), 18510-18523.

¹⁴⁷ Proctor, J. M. (2022). Counterion Effect on the Luminescence of Lanthanide Complexes with Fluorinated Alkoxide Ligands (Doctoral dissertation, Wheaton College (Norton, Mass.)).

¹⁴⁸ Puntus, L. N., Lyssenko, K. A., Antipin, M. Y., & Bünzli, J. C. G. (2008). Role of inner-and outer-sphere bonding in the sensitization of EuIII-luminescence deciphered by combined analysis of experimental electron density distribution function and photophysical data. *Inorganic chemistry*, 47(23), 11095-11107.

-
- ¹⁴⁹ Gawryszewska, P., & Smoleński, P. (2014). *Ligands: synthesis, characterization and role in biotechnology*. Nova Science Publishers, Incorporated.
- ¹⁵⁰ Lyle, S. J., & Rahman, M. M. (1963). Complexometric titration of yttrium and the lanthanons—I: A comparison of direct methods. *Talanta*, 10(11), 1177-1182.
- ¹⁵¹ a) Lei, Z., Li, C., & Chen, B. (2003). Extractive distillation: a review. *Separation & Purification Reviews*, 32(2), 121-213; б) Williams, D. B. G., & Lawton, M. (2010). Drying of organic solvents: quantitative evaluation of the efficiency of several desiccants. *The Journal of organic chemistry*, 75(24), 8351-8354.
- ¹⁵² Agilent (2014). *CrysAlis PRO*. Agilent Technologies, Yarnton, England.
- ¹⁵³ Sheldrick, G. M. (2015). SHELXT—Integrated space-group and crystal-structure determination. *Foundations of Crystallography*, 71(1), 3-8.
- ¹⁵⁴ Sheldrick, G. M. (2015). Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr., Sect. C. Struct. Chem.*, 71, 3.
- ¹⁵⁵ Dolomanov, O. V., Bourhis, L. J., Gildea, R. J., Howard, J. A., & Puschmann, H. (2009). OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *Applied Crystallography*, 42(2), 339-341.
- ¹⁵⁶ Кирсанов, А.В. Фосфозосульфонилы. Раздел 2 // Фосфазосоединения. (1965) Киев: Наук. думка, 16–78.
- ¹⁵⁷ Мороз, О. В. Моно- та поліядерні координаційні сполуки РЗЕ та міді на основі фосфорильованих сульфамідів. дис. канд. хім. наук : 02.00.01 / Мороз Олеся Валеріївна; Київський національний ун-т ім. Тараса Шевченка. - К., 2009.
- ¹⁵⁸ Struhatska, M. B., Kariaka, N. S., Dyakonenko, V. V., Shishkina, S. V., Smola, S. S., Rusakova, N. V., ... & Amirkhanov, V. M. (2024). The influence of different cations on the structure and spectral properties of Ln³⁺ tetrakis-complexes with the CPh-type ligand dimethyl-N-trichloroacetylamidophosphate. *New Journal of Chemistry*, 48(26), 11886-11898.

¹⁵⁹ Struhatska, M. B., Kariaka, N. S., Amirkhanov, V. M., Dyakonenko, V. V., & Seredyuk, M. (2021). Crystal structure and Hirshfeld surface analysis of the anionic tetrakis-complex of lanthanum (III) NMe_4LaL_4 with the CPh-ligand dimethyl (2, 2, 2-trichloroacetyl) phosphoramidate. *Structure Reports*, 77(12), 1307-1310.

¹⁶⁰ Стругацька, М.Б., Каряка, Н.С., Шишкіна, С.В., Смола, С.С., Труш, В.О., Амірханов, В.М. Люмінесцентні тетракіс-комплекси європію і тербію з КАФ-лігандом і тетраметиламоній-катионом. Тези доповідей XXIV Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії», Київ, 17-19 травня 2023 р., 70–71.

¹⁶¹ Struhatska, M. B., Kariaka, N. S., Dyakonenko, V. V., Shishkina, S. V., Trush, V. O., Porębski, P., Gawryszewska, P., & Amirkhanov, V. M. (2024). Luminescence and structure of dysprosium tetrakis complexes with carbacylamidophosphate ligand. *Матеріали XI Всеукраїнської науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Об'єднані наукою: перспективи міждисциплінарних досліджень»*, Київ, 21-22 листопада 2024 р., 268–270.

¹⁶² Стругацька, М.Б., Каряка, Н.С., Амірханов, В.М. Люмінесцентні властивості аніонного тетракіс-комплексу європію із КАФ-лігандом і тетраетиламоній-катионом. *Матеріали IX Всеукраїнської науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Об'єднані наукою: перспективи міждисциплінарних досліджень»*, Київ, 2022 р., 162

¹⁶³ Олишевець, І., Каряка, Н., Смола, С., Труш, В., & Амірханов, В. (2017). Синтез та спектральні дослідження аніонних тетракіс-комплексів РЗЕ з диметил-N-трихлорацетиламідодифосфатом та тетрафенілфосфоній катионом. *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Хімія*, (2), 43-46.

¹⁶⁴ Struhatska, M. B., Ovchynnikov, V. A., Kariaka, N. S., Gawryszewska, P., & Amirkhanov, V. M. (2024). Crystal structure of tetraphenyl phosphate tetrakis [dimethyl (2, 2,

2-trichloroacetyl) phosphoramidato] lutetium(III), PPh₄[LuL₄]. *Structure Reports*, 80(4), 370-374.

¹⁶⁵ Труш, В. О., Ліціс, О. О., Слива, Т. Ю., & Амірханов, В. М. (2017). Гетеролігандні комплекси лантаноїдів з диметил-N-трихлорацетиламідодифосфатом. *Вісник Одеського національного університету. Хімія*, (22, Вип. 2), 62-70.

¹⁶⁶ Struhatska, M. B., Kariaka, N. S., Dyakonenko, V. V., Shishkina, S. V., Smola, S. S., Rusakova, N. V., ... & Amirkhanov, V. M. (2024). Structure, Thermal Properties and Photoluminescence of Terbium and Dysprosium Mixed-Ligand Complexes with Dimethyl-N-Trichloroacetylamidophosphate and 2, 2'-Bipyridine. *ChemistrySelect*, 9(15), e202305229.

¹⁶⁷ Стругацька, М.Б., Каряка, Н.С., Дьяконенко, В.В., Шишкіна, С.В., Смола, С.С., Гавришевська, П., Амірханов, В.М. Катіонні комплекси РЗЕ із карбациламідодифосфатними і сульфоніламідодифосфатним лігандами та α,α'-біпіридином. VIII Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи», збірник матеріалів конференції, Житомир, 1 травня 2024 р., 302.

¹⁶⁸ Struhatska, M., Olyshevets, I., Kariaka, N., Dyakonenko, V., Konovalova, I., Shishkina, S., ... & Amirkhanov, V. M. (2022). Structure and spectral properties of cationic lanthanide (III) complexes with carbacylamidophosphate (CAPH) ligand and tetraphenylborate-ion as counterion. *Inorganica Chimica Acta*, 535, 120844.

¹⁶⁹ Struhatska, M. B., Kariaka, N. S., Dyakonenko, V. V., Shishkina, S. V., Smola, S. S., Rusakova, N. V., ... & Amirkhanov, V. M. (2024). Structural and photoluminescence properties of lanthanide(III) complexes with carbacylamidophosphate ligand and α, α'-bipyridine. *Inorganica Chimica Acta*, 563, 121909.

¹⁷⁰ Стругацька, М.Б., Каряка, Н.С., Дьяконенко, В.В., Шишкіна, С.В., Смола, С.С., Русакова, Н.В., Овчинніков, В.А., Слива, Т.Ю., Амірханов, В.М. Структурні та фотолюмінесцентні властивості комплексів лантаноїдів (III) з карбациламідодифосфатом та α,α'-біпіридином. *Modern problems of science, education and society. Proceedings of the*

9th International scientific and practical conference. SPC “Sci-conf.com.ua”. Kyiv, Ukraine. 2023. Pp. 254-259. URL: <https://sci-conf.com.ua/ix-mizhnarodna-naukovo-praktichna-konferentsiya-modern-problems-of-science-education-and-society-6-8-11-2023-kiyiv-ukrayina-arhiv/>.

¹⁷¹ Стругацька, М. Б., Каряка, Н. С., Дьяконенко, В. В., Шишкіна, С. В., Лазаренко, М. М., Штеменко, О. В., Амірханов, В. М. (2024). Структурні, спектральні та термографічні дослідження комплексів Лантану з N,N'-тетраетил-N''-(трихлорацетил)фосфотриамідом, 2,2'-біпіридиллом та нітрат аніоном. Питання хімії та хімічної технології, (3), 179–186.

¹⁷² Стругацька, М.Б., Олишевець, І.П., Амірханов, В.М. Синтез та спектральні властивості різнолігандних катіонних комплексів лантанодів із диметил(фенілсульфоніл)амідофосфатом. Тези доповідей: XXII Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії», Київ, 19-21 травня 2021 р., с. 80.

¹⁷³ Puchalska, M., Turowska-Tyrk, I., Trush, V., & Legendziewicz, J. (2008). Structural characteristic and luminescence properties of first known example of a pair of europium(III) complexes of phosphoroazo-derivative of β -diketone with inner and both inner and outer sphere 2,2'-bipyridine. *J. Alloys Compd* 451(1-2):264-269.

¹⁷⁴ Sokolnicki, J., Legendziewicz, J., Amirkhanov, W., Ovchinnikov, V., Macalik, L., & Hanuza, J. (1999). Comparative optical studies of lanthanide complexes with three types of phosphoro-azo derivatives of β -diketones. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 55(2), 349-367.

¹⁷⁵ Moroz, O. V., Trush, V. A., Znovjyak, K. O., Konovalova, I. S., Omelchenko, I. V., Sliva, T. Y., ... & Amirkhanov, V. M. (2012). Synthesis and crystal structures of new potential chelating sulfonylamidophosphate ligands. *Journal of Molecular Structure*, 1017, 109-114.

¹⁷⁶ Скопенко, В. В., Мороз, О. В., Труш, В. О., Труш, Є. А., & Амірханов, В. М. (2008). Синтез та встановлення будови нового класу лігандів фосфорильованих арилсульфоніламідів. *Доповіді Національної Академії Наук України*, 10, 160-165.

¹⁷⁷ Ovchynnikov, V., Gubina, K., Shatrava, Y., Dyakonenko, V., Konovalova, I., Shishkina, S., & Amirkhanov, V. (2022). Copper (II) complexes based on N-(bis (diethylamino) phosphoryl)-2, 2, 2-trichloroacetamide with pyridine and 4, 4'-bipyridine. *Journal of Coordination Chemistry*, 75(1-2), 61-69.

¹⁷⁸ Знов'як, К. О., Амірханов, В. М., Овчинніков, В. А. (2004). N,N'-тетраетил-N''-трихлороацетилфосфортриамід: універсальний амбідентатний ліганд. *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка*, 41, 17-19.

¹⁷⁹ Gaye, M., Tamboura, F. B., Sall, A. S. (2003). Spectroscopic studies of some lanthanide(III) nitrate complexes synthesized from a new ligand 2,6-bis-(salicylaldehyde hydrazone)-4-chlorophenol. *Bull. Chem. Soc. Ethiop*, 17(1), 27–34.

¹⁸⁰ Kovács, A., Apostolidis, C., Walter, O., & Lindqvist-Reis, P. (2015). 'Lanthanide contraction' in $[\text{Ln}(\text{BTP})_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ complexes. *Structural Chemistry*, 26, 1287-1295.

¹⁸¹ Andiappan, K., Sanmugam, A., Deivanayagam, E., Karuppasamy, K., Kim, H. S., & Vikraman, D. (2018). In vitro cytotoxicity activity of novel Schiff base ligand–lanthanide complexes. *Scientific reports*, 8(1), 3054.

¹⁸² Llunell, M., Casanova, D., Cirera, J., Alemany, P., & Alvarez, S. (2013). SHAPE, version 2.1. Universitat de Barcelona, Barcelona, Spain, 2103.

¹⁸³ Martins, J. P., Martín-Ramos, P., Coya, C., Álvarez, A. L., Pereira, L. C., Díaz, R., Martín-Gil, J., Ramos Silva, M. (2014). Lanthanide tetrakis- β -diketonate dimers for solution-processed OLEDs. *Materials Chemistry and Physics* (3), 1157–1164.

¹⁸⁴ Santos, P. R., Pereira, D. K., Costa, I. F., Silva, I. F., Brito, H. F., Faustino, W. M., ... & Teotonio, E. E. (2020). Experimental and theoretical investigations of the $[\text{Ln}(\beta\text{-dik})(\text{NO}_3)_2(\text{phen})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ luminescent complexes. *Journal of Luminescence*, 226, 117455.

¹⁸⁵ Yakovlev, O. O., Kariaka, N. S., Trush, V. A., Smola, S. S., Siczek, M., & Amirkhanov, V. M. (2018). Luminescent properties and structure of new CPh-based lanthanide complexes [LnL3Q], containing additional bis-heterocyclic aromatic ligand-antenna 2-(1,3,4-oxadiazole-2-yl) pyridine. *Optical Materials*, 75, 459-464.

¹⁸⁶ Стругацька, М., Олишевець, І., Дьяконенко, В., Овчинніков, В., Шишкіна, С., Амірханов, В. (2020). Структурні та спектральні дослідження різнолігандного катіонного комплексу лантану [La(L)₂bipy₂]BPh₄ із лігандом карбациламідфосфатного (КАФ) типу та α,α'-дипіридиллом. *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Хімія* 1(57).

¹⁸⁷ Amirkhanov, V. M., Ovchynnikov, V. A., Glowiak, T., & Kozlowski, H. (1997). Crystal and Molecular Structures of N, N'-Diphenyl-N"-trichloroacetyl-phosphorictriamide and N, N,-Tetraethyl-N"-benzoylphosphorictriamide. The Effect of Various Substituents on the Structural Parameters of the [C(O)N(H)P(O)] Moiety. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 52(11), 1331-1336.

¹⁸⁸ Teotonio, E. E., Fett, G. M., Brito, H. F., Faustino, W. M., de Sá, G. F., Felinto, M. C. F., & Santos, R. H. (2008). Evaluation of intramolecular energy transfer process in the lanthanide(III) bis-and tris-(TTA) complexes: Photoluminescent and triboluminescent behavior. *Journal of Luminescence*, 128(2), 190-198.

¹⁸⁹ Pietraszkiewicz, O., Mal, S., Pietraszkiewicz, M., Maciejczyk, M., Czerski, I., Borowiak, T., ... & Neyts, K. (2012). Highly photoluminescent Eu(III) complexes of the new 1-triphenylen-2-yl-3-trifluoroacetylacetone. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 250, 85-91.

¹⁹⁰ Dearie, C. M., Dyson, R. M., Hambley, T. W., Lawrance, G. A., Maeder, M., & Tannock, G. A. (1993). Crystal structure of a luminescent europium (III) complex: probing the active species in dissociation-enhanced lanthanide fluoroimmunoassay. *Australian Journal of Chemistry*, 46(4), 577-582.

¹⁹¹ Teotonio, E. E., Silva Jr, F. A., Pereira, D. K., Santo, L. M., Brito, H. F., Faustino, W. M., ... & Gilmore, D. (2010). Luminescence enhancement of the Tb (III) ion with the thenoyltrifluoroacetate ligand acting as an efficient sensitizer. *Inorganic Chemistry Communications*, 13(12), 1391-1395.

¹⁹² Wang, Y. L., Ma, Y., Yang, X., Tang, J., Cheng, P., Wang, Q. L., ... & Liao, D. Z. (2013). Syntheses, structures, and magnetic and luminescence properties of a new DyIII-based single-ion magnet. *Inorganic Chemistry*, 52(13), 7380-7386.

¹⁹³ Koroteev, P. S., Dobrokhotova, Z. V., Ilyukhin, A. B., Efimov, N. N., Rouzières, M., Kiskin, M. A., ... & Novotortsev, V. M. (2016). Synthesis, structure, and physical properties of new rare earth ferrocenoylacetonates. *Dalton Transactions*, 45(15), 6405-6417.

¹⁹⁴ Puntus, L. N., Lyssenko, K. A., Pekareva, I. S., & Bünzli, J. C. G. (2009). Intermolecular interactions as actors in energy-transfer processes in lanthanide complexes with 2, 2'-bipyridine. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(27), 9265-9277.

¹⁹⁵ Li, X., Ju, Y. L., & Li, Y. Q. (2008). Synthesis, crystal structure and properties of two terbium complexes with 2, 2'-bipyridine. *Journal of Coordination Chemistry*, 61(5), 692-704.

¹⁹⁶ Al-Karaghoul, A. R., & Wood, J. S. (1972). Crystal and molecular structure of trinitratobis (bipyridyl) lanthanum (III). *Inorganic Chemistry*, 11(10), 2293-2299.

¹⁹⁷ Gawryszewska, P., Moroz, O. V., Trush, V. A., Amirkhanov, V. M., Lis, T., Sobczyk, M., & Siczek, M. (2012). Spectroscopy and Structure of LnIII Complexes with Sulfonylamidophosphate-Type Ligands as Sensitizers of Visible and Near-Infrared Luminescence. *ChemPlusChem*, 77(6), 482-496.

¹⁹⁸ Kasprzycka, E., Trush, V. A., Amirkhanov, V. M., Jerzykiewicz, L., & Gawryszewska, P. (2014). Structural and photophysical properties of lanthanide complexes with N-(diphenylphosphoryl)-4-methylbenzenesulfonamide. *Optical Materials*, 37, 476-482.

¹⁹⁹ Olyshevets, I., Kariaka, N., Znovjyak, K., Gerasimchuk, N., Lindeman, S., Smola, S., Seredyuk, M., Sliva, T.Y. & Amirkhanov, V. M. (2018). Synthesis and characterization of

anionic lanthanide (III) complexes with a bidentate sulfonylamidophosphate (SAPh) ligand. *Inorganic Chemistry*, 59(1), 76-85. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b02846>

²⁰⁰ Moroz, O. V., Trush, V. A., Konovalova, I. S., Shishkin, O. V., Moroz, Y. S., Demeshko, S.; Amirkhanov, V. M. (2009). New copper(II) 1D polymer containing dimethyl(phenylsulfonyl)amidophosphate: Synthesis, crystal structure and magnetic properties. *Polyhedron*, 28 (7), 1331–1335.

²⁰¹ Kasprzycka, E., Neto, A. N. C., Trush, V. A., Malta, O. L., Jerzykiewicz, L., Amirkhanov, V. M., ... & Gawryszewska, P. (2022). Spectroscopic aspects for the Yb³⁺ coordination compound with a large energy gap between the ligand and Yb³⁺ excited states. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 274, 121072.

²⁰² Sinha, S. P. (1966). Spectroscopic investigations of some neodymium complexes. *Spectrochimica Acta*, 22(1), 57-62.

²⁰³ Carnall, W. T., Fields, P. R., & Rajnak, K. (1968). Electronic energy levels in the trivalent lanthanide aquo ions. I. Pr³⁺, Nd³⁺, Pm³⁺, Sm³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺, Er³⁺, and Tm³⁺. *The Journal of chemical physics*, 49(10), 4424-4442.

²⁰⁴ Sinha, S. P. (1977). Ternary Lanthanide Complexes of the Type [M(HMPA)₄(NO₃)₃]: A new method of synthesis and spectroscopic studies including a comparison of the electronic spectra of the [M(HMPA)_x(ClO₄)₃] complexes. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 434(1), 277-292.

²⁰⁵ Зуб, В. Я., Амірханов, В. М. (2012). Київ. нац. ун-т ім. Тараса Шевченка. - К.: Київський університет, 271.

²⁰⁶ Wyart, J. F., Meftah, A., Bachelier, A., Sinzelle, J., Tchang-Brillet, W. Ü. L., Champion, N., ... & Sugar, J. (2006). Energy levels of 4f³ in the Nd³⁺ free ion from emission spectra. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 39(5), L77.

²⁰⁷ Tian, G., Martin, L. R., Zhang, Z., & Rao, L. (2011). Thermodynamic, spectroscopic, and computational studies of lanthanide complexation with diethylenetriaminepentaacetic acid: temperature effect and coordination modes. *Inorganic Chemistry*, 50(7), 3087-3096.

²⁰⁸ Karraker, D. G. (1967). Hypersensitive transitions of six-, seven-, and eight-coordinate neodymium, holmium, and erbium chelates. *Inorganic chemistry*, 6(10), 1863-1868.

²⁰⁹ Kariaka, N. S., Kolotilov, S. V., Gawryszewska, P., Kasprzycka, E., Weselski, M., Dyakonenko, V. v., Shishkina, S. V., Trush, V. A., Amirkhanov, V. M. (2019). Structures and Spectral and Magnetic Properties of a Series of Carbacylamidophosphate Pentanuclear Lanthanide(III) Hydroxo Complexes. *Inorganic Chemistry*, 58 (21), 14682–14692.

²¹⁰ Znovjyak, K. O., Ovchynnikov, V. A., Sliva, T. Y., Moroz, O. V., Shishkina, S. V., & Amirkhanov, V. M. (2015). Синтез, структурні та спектральні дослідження комплексу неодиму на основі N-[біс (піролідин-1-іл) фосфорил]-2, 2, 2-трихлороацетаміду. *Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine*, (1), 104-110.

²¹¹ Dieke, G. H., & Satten, R. A. (1970). Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals. *American Journal of Physics*, 38(3), 399-400.

²¹² Huskowska, E., & Legendziewicz, J. (1993). Spectroscopy of lanthanide single crystals with glycylglycine, $\text{Ln}(\text{Gly-Gly})_2(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Ln= Nd, Eu). *Polyhedron*, 12(19), 2387-2394.

²¹³ Rocha, F. S., Gomes, A. J., Lunardi, C. N., Kaliaguine, S., Patience, G. S. (2018). Experimental methods in chemical engineering: Ultraviolet visible spectroscopy—UV-Vis. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 96(12), 2512–2517.

²¹⁴ Borzechowska, M., Trush, V., Turowska-Tyrk, I., Amirkhanov, W., & Legendziewicz, J. (2002). Spectroscopic and magnetic studies of mixed lanthanide complexes: $\text{LnL}_3\alpha, \alpha'$ Dipy in solution and in solid. *Journal of alloys and compounds*, 341(1-2), 98-106.

²¹⁵ Cybińska, J., Legendziewicz, J., Trush, V., Reisfeld, R., & Saraidarov, T. (2008). The orange emission of single crystals and sol gels based on Sm³⁺ chelates. *Journal of alloys and compounds*, 451(1-2), 94-98.

²¹⁶ a) Dawson, W. R., Kropp, J. L., & Windsor, M. W. (1966). Internal-energy-transfer efficiencies in Eu³⁺ and Tb³⁺ chelates using excitation to selected ion levels. *The Journal of Chemical Physics*, 45(7), 2410-2418; b) Lower, S. K., & El-Sayed, M. A. (1966). The triplet state and molecular electronic processes in organic molecules. *Chemical reviews*, 66(2), 199-241.

²¹⁷ a) Carnall, W. T., Fields, P. R., & Rajnak, K. (1968). Electronic energy levels of the trivalent lanthanide aquo ions. IV. Eu³⁺. *The Journal of Chemical Physics*, 49(10), 4450-4455; b) Carnall, W. T., Fields, P. R., & Rajnak, K. (1968). Electronic energy levels of the trivalent lanthanide aquo ions. III. Tb³⁺. *The Journal of chemical physics*, 49(10), 4447-4449

²¹⁸ Latva, M., Takalo, H., Mikkala, V. M., Matachescu, C., Rodríguez-Ubis, J. C., & Kankare, J. (1997). Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide (III) luminescence quantum yield. *Journal of Luminescence*, 75(2), 149-169.

²¹⁹ Amirkhanov, W., Janczak, C., Macalik, L., Hanuza, J., & Legendziewicz, J. (1995). Synthesis and spectroscopic investigations of lanthanide compounds with phosphoroazo derivatives of β -diketonates. *Journal of Applied Spectroscopy*, 62, 613-624.

²²⁰ Adati, R. D., Monteiro, J. H., Cardoso, L. P., Oliveira, D. H. D., Jafelicci, M., & Davolos, M. R. (2019). The influence of different ammonium cations on the optical properties of tetrakis Gd III and Eu III complexes. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 30, 1707-1716.

²²¹ Ferreira, R. A., Nolasco, M., Roma, A. C., Longo, R. L., Malta, O. L., & Carlos, L. D. (2012). Dependence of the lifetime upon the excitation energy and intramolecular energy transfer rates: the 5D₀ Eu^{III} emission case. *Chemistry—A European Journal*, 18(38), 12130-12139.

²²² Kariaka, N. S., Rusanova, J. A., Smola, S. S., Kolotilov, S. V., Znovjyak, K. O., Weselski, M., ... & Amirkhanov, V. M. (2016). First examples of carbacylamidophosphate pentanuclear hydroxo-complexes: Synthesis, structure, luminescence and magnetic properties. *Polyhedron*, 106, 44-50.

²²³ van der Tol, E. B., van Ramesdonk, H. J., Verhoeven, J. W., Steemers, F. J., Kerver, E. G., Verboom, W., & Reinhoudt, D. N. (1998). Tetraazatriphenylenes as extremely efficient antenna chromophores for luminescent lanthanide ions. *Chemistry—A European Journal*, 4(11), 2315-2323.

²²⁴ Werts, M. H., Jukes, R. T., & Verhoeven, J. W. (2002). The emission spectrum and the radiative lifetime of Eu³⁺ in luminescent lanthanide complexes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4(9), 1542-1548.

²²⁵ Bünzli, J. C. G., & Eliseeva, S. V. (2011). Basics of lanthanide photophysics. *Lanthanide luminescence: Photophysical, analytical and biological aspects*, 1-45.

²²⁶ Berezhnytska, O. S., Savchenko, I. O., Horbenko, A. E., Rohovtsov, O. O., Rusakova, N. V., & Trunova, O. K. (2023). Synthesis, structure of luminescence complexes and metalopolymers of Dy (III) and influence of the nature of substitutes on their emission. *Journal of Molecular Structure*, 1293, 136148.

²²⁷ Speed, S., Tubau, À., Vicente, R., Castro, E., & Font-Bardia, M. (2023). Slow Magnetic Relaxation and Luminescence Properties in Tetra β -diketonate Lanthanide (III) Complexes. *Magnetochemistry*, 9(5), 131.

²²⁸ Dua, N., Punia, M., & Doon, P. B. (2024). Structural and Photometric Study of cool White Light Emitting Dy (III) Complexes Sensitized with β -diketone for Lighting Applications. *Journal of Fluorescence*, 1-12.

²²⁹ Eliseeva, S. V., Salerno, E. V., Lopez Bermudez, B. A., Petoud, S., & Pecoraro, V. L. (2020). Dy³⁺ white light emission can be finely controlled by tuning the first coordination

sphere of Ga³⁺/Dy³⁺ metallacrown complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 142(38), 16173-16176.

²³⁰ Divina, R., Teresa, P. E., & Marimuthu, K. (2021). Dy³⁺ ion as optical probe to study the luminescence behavior of Alkali lead bismuth borate glasses for w-LED application. *Journal of Alloys and Compounds*, 883, 160845.

²³¹ Sachok, V., Kariaka, N., Trush, V., Horniichuk, O., Korovin, O., Rusakova, N., ... & Amirkhanov, V. (2025). Novel bis-carbacylamidophosphate and its complexes of rare earth elements. *Inorganica Chimica Acta*, 577, 122515.

²³² Tsaryuk, V., Zolin, V., & Legendziewicz, J. (2003). The structure of ligands and effects of the europium luminescence excitation. *Journal of luminescence*, 102, 744-750.

²³³ Mara, D., Artizzu, F., Goura, J., Jayendran, M., Bokić, B., Kolaric, B., ... & Van Deun, R. (2022). Molecular dysprosium complexes for white-light and near-infrared emission controlled by the coordination environment. *Journal of Luminescence*, 243, 118646.

²³⁴ Horniichuk, O. Y., Kariaka, N. S., Smola, S. S., Rusakova, N. V., Trush, V. O., Sliva, T. Y., & Amirkhanov, V. M. (2021). Efficient sensitized luminescence of binuclear Ln (III) complexes based on a chelating bis-carbacylamidophosphate. *Journal of Fluorescence*, 31(4), 1029-1039.

²³⁵ Feng, J., Zhang, H. J., Song, S. Y., Li, Z. F., Sun, L. N., Xing, Y., & Guo, X. M. (2008). Syntheses, crystal structures, visible and near-IR luminescent properties of ternary lanthanide (Dy³⁺, Tm³⁺) complexes containing 4, 4, 4-trifluoro-1-phenyl-1,3-butanedione and 1,10-phenanthroline. *Journal of luminescence*, 128(12), 1957-1964.

²³⁶ Tanner, P. A. (2011). Lanthanide luminescence in solids. *Lanthanide luminescence: photophysical, analytical and biological aspects*, 183-233.

²³⁷ Binnemans, K. (2015). Interpretation of europium (III) spectra. *Coordination Chemistry Reviews*, 295, 1-45.

²³⁸ Kariaka, N. S., Smola, S. S., Rusakova, N. V., Sliva, T. Y., & Amirkhanov, V. M. (2017). Luminescent lanthanide tetrakis-complexes with diphenyl-N-benzoylamidophosphate and tetraethylammonium cation. *Odesa Natl. Univ. Her. Chem*, 22, 32-41.

²³⁹ Tanner, P. A. (2013). Some misconceptions concerning the electronic spectra of tri-positive europium and cerium. *Chemical Society Reviews*, 42(12), 5090-5101.

²⁴⁰ Kariaka, N. S., Trush, V. A., Sliva, T. Y., Dyakonenko, V. V., Shishkin, O. V., & Amirkhanov, V. M. (2014). Synthesis and spectral studies of lanthanides coordination compounds based on N-(diphenylphosphoryl) benzamide. The structure of N-(diphenylphosphoryl) benzamide. *Journal of Molecular Structure*, 1068, 71-76.

²⁴¹ Binnemans, K. (2005). Rare-earth beta-diketonates. In *Handbook on the physics and chemistry of rare earths* (Vol. 35, pp. 107-272). Elsevier.

²⁴² Ribeiro, A. O., & Serra, O. A. (2007). Spectroscopic study of Tb³⁺(beta-diketonate)₃: alpha-cyclodextrin inclusion compounds in aqueous solution. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 18, 273-278.

²⁴³ Singh, D., Bhagwan, S., Dalal, A., Nehra, K., Saini, R. K., Singh, K., ... & Singh, I. (2020). Synthesis and investigation of enhanced luminescence of Ln (III)-complexes containing fluorinated β-diketone and oxygen donor ancillary ligands for efficient advanced displays. *Journal of Luminescence*, 223, 117255.

²⁴⁴ Nehra, K., Dalal, A., Hooda, A., Singh, S., Singh, D., & Kumar, S. (2022). Spectroscopic and optical investigation of 1, 10-phenanthroline based Tb(III) β-diketonate complexes. *Inorganica Chimica Acta*, 536, 120860.

²⁴⁵ Ronda, C. (2014). Challenges in application of luminescent materials, a tutorial overview (invited review). *Progress In Electromagnetics Research*, 147, 81-93.

ДОДАТКИ

Додаток 1. Результати трилонометричного титрування на визначення вмісту йона Ln^{3+} та температури плавлення нових синтезованих комплексів.

| Сполука | $w(\text{Ln}^{3+})$, % | | Абсолютне відхилення від розрахованого $w(\text{Ln}^{3+})$, % | $T_{\text{пл}}$, °C |
|---|-------------------------|-------------|--|----------------------|
| | Знайдено | Розраховано | | |
| $\text{NMe}_4[\text{Y}(\text{L}^1)_4]$ | 7.1 | 6.6 | 0.5 | _* |
| $\text{NMe}_4[\text{La}(\text{L}^1)_4]$ | 10.4 | 10 | 0.4 | _* |
| $\text{NMe}_4[\text{Nd}(\text{L}^1)_4]$ | 11 | 10.4 | 0.6 | _* |
| $\text{NMe}_4[\text{Eu}(\text{L}^1)_4]$ | 12.1 | 11.7 | 0.4 | _* |
| $\text{NMe}_4[\text{Gd}(\text{L}^1)_4]$ | 11.2 | 12 | 0.8 | _* |
| $\text{NMe}_4[\text{Tb}(\text{L}^1)_4]$ | 11.8 | 12.1 | 0.3 | _* |
| $\text{NMe}_4[\text{Dy}(\text{L}^1)_4]$ | 12.2 | 11.6 | 0.6 | _* |
| $\text{NMe}_4[\text{Yb}(\text{L}^1)_4]$ | 11.5 | 12.3 | 0.8 | _* |
| $\text{NMe}_4[\text{Lu}(\text{L}^1)_4]$ | 11.2 | 12.4 | 1.2 | _* |
| $\text{NEt}_4[\text{Y}(\text{L}^1)_4]$ | 7.8 | 6.9 | 0.9 | 155 |
| $\text{NEt}_4[\text{La}(\text{L}^1)_4]$ | 10.9 | 10.3 | 0.6 | 154 |
| $\text{NEt}_4[\text{Nd}(\text{L}^1)_4]$ | 9.6 | 10.7 | 1.1 | 157 |
| $\text{NEt}_4[\text{Eu}(\text{L}^1)_4]$ | 11.8 | 11.2 | 0.6 | 159 |
| $\text{NEt}_4[\text{Gd}(\text{L}^1)_4]$ | 11.2 | 11.5 | 0.3 | 161 |
| $\text{NEt}_4[\text{Tb}(\text{L}^1)_4]$ | 12.5 | 11.6 | 0.9 | 165 |
| $\text{NEt}_4[\text{Dy}(\text{L}^1)_4]$ | 11.1 | 11.9 | 0.8 | 155 |
| $\text{NEt}_4[\text{Yb}(\text{L}^1)_4]$ | 12 | 12.5 | 0.5 | 160 |
| $\text{NEt}_4[\text{Lu}(\text{L}^1)_4]$ | 13.3 | 12.7 | 0.6 | 158 |
| $\text{PPh}_4[\text{Gd}(\text{L}^1)_4]$ | 10.9 | 10.0 | 0.9 | 140 |
| $\text{PPh}_4[\text{Dy}(\text{L}^1)_4]$ | 11.2 | 10.3 | 0.9 | 135 |
| $\text{PPh}_4[\text{Yb}(\text{L}^1)_4]$ | 9.6 | 10.9 | 1.3 | 130 |
| $\text{PPh}_4[\text{Lu}(\text{L}^1)_4]$ | 10.8 | 11.0 | 0.2 | 137 |
| $[\text{Y}(\text{L}^1)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ | 8.2 | 7.1 | 1.1 | 140 |
| $[\text{La}(\text{L}^1)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ | 11.3 | 10.6 | 0.7 | 135 |

| Сполука | w(Ln ³⁺), % | | Абсолютне відхилення від розрахованого w(Ln ³⁺), % | T _{пл} , °C |
|--|-------------------------|-------------|--|----------------------|
| | Знайдено | Розраховано | | |
| [Nd(L ¹) ₂ (bpy) ₂]BPh ₄ | 11.7 | 11.0 | 0.7 | 172 |
| [Eu(L ¹) ₂ (bpy) ₂]BPh ₄ | 10.9 | 11.5 | 0.6 | 170 |
| [Gd(L ¹) ₂ (bpy) ₂]BPh ₄ | 11.9 | 11.8 | 0.1 | 186 |
| [Tb(L ¹) ₂ (bpy) ₂]BPh ₄ | 11.1 | 12.0 | 0.9 | 157 |
| [Dy(L ¹) ₂ (bpy) ₂]BPh ₄ | 11.6 | 12.2 | 0.6 | 185 |
| [Yb(L ¹) ₂ (bpy) ₂]BPh ₄ | 13.7 | 12.9 | 0.8 | 180 |
| [Lu(L ¹) ₂ (bpy) ₂]BPh ₄ | 13.9 | 13.0 | 0.9 | 190 |
| [Y(L ²) ₂ (bpy) ₂]BPh ₄ | 7.0 | 6.2 | 0.8 | 120 |
| [Y(L ²) ₂ (NO ₃)(bpy)] | 9.4 | 8.8 | 0.6 | 152 |
| [Nd(L ²) ₂ (NO ₃)(bpy)] | 12.9 | 13.5 | 0.6 | 157 |
| [Eu(L ²) ₂ (NO ₃)(bpy)] | 13.6 | 14.2 | 0.6 | 185 |
| [Gd(L ²) ₂ (NO ₃)(bpy)] | 15.1 | 14.6 | 0.5 | 150 |
| [Tb(L ²) ₂ (NO ₃)(bpy)] | 15.3 | 14.7 | 0.6 | 173 |
| [Dy(L ²) ₂ (NO ₃)(bpy)] | 15.7 | 15.0 | 0.7 | 177 |
| [Yb(L ²) ₂ (NO ₃)(bpy)] | 15 | 15.8 | 0.8 | 168 |
| [Lu(L ²) ₂ (NO ₃)(bpy)] | 15.2 | 16.0 | 0.8 | 155 |
| [La(L ²)(NO ₃) ₂ (bpy) ₂] | 15.8 | 15 | 0.8 | 130 |
| [Y(L ³) ₂ (bpy) ₂]BPh ₄ | 8.1 | 7.1 | 1 | 155 |
| [La(L ³) ₂ (bpy) ₂]BPh ₄ | 11.4 | 10.7 | 0.7 | 160 |
| [Nd(L ³) ₂ (bpy) ₂]BPh ₄ | 11.9 | 11.1 | 0.8 | 178 |
| [Eu(L ³) ₂ (bpy) ₂]BPh ₄ | 12.2 | 11.6 | 0.6 | 185 |
| [Gd(L ³) ₂ (bpy) ₂]BPh ₄ | 12.6 | 11.9 | 0.7 | 175 |
| [Tb(L ³) ₂ (bpy) ₂]BPh ₄ | 12.5 | 12 | 0.5 | 197 |
| [Dy(L ³) ₂ (bpy) ₂]BPh ₄ | 13 | 12.3 | 0.7 | 155 |
| [Yb(L ³) ₂ (bpy) ₂]BPh ₄ | 12.3 | 13 | 0.7 | 173 |
| [Lu(L ³) ₂ (bpy) ₂]BPh ₄ | 12.7 | 13.1 | 0.4 | 187 |

* - розклад без плавлення.

Додаток 2. Кристалографічні дані та основні параметри уточнення структур.

| Сполука | NMe ₄ [La(L ¹) ₄] | NMe ₄ [Eu(L ¹) ₄] | NMe ₄ [Dy(L ¹) ₄] | NEt ₄ [Nd(L ¹) ₄] |
|--|--|--|--|--|
| Формула | C ₂₀ H ₃₆ Cl ₁₂ LaN ₅ O ₁₆ P ₄ | C ₂₀ H ₃₆ Cl ₁₂ EuN ₅ O ₁₆ P ₄ | C ₂₀ H ₃₆ Cl ₁₂ DyN ₅ O ₁₆ P ₄ | C ₂₄ H ₄₄ Cl ₁₂ N ₅ NdO ₁₆ P ₄ |
| Молекулярна маса | 1290.73 | 1303.78 | 1314.32 | 1352.16 |
| Температура (К) | 294 | 294 | 296 | 294 |
| Довжина хвилі (Å) | 0.71073 | 0.71073 | 0.71073 | 0.71073 |
| Сингонія | моноклінна | моноклінна | триклінна | моноклінна |
| Просторова група | P2/n | P2/n | P $\bar{1}$ | P2 ₁ /c |
| a (Å) | 12.1452 (4) | 12.0428(8) | 10.0708 (12) | 20.5200 (11) |
| b (Å) | 10.2003 (4) | 10.2128(6) | 12.2781 (15) | 12.3252 (6) |
| c (Å) | 21.2846 (7) | 21.0833(11) | 21.068 (2) | 21.4083 (11) |
| α (°) | 90 | 90 | 92.442 (8) | 90 |
| β (°) | 94.521 (3) | 94.501(5) | 94.584 (8) | 92.577 (4) |
| γ (°) | 90 | 90 | 103.189 (8) | 90 |
| Об'єм комірки (Å ³) | 2628.64 (15) | 2585.1(3) | 2523.3 (5) | 5409.0 (5) |
| Z | 2 | 2 | 2 | 4 |
| D _{calc} (г/см ³) | 1.631 | 1.675 | 1.73 | 1.660 |
| Коеф. абс. μ (мм ⁻¹) | 1.6 | 2.015 | 2.3 | 1.73 |
| F(000) | 1280 | 1292 | 1298 | 2700 |

| | | | | |
|-----------------------------|--|--|--|---|
| Сполука | $\text{NMe}_4[\text{La}(\text{L}^1)_4]$ | $\text{NMe}_4[\text{Eu}(\text{L}^1)_4]$ | $\text{NMe}_4[\text{Dy}(\text{L}^1)_4]$ | $\text{NEt}_4[\text{Nd}(\text{L}^1)_4]$ |
| Діапазон θ (°) | 3.2-23.6 | 3.3-23.9 | 0.971-26 | 3.3-20.4 |
| Індекси: | $h = -15 \dots 15$ $k = -13 \dots 12$ $l = -25 \dots 27$ | $h = -14 \dots 14$ $k = 0 \dots 12$ $l = 0 \dots 25$ | $h = -12 \dots 12$ $k = -15 \dots 15$ $l = -25 \dots 25$ | $h = -25 \dots 25$ $k = -9 \dots 15$ $l = -26 \dots 24$ |
| Кількість рефлексів | 22447 | 5084 | 38646 | 38576 |
| Незалежні рефлекси | 6050 | 5084 | 9916 | 10616 |
| Рефлекси з $I > 2\sigma(I)$ | 4597 | 4166 | 5687 | 5410 |
| GoF (F^2) | 1.01 | 1.071 | 1.023 | 0.999 |
| $R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$ | 0.058 | 0.073 | 0.093 | 0.098 |
| $wR(F^2)$ | 0.134 | 0.186 | 0.225 | 0.288 |
| Номер у CCDC | 2120335 | 2290967 | - | - |

Продовження додатку 2

| | | | | |
|-------------------|---|---|---|---|
| Сполука | $\text{NEt}_4[\text{Eu}(\text{L}^1)_4]$ | $\text{NEt}_4[\text{Dy}(\text{L}^1)_4]$ | $\text{PPh}_4[\text{Gd}(\text{L}^1)_4]$ | $\text{PPh}_4[\text{Dy}(\text{L}^1)_4]$ |
| Формула | $\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{Cl}_{12}\text{EuN}_5\text{O}_{16}\text{P}_4$ | $\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{Cl}_{12}\text{DyN}_5\text{O}_{16}\text{P}_4$ | $\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{Cl}_{12}\text{GdN}_4\text{O}_{16}\text{P}_5$ | $\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{Cl}_{12}\text{DyN}_4\text{O}_{16}\text{P}_5$ |
| Молекулярна маса | 1359.88 | 1370.42 | 1574.29 | 1579.54 |
| Температура (К) | 294 | 100 | 173.15 | 168 |
| Довжина хвилі (Å) | 0.71073 | 0.71073 | 0.71073 | 0.71073 |
| Сингонія | моноклінна | моноклінна | моноклінна | моноклінна |

| Сполука | NEt ₄ [Eu(L ¹) ₄] | NEt ₄ [Dy(L ¹) ₄] | PPh ₄ [Gd(L ¹) ₄] | PPh ₄ [Dy(L ¹) ₄] |
|--|--|--|--|--|
| Просторова група | <i>P2₁/c</i> | <i>P2₁/c</i> | <i>P2₁/c</i> | <i>P2₁/c</i> |
| a (Å) | 20.4825(6) | 12.1378(2) | 19.8828(8) | 19.8267(8) |
| b (Å) | 12.2546(3) | 20.3519(2) | 19.1092(8) | 19.0675(8) |
| c (Å) | 21.3808(6) | 21.1363(3) | 17.3678(6) | 17.3397(8) |
| α (°) | 90 | 90 | 90 | 90 |
| β (°) | 92.286(2) | 103.771(2) | 110.925(3) | 110.851(3) |
| γ (°) | 90 | 90 | 90 | 90 |
| Об'єм комірки (Å ³) | 5362.4(2) | 5071.16(13) | 6163.6(4) | 6125.9(5) |
| Z | 4 | 4 | 4 | 4 |
| D _{calc} (Г/см ³) | 1.684 | 1.795 | 1.697 | 1.713 |
| Коеф. абс. μ (мм ⁻¹) | 1.947 | 2.295 | 1.789 | 1.937 |
| F(000) | 2712 | 2724 | 3132 | 3140 |
| Діапазон θ (°) | 3.3-24.3 | 2.2480-56.1100 | 2.2-20.5 | 2.22-25.46 |
| Індекси: | h = -25...18 k = -14...15 l = -26...26 | h = -17...17 k = -27...28 l = -27...29 | h = -23...24 k = -23...23 l = -21...21 | h = -24...24 k = -21...23 l = -21...21 |
| Кількість рефлексів | 38874 | 58577 | 90714 | 83229 |
| Незалежні рефлекси | 10526 | 14748 | 12103 | 12045 |
| Рефлекси з I > 2σ(I) | 7499 | 12625 | 8571 | 9317 |

| | | | | |
|---|--|--|--|--|
| Сполука | NEt ₄ [Eu(L ¹) ₄] | NEt ₄ [Dy(L ¹) ₄] | PPh ₄ [Gd(L ¹) ₄] | PPh ₄ [Dy(L ¹) ₄] |
| GoF (F^2) | 1.053 | 1.141 | 1.066 | 1.046 |
| R[F ² > 2σ(F ²)] | 0.079 | 0.025 | 0.064 | 0.047 |
| wR(F ²) | 0.227 | 0.058 | 0.15 | 0.12 |
| Номер у CCDC | 2290968 | - | 2290969 | - |

Продовження додатку 2

| | | | | |
|-------------------|--|--|--|---|
| Сполука | PPh ₄ [Lu(L ¹) ₄] | [Tb(L ¹) ₃ (bpy)] | [Dy(L ¹) ₃ (bpy)] | [Eu(L ¹) ₂ (bpy) ₂]BPh ₄ |
| Формула | C ₄₀ H ₄₄ Cl ₁₂ LuN ₄ O ₁₆ P ₅ | C ₂₂ H ₂₆ Cl ₉ N ₅ O ₁₂ P ₃ Tb | C ₂₂ H ₂₆ Cl ₉ N ₅ O ₁₂ P ₃ Dy | C ₅₂ H ₄₈ BCl ₆ EuN ₆ O ₈ P ₂ |
| Молекулярна маса | 1592.01 | 1123.36 | 1126.94 | 1322.37 |
| Температура (К) | 100 | 173.15 | 173.15 | 296.15 |
| Довжина хвилі (Å) | 1.54184 | 0.71073 | 0.71073 | 0.71073 |
| Сингонія | моноклінна | моноклінна | моноклінна | моноклінна |
| Просторова група | P2 ₁ /c | C2/c | C2/c | P2 ₁ /c |
| a (Å) | 19.6882 (3) | 12.0135(3) | 12.0148(18) | 13.2296(14) |
| b (Å) | 18.9452 (10) | 21.4764(7) | 21.520(4) | 13.7642(13) |
| c (Å) | 17.2139 (3) | 31.8250(8) | 32.132(5) | 32.221(3) |
| α (°) | 90 | 90 | 90 | 90 |
| β (°) | 110.8107 (15) | 96.677(2) | 96.079(9) | 95.355(6) |
| γ (°) | 90 | 90 | 90 | 90 |

| | | | | |
|---------------------------------------|--|--|--|--|
| Сполука | $PPh_4[Lu(L^1)_4]$ | $[Tb(L^1)_3(bpy)]$ | $[Dy(L^1)_3(bpy)]$ | $[Eu(L^1)_2(bpy)_2]BPh_4$ |
| Об'єм комірки (\AA^3) | 6001.8 (3) | 8155.4(4) | 8261(2) | 5841.6(10) |
| Z | 4 | 8 | 8 | 4 |
| D_{calc} (г/см^3) | 1.762 | 1.830 | 1.812 | 1.504 |
| Коеф. абс. μ (мм^{-1}) | 9.89 | 2.500 | 2.565 | 1.459 |
| F(000) | 3160 | 4416 | 4424 | 2664 |
| Діапазон θ ($^\circ$) | 2.4-73.8 | 2.29-29.44 | 1.95-30.691 | 2.19-29.94 |
| Індекси: | h = -24...24 k = -23...23 l = -17...21 | h = -16...16 k = -30...30 l = -44...44 | h = -17...16 k = -30...30 l = -45...45 | h = -15...15 k = -16...16 l = -38...38 |
| Кількість рефлексів | 68030 | 68802 | 63729 | 76236 |
| Незалежні рефлекси | 11789 | 11834 | 12531 | 10296 |
| Рефлекси з $I > 2\sigma(I)$ | 10535 | 9398 | 8045 | 7424 |
| GoF (F^2) | 1.084 | 1.061 | 1.084 | 1.200 |
| $R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$ | 0.04 | 0.052 | 0.081 | 0.120 |
| wR(F^2) | 0.108 | 0.098 | 0.155 | 0.210 |
| CCDC | 2337153 | 2304634 | 2304635 | - |

Продовження додатку 2

| | | | | |
|---------------------------------|---|---|--|---|
| Сполука | $[\text{Tb}(\text{L}^1)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ | $[\text{Dy}(\text{L}^1)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ | $[\text{Tb}(\text{L}^2)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ | $[\text{Eu}(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)(\text{bpy})]$ |
| Формула | $\text{C}_{52}\text{H}_{48}\text{BCl}_6\text{N}_6\text{O}_8\text{P}_2\text{Tb}$ | $\text{C}_{52}\text{H}_{48}\text{BCl}_6\text{DyN}_6\text{O}_8\text{P}_2\text{Tb}$ | $\text{C}_{64}\text{H}_{76}\text{BCl}_6\text{N}_{10}\text{O}_4\text{P}_2\text{Tb}$ | $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{Cl}_6\text{EuN}_9\text{O}_7\text{P}_2$ |
| Молекулярна маса | 1329.33 | 1332.91 | 1493.71 | 1073.37 |
| Температура (К) | 273.15 | 273.15 | 294 | 294 |
| Довжина хвилі (Å) | 0.71073 | 0.71073 | 0.71073 | 0.71073 |
| Сингонія | моноклінна | моноклінна | моноклінна | триклінна |
| Просторова група | $\text{P}2_1/\text{c}$ | $\text{P}2_1/\text{c}$ | $\text{P}2_1/\text{c}$ | $\text{P}\bar{1}$ |
| a (Å) | 13.2874(4) | 13.1822(4) | 20.8232(6) | 9.5622 (5) |
| b (Å) | 13.7485(4) | 13.5634(4) | 15.1741(4) | 13.0866 (6) |
| c (Å) | 32.3341(10) | 32.2395(8) | 22.8354(6) | 20.4262 (11) |
| α (°) | 90 | 90 | 90 | 97.986 (4) |
| β (°) | 95.382(2) | 95.760(2) | 97.411(2) | 98.365 (4) |
| γ (°) | 90 | 90 | 90 | 111.307 (5) |
| Об'єм комірки (Å ³) | 5880.8(3) | 5735.2(3) | 7155.1(3) | 2304.4 (2) |

| Сполука | [Tb(L ¹) ₂ (bpy) ₂]BPh ₄ | [Dy(L ¹) ₂ (bpy) ₂]BPh ₄ | [Tb(L ²) ₂ (bpy) ₂]BPh ₄ | [Eu(L ²) ₂ (NO ₃)(bpy)] |
|---|--|--|--|--|
| Z | 4 | 4 | 4 | 2 |
| D _{calc} (г/см ³) | 1.501 | 1.544 | 1.387 | 1.547 |
| Коеф. абс. μ (мм ⁻¹) | 1.585 | 1.695 | 1.308 | 1.83 |
| F(000) | 2672 | 2676 | 3056 | 1084 |
| Діапазон θ (°) | 1.611-27.499 | 2.21-22.64 | 3.29-26.8 | 2.938-27.499 |
| Індекси: | h = -17...15 k = -17...17 l = -36...42 | h = -16...15 k = -16...16 l = -39...38 | h = -25...25 k = -18...18 l = -28...28 | h = -12...11 k = -16...16 l = -26...26 |
| Кількість рефлексів | 75794 | 38800 | 51517 | 20085 |
| Незалежні рефлекси | 13424 | 11255 | 14045 | 10580 |
| Рефлекси з I > 2σ(I) | 7537 | 7839 | 10294 | 7391 |
| GoF (F ²) | 1.017 | 1.046 | 1.075 | 0.959 |
| R[F ² > 2σ(F ²)] | 0.073 | 0.056 | 0.063 | 0.069 |
| wR(F ²) | 0.146 | 0.145 | 0.157 | 0.144 |
| CCDC | - | - | 2075422 | 2301370 |

Продовження додатку 2

| | | | | | |
|--|---|---|---|---|---|
| Сполука | [Tb(L ²) ₂ (NO ₃)(bpy)] | [La(L ²)(NO ₃) ₂ (bpy) ₂] | [La(L ²) ₃ (bpy)] | [Eu(L ³) ₂ (bpy) ₂]BPh ₄ | [Dy(L ³) ₂ (bpy) ₂]BPh ₄ |
| Формула | C ₃₀ H ₄₈ Cl ₆ N ₉ O ₇ P ₂ Tb | C ₃₀ H ₃₆ Cl ₃ LaN ₉ O ₈ P | C ₄₀ H ₆₈ Cl ₉ LaN ₁₁ O ₆ P ₃ | C ₆₀ H ₅₈ BEuN ₆ O ₁₀ P ₂ S ₂ | C ₆₀ H ₅₈ BDyN ₆ O ₁₀ P ₂ S ₂ |
| Молекулярна маса | 1080.33 | 926.91 | 1349.92 | 1311.95 | 1322.49 |
| Температура (К) | 100 | 294 | 293 | 173 | 173 |
| Довжина хвилі (Å) | 0.71073 | 0.71073 | 0.71073 | 0.71073 | 0.71073 |
| Сингонія | триклінна | триклінна | моноклінна | триклінна | триклінна |
| Просторова група | P $\bar{1}$ | P $\bar{1}$ | P $\underline{2}_1/n$ | P $\bar{1}$ | P $\bar{1}$ |
| a (Å) | 9.45380(10) | 9.9023 (14) | 14.1040 (4) | 9.3708 (2) | 9.3830 (3) |
| b (Å) | 12.8553(2) | 17.9797 (12) | 24.0298 (6) | 15.6069 (4) | 15.5638 (6) |
| c (Å) | 20.2564(3) | 22.9260 (16) | 18.6972 (6) | 20.2097 (5) | 20.1828 (9) |
| α (°) | 97.4990(10) | 92.465 (5) | 90 | 97.092 (2) | 96.802 (3) |
| β (°) | 97.9630(10) | 93.590 (9) | 102.696 (3) | 95.036 (2) | 94.963 (3) |
| γ (°) | 111.464(2) | 105.224 (9) | 90 | 93.241 (2) | 92.959 (3) |
| Об'єм комірки (Å ³) | 2224.69(6) | 3923.3 (7) | 6181.8 (3) | 2914.92 (12) | 2910.0(2) |
| Z | 2 | 4 | 4 | 2 | 2 |
| D _{calc} (г/см ³) | 1.613 | 1.569 | 1.45 | 1.495 | 1.509 |
| Коеф. абс. μ (мм ⁻¹) | 2.07 | 1.39 | 1.21 | 1.27 | 1.48 |
| F(000) | 1088 | 1864 | 2752 | 1340 | 1346 |
| Діапазон θ (°) | 1.736-53.587 | 2.874-25.999 | 3.382-27.498 | 2.04-30.146 | 2.041-30.245 |
| Індекси: | h = -17...21 k = -29...22 l = -45...33 | h = -12...12 k = -22...22 l = 0...28 | h = -18...18 k = -28...31 l = -24...22 | h = -13...13 k = -21...22 l = -28...28 | h = -13...13 k = -21...21 l = -28...27 |

| | | | | | |
|---|--|--|--|--|--|
| Сполука | [Tb(L ²) ₂ (NO ₃)(bpy)] | [La(L ²)(NO ₃) ₂ (bpy) ₂] | [La(L ²) ₃ (bpy)] | [Eu(L ³) ₂ (bpy) ₂]BPh ₄ | [Dy(L ³) ₂ (bpy) ₂]BPh ₄ |
| Кількість рефлексів | 108603 | 15308 | 78222 | 53372 | 57630 |
| Незалежні рефлекси | 38855 | 15308 | 14175 | 17115 | 17097 |
| Рефлекси з I>2σ(I) | 28429 | 5702 | 7917 | 11937 | 9694 |
| GoF (F ²) | 1.036 | 0.923 | 1.009 | 1.018 | 1.015 |
| R[F ² > 2σ(F ²)] | 0.039 | 0.118 | 0.061 | 0.063 | 0.084 |
| wR(F ²) | 0.075 | 0.338 | 0.163 | 0.143 | 0.181 |
| CCDC | 2300152 | 2335162 | 2335163 | - | - |

Додаток 3. Аналіз координаційної геометрії йонів лантаноїдів у комплексах на основі карбацил- і сульфоніламідифосфатів за допомогою програмного забезпечення SHAPE 2.1.

| Поліедр | NMe ₄ [La(L ¹) ₄] | NMe ₄ [Eu(L ¹) ₄] | NMe ₄ [Dy(L ¹) ₄] | NEt ₄ [Nd(L ¹) ₄] | NEt ₄ [Eu(L ¹) ₄] |
|---|--|--|--|--|--|
| Октагон (D _{8h}) | 30.657 | 30.718 | 30.148 | 31.986 | 31.587 |
| Гептагональна піраміда (C _{7v}) | 23.603 | 24.588 | 25.16 | 23.995 | 24.378 |
| Гексагональна біпіраміда (D _{6h}) | 16.817 | 17.298 | 17.671 | 16.557 | 16.79 |
| Куб (Oh) | 9.258 | 10.272 | 10.516 | 10.324 | 10.552 |
| Квадратна антипризма (D _{4d}) | 2.142 | 2.713 | 2.316 | 1.938 | 2.349 |
| Трикутний додекаедр (D _{2d}) | 0.306 | 0.309 | 0.363 | 0.45 | 0.39 |
| Гіробіфастігіум Джонсона J26 (D _{2d}) | 14.186 | 12.974 | 12.708 | 13.036 | 12.782 |

| Поліедр | $\text{NMe}_4[\text{La}(\text{L}^1)_4]$ | $\text{NMe}_4[\text{Eu}(\text{L}^1)_4]$ | $\text{NMe}_4[\text{Dy}(\text{L}^1)_4]$ | $\text{NEt}_4[\text{Nd}(\text{L}^1)_4]$ | $\text{NEt}_4[\text{Eu}(\text{L}^1)_4]$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Видовжена трикутна біпіраміда Джонсона J14 (D_{3h}) | 28.821 | 29.214 | 29.318 | 28.648 | 28.501 |
| Двошاپкова тригональна призма J50 (C_{2v}) | 2.569 | 2.641 | 2.308 | 2.311 | 2.472 |
| Двошاپкова тригональна призма (C_{2v}) | 2.278 | 2.43 | 2.025 | 2.016 | 2.197 |
| Плосконосий дисфеноїд J84 (D_{2d}) | 2.264 | 1.788 | 1.69 | 2.205 | 1.939 |
| Триакістетраедр (Td) | 9.89 | 10.711 | 10.882 | 10.878 | 11.03 |
| Видовжена трикутна біпіраміда (D_{3h}) | 25.297 | 25.938 | 25.699 | 25.123 | 25.279 |

Продовження додатку 3

| Поліедр | $\text{NEt}_4[\text{Dy}(\text{L}^1)_4]$ | $\text{PPh}_4[\text{Gd}(\text{L}^1)_4]$ | $\text{PPh}_4[\text{Dy}(\text{L}^1)_4]$ | $\text{PPh}_4[\text{Lu}(\text{L}^1)_4]$ | $[\text{Tb}(\text{L}^1)_3(\text{bpy})]$ |
|--|---|---|---|---|---|
| Октагон (D_{8h}) | 29.78 | 31.959 | 32.027 | 31.932 | 31.941 |
| Гептагональна піраміда (C_{7v}) | 24.297 | 24.71 | 24.904 | 25.081 | 23.101 |
| Гексагональна біпіраміда (D_{6h}) | 16.521 | 16.058 | 16.257 | 16.825 | 14.687 |
| Куб (O_h) | 11.145 | 8.834 | 9.028 | 9.545 | 8.600 |
| Квадратна антипризма (D_{4d}) | 1.55 | 2.721 | 2.769 | 2.903 | 1.845 |
| Трикутний додекаедр (D_{2d}) | 0.731 | 0.12 | 0.135 | 0.189 | 0.558 |

| Поліедр | $\text{NEt}_4[\text{Dy}(\text{L}^1)_4]$ | $\text{PPh}_4[\text{Gd}(\text{L}^1)_4]$ | $\text{PPh}_4[\text{Dy}(\text{L}^1)_4]$ | $\text{PPh}_4[\text{Lu}(\text{L}^1)_4]$ | $[\text{Tb}(\text{L}^1)_3(\text{bpy})]$ |
|--|---|---|---|---|---|
| Гіробіфастігіум Джонсона J26 (D_{2d}) | 12.828 | 13.657 | 13.622 | 13.222 | 14.722 |
| Видовжена трикутна біпіраміда Джонсона J14 (D_{3h}) | 28.626 | 29.783 | 29.849 | 29.813 | 29.934 |
| Двошاپкова тригональна призма J50 (C_{2v}) | 1.664 | 2.581 | 2.586 | 2.606 | 2.435 |
| Двошاپкова тригональна призма (C_{2v}) | 1.416 | 2.27 | 2.3 | 2.393 | 1.985 |
| Плосконосий дисфеноїд J84 (D_{2d}) | 2.117 | 2.168 | 2.108 | 1.92 | 2.972 |
| Триакістетраедр (Td) | 11.566 | 9.409 | 9.564 | 9.997 | 9.193 |
| Видовжена трикутна біпіраміда (D_{3h}) | 25.255 | 25.634 | 25.78 | 26.015 | 24.382 |

Продовження додатку 3

| Поліедр | $[\text{Dy}(\text{L}^1)_3(\text{bpy})]$ | $[\text{Eu}(\text{L}^1)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ | $[\text{Tb}(\text{L}^1)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ | $[\text{Dy}(\text{L}^1)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ |
|--|---|---|---|---|
| Октагон (D_{8h}) | 31.790 | 31.462 | 31.157 | 30.763 |
| Гептагональна піраміда (C_{7v}) | 22.988 | 22.367 | 22.402 | 22.339 |
| Гексагональна біпіраміда (D_{6h}) | 14.725 | 15.532 | 15.703 | 16.049 |
| Куб (O_h) | 8.564 | 8.639 | 8.92 | 9.19 |
| Квадратна антипризма (D_{4d}) | 1.707 | 0.742 | 0.651 | 0.583 |

| Поліедр | $[\text{Dy}(\text{L}^1)_3(\text{bpy})]$ | $[\text{Eu}(\text{L}^1)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ | $[\text{Tb}(\text{L}^1)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ | $[\text{Dy}(\text{L}^1)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ |
|--|---|---|---|---|
| Трикутний додекаедр (D_{2d}) | 0.618 | 2.356 | 2.45 | 2.583 |
| Гіробіфастігіум Джонсона J26 (D_{2d}) | 14.779 | 15.219 | 15.249 | 15.314 |
| Видовжена трикутна біпіраміда Джонсона J14 (D_{3h}) | 29.829 | 28.242 | 28.014 | 27.92 |
| Двошاپкова тригональна призма J50 (C_{2v}) | 2.414 | 2.983 | 2.969 | 2.868 |
| Двошاپкова тригональна призма (C_{2v}) | 2.003 | 2.481 | 2.402 | 2.422 |
| Плосконосий дисфеноїд J84 (D_{2d}) | 2.965 | 5.259 | 5.099 | 4.985 |
| Триакістетраедр (Td) | 9.104 | 9.358 | 9.709 | 9.972 |
| Видовжена трикутна біпіраміда (D_{3h}) | 24.326 | 24.226 | 24.126 | 23.987 |

Продовження додатку 3

| Поліедр | $[\text{Tb}(\text{L}^2)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ | $[\text{Eu}(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)(\text{bpy})]$ | $[\text{Tb}(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)(\text{bpy})]$ | $[\text{La}(\text{L}^2)_3(\text{bpy})]$ |
|--|---|--|--|---|
| Октагон (D_{8h}) | 31.471 | 32.596 | 31.844 | 31.409 |
| Гептагональна піраміда (C_{7v}) | 21.639 | 22.418 | 22.518 | 21.384 |
| Гексагональна біпіраміда (D_{6h}) | 16.671 | 16.668 | 16.798 | 15.135 |

| Поліедр | $[\text{Tb}(\text{L}^2)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ | $[\text{Eu}(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)(\text{bpy})]$ | $[\text{Tb}(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)(\text{bpy})]$ | $[\text{La}(\text{L}^2)_3(\text{bpy})]$ |
|--|---|--|--|---|
| Куб (Oh) | 9.568 | 10.914 | 11.377 | 8.807 |
| Квадратна антипризма (D_{4d}) | 0.65 | 2.061 | 1.801 | 1.182 |
| Трикутний додекаедр (D_{2d}) | 2.319 | 2.536 | 2.104 | 1.635 |
| Гіробіфастігіум Джонсона J26 (D_{2d}) | 16.526 | 14.843 | 15.043 | 15.009 |
| Видовжена трикутна біпіраміда Джонсона J14 (D_{3h}) | 28.229 | 29.022 | 28.397 | 27.669 |
| Двошاپкова тригональна призма J50 (C_{2v}) | 3.109 | 3.017 | 2.993 | 3.35 |
| Двошاپкова тригональна призма (C_{2v}) | 2.388 | 2.476 | 2.527 | 2.538 |
| Плосконосий дисфеноїд J84 (D_{2d}) | 5.537 | 5.163 | 4.776 | 4.917 |
| Триакістетраедр (Td) | 10.37 | 11.616 | 12.088 | 9.568 |
| Видовжена трикутна біпіраміда (D_{3h}) | 23.663 | 24.223 | 23.733 | 23.832 |

Продовження додатку 3

| Поліедр | $[\text{Eu}(\text{L}^3)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ | $[\text{Dy}(\text{L}^3)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ |
|-----------------------------|---|---|
| Октагон (D_{8h}) | 32.534 | 32.395 |

| Полієдр | [Eu(L ³) ₂ (bpy) ₂]BPh ₄ | [Dy(L ³) ₂ (bpy) ₂]BPh ₄ |
|---|--|--|
| Гептагональна піраміда (C _{7v}) | 21.543 | 21.597 |
| Гексагональна біпіраміда (D _{6h}) | 14.266 | 13.961 |
| Куб (Oh) | 7.407 | 7.247 |
| Квадратна антипризма (D _{4d}) | 1.298 | 1.268 |
| Трикутний додекаєдр (D _{2d}) | 1.297 | 1.281 |
| Гіробіфастігіум Джонсона J26 (D _{2d}) | 15.778 | 16.078 |
| Видовжена трикутна біпіраміда Джонсона J14 (D _{3h}) | 28.587 | 28.541 |
| Двошاپкова тригональна призма J50 (C _{2v}) | 3.168 | 3.28 |
| Двошاپкова тригональна призма (C _{2v}) | 2.351 | 2.423 |
| Плосконосий дисфеноїд J84 (D _{2d}) | 4.636 | 4.679 |
| Триакістетраєдр (Td) | 8.28 | 8.111 |
| Видовжена трикутна біпіраміда (D _{3h}) | 24.084 | 23.987 |

Продовження додатку 3

| Полієдр | [La(L ²)(NO ₃) ₂ (bpy) ₂] | |
|--|--|--------|
| | La1 | La2 |
| Декагон (D _{10h}) | 36.055 | 35.965 |
| Еннеагональна піраміда (C _{9v}) | 23.3 | 22.927 |
| Октагональна біпіраміда (D _{8h}) | 17.497 | 17.13 |

| Поліедр | [La(L ²)(NO ₃) ₂ (bpy) ₂] | |
|---|--|--------------|
| | La1 | La2 |
| Пентагональна призма (D _{5h}) | 11.284 | 10.715 |
| Пентагональна антипризма (D _{5d}) | 13.286 | 11.854 |
| Двошарковий куб (видовжена квадратна біпіраміда J15) (D _{4h}) | 12.643 | 12.594 |
| Двошаркова квадратна антипризма (гіроподовжена квадратна біпіраміда J17) (D _{4d}) | 3.757 | 4.107 |
| Двокосовідсічений ікосаедр J62 (C _{2v}) | 8.987 | 9.367 |
| Доповнений тривідсічений ікосаедр J64 (C _{3v}) | 18.206 | 18.911 |
| Клинокорона J87 (C _{2v}) | 2.449 | 3.221 |
| Похилений додекаедр 2:6:2 (D ₂) | 4.614 | 4.213 |
| Тетрадекаедр 2:6:2 (C _{2v}) | 4.013 | 4.333 |
| Гексадекаедр 2:6:2, або 1:4:4:1 (D _{4h}) | 10.532 | 10.121 |

Додаток 4. Значення вибраних довжин зв'язків (Å) та кутів (°) для комплексів на основі карбацил- і сульфоніламідфосфатів

| NMe ₄ [La(L ¹) ₄] | | NMe ₄ [Eu(L ¹) ₄] | | NMe ₄ [Dy(L ¹) ₄] | | NEt ₄ [Nd(L ¹) ₄] | |
|--|-----------|--|-----------|--|-----------|--|-----------|
| La1—O1 | 2.566 (3) | Eu1—O1 | 2.343 (5) | Dy1—O1 | 2.282 (7) | Nd1—O1 | 2.395 (8) |
| La1—O2 | 2.432 (3) | Eu1—O4 | 2.452 (5) | Dy1—O2 | 2.417 (8) | Nd1—O4 | 2.499 (9) |
| La1—O5 | 2.534 (3) | Eu1—O5 | 2.322 (5) | Dy1—O5 | 2.285 (7) | Nd1—O5 | 2.374 (7) |
| La1—O6 | 2.445 (3) | Eu1—O8 | 2.500 (5) | Dy1—O6 | 2.460 (7) | Nd1—O8 | 2.482 (7) |

| NMe ₄ [La(L ¹) ₄] | | NMe ₄ [Eu(L ¹) ₄] | | NMe ₄ [Dy(L ¹) ₄] | | NEt ₄ [Nd(L ¹) ₄] | |
|--|------------|--|---------------|--|---------------|--|---------------|
| P1—O2 | 1.475 (3) | P1—O1 | 1.487 (6) | Dy1—O9 | 2.303 (7) | Nd1—O9 | 2.378 (7) |
| P1—N1 | 1.598 (4) | P1—N1 | 1.598 (8) | Dy1—O10 | 2.457 (7) | Nd1—O12 | 2.493 (9) |
| P2—O6 | 1.476 (3) | P2—O5 | 1.493 (5) | Dy1—O13 | 2.287 (7) | Nd1—O13 | 2.385 (7) |
| P2—N2 | 1.602 (5) | P2—N2 | 1.598 (7) | Dy1—O14 | 2.449 (8) | Nd1—O16 | 2.492 (8) |
| O1—C1 | 1.240 (6) | O4—C3 | 1.236 (10) | P1—O1 | 1.492 (8) | P1—O1 | 1.478 (9) |
| O5—C5 | 1.225 (5) | O8—C7 | 1.228 (10) | P1—N1 | 1.605 (11) | P1—N1 | 1.589 (13) |
| N1—C1 | 1.291 (6) | N1—C3 | 1.312 (11) | P2—O5 | 1.496 (8) | P2—O5 | 1.491 (8) |
| N2—C5 | 1.292 (6) | N2—C7 | 1.311 (11) | P2—N2 | 1.593 (11) | P2—N2 | 1.590 (11) |
| O2—La1— O1 | 71.11 (10) | O1—Eu1— O4 | 73.97 (18) | P3—O9 | 1.477 (8) | P3—O9 | 1.479 (8) |
| O6—La1— O5 | 70.98(11) | O5—Eu1— O8 | 73.37 (18) | P3—N3 | 1.611 (11) | P3—N3 | 1.563 (13) |
| O2—P1—N1 | 120.1 (2) | P1—O1— Eu1 | 135.7 (3) | P4—O13 | 1.472 (8) | P4—O13 | 1.475 (8) |
| O6—P2—N2 | 118.6 (2) | P2—O5— Eu1 | 136.1 (3) | P4—N4 | 1.602 (12) | P4—N4 | 1.564 (11) |

| NMe ₄ [La(L ¹) ₄] | | NMe ₄ [Eu(L ¹) ₄] | | NMe ₄ [Dy(L ¹) ₄] | | NEt ₄ [Nd(L ¹) ₄] | |
|--|----------------|--|-----------|--|---------------|--|---------------|
| C1—O1— La1 | 135.3 (3) | O1—P1—N1 | 119.0 (4) | O2—C1 | 1.225 (13) | O4—C3 | 1.279 (14) |
| P1—O2— La1 | 136.36 (1) | O4—C3—N1 | 131.7 (8) | O6—C5 | 1.242 (15) | O8—C7 | 1.221 (13) |
| C5—O5— La1 | 137.2 (3) | O8—C7—N2 | 132.6 (8) | O10—C9 | 1.238 (13) | O12—C11 | 1.27 (2) |
| P2—O6— La1 | 136.72 (18) | O5—P2—N2 | 120.2 (3) | O14—C13 | 1.237 (14) | O16—C15 | 1.231 (16) |
| C1—N1—P1 | 122.2 (3) | C3—O4— Eu1 | 136.2 (5) | N1—C1 | 1.273 (16) | N1—C3 | 1.280 (17) |
| C5—N2—P2 | 123.4 (4) | C7—O8— Eu1 | 135.2 (5) | N2—C5 | 1.307 (17) | N2—C7 | 1.355 (16) |
| O1—C1—N1 | 132.9 (5) | C3—N1—P1 | 123.0 (6) | N3—C9 | 1.314 (16) | N3—C11 | 1.27 (2) |
| O5—C5—N2 | 132.3 (5) | C7—N2—P2 | 121.3 (6) | N4—C13 | 1.306 (16) | N4—C15 | 1.312 (17) |
| | | | | O1—Dy1—O2 | 75.1 (3) | O1—Nd1—O4 | 72.6 (3) |
| | | | | O5—Dy1—O6 | 75.9 (3) | O5—Nd1—O8 | 74.7 (3) |
| | | | | O9—Dy1—O10 | 74.9 (2) | O9—Nd1—O12 | 72.7 (3) |

| NMe ₄ [La(L ¹) ₄] | NMe ₄ [Eu(L ¹) ₄] | NMe ₄ [Dy(L ¹) ₄] | | NEt ₄ [Nd(L ¹) ₄] | |
|--|--|--|---------------|--|---------------|
| | | O13—Dy1— O14 | 75.4(3) | O13—Nd1— O16 | 73.3 (3) |
| | | O1—P1—N1 | 118.8 (5) | O1—P1—N1 | 120.6 (5) |
| | | O9—P3—N3 | 120.4 (5) | O5—P2—N2 | 119.9 (5) |
| | | O13—P4—N4 | 119.2 (5) | O9—P3—N3 | 119.7 (6) |
| | | O5—P2—N2 | 120.4(5) | O13—P4—N4 | 120.1 (5) |
| | | O2—C1—N1 | 133.2 (13) | P1—O1—Nd1 | 133.2 (5) |
| | | O14—C13—N4 | 130.9 (12) | C3—O4—Nd1 | 136.5 (8) |
| | | C5—N2—P2 | 122.6 (9) | P2—O5—Nd1 | 131.5 (4) |
| | | C9—N3—P3 | 121.0 (8) | C7—O8—Nd1 | 139.0 (8) |
| | | C13—N4—P4 | 123.4 (9) | P3—O9—Nd1 | 135.6 (5) |
| | | C1—N1—P1 | 121.6 (9) | P4—O13—Nd1 | 132.1 (4) |
| | | O6—C5—N2 | 131.9 (11) | C11—O12— Nd1 | 135.4 (10) |
| | | O10—C9—N3 | 132.5(11) | C15—O16— Nd1 | 135.8 (8) |
| | | | | C3—N1—P1 | 123.0 (10) |
| | | | | C7—N2—P2 | 126.1 (8) |

| NMe ₄ [La(L ¹) ₄] | | NMe ₄ [Eu(L ¹) ₄] | | NMe ₄ [Dy(L ¹) ₄] | | NEt ₄ [Nd(L ¹) ₄] | |
|--|--|--|--|--|--|--|---------------|
| | | | | | | C11—N3—P3 | 124.2 (12) |
| | | | | | | C15—N4—P4 | 124.9 (10) |
| | | | | | | O4—C3—N1 | 128.8 (12) |
| | | | | | | O8—C7—N2 | 125.7 (11) |
| | | | | | | O12—C11—N3 | 131.2 (14) |
| | | | | | | O16—C15—N4 | 129.8 (11) |

Продовження додатку 4

| NEt ₄ [Eu(L ¹) ₄] | | NEt ₄ [Dy(L ¹) ₄] | | PPh ₄ [Gd(L ¹) ₄] | | PPh ₄ [Dy(L ¹) ₄] | |
|--|-----------|--|----------------|--|-----------|--|-----------|
| Eu1—O1 | 2.342 (5) | Dy1—O11 | 2.2928 (14) | Gd1—O1 | 2.322 (4) | Dy1—O1 | 2.310 (3) |
| Eu1—O4 | 2.493 (7) | Dy1—O12 | 2.4448 (15) | Gd1—O4 | 2.452 (5) | Dy1—O4 | 2.448 (3) |
| Eu1—O5 | 2.332 (5) | Dy1—O21 | 2.2882 (14) | Gd1—O5 | 2.340 (5) | Dy1—O5 | 2.330 (3) |
| Eu1—O8 | 2.457 (5) | Dy1—O22 | 2.4273 (14) | Gd1—O8 | 2.426 (4) | Dy1—O8 | 2.388 (3) |

| NEt ₄ [Eu(L ¹) ₄] | | NEt ₄ [Dy(L ¹) ₄] | | PPh ₄ [Gd(L ¹) ₄] | | PPh ₄ [Dy(L ¹) ₄] | |
|--|-----------|--|----------------|--|-----------|--|-----------|
| Eu1—O9 | 2.350 (6) | Dy1—O31 | 2.3274 (15) | Gd1—O9 | 2.362 (5) | Dy1—O9 | 2.308 (3) |
| Eu1—O12 | 2.477 (6) | Dy1—O32 | 2.4540 (15) | Gd1—O12 | 2.416 (4) | Dy1—O12 | 2.402 (3) |
| Eu1—O13 | 2.336 (5) | Dy1—O41 | 2.2956 (14) | Gd1—O13 | 2.339 (5) | Dy1—O13 | 2.295 (3) |
| Eu1—O16 | 2.436 (6) | Dy1—O42 | 2.4111 (14) | Gd1—O16 | 2.476 (4) | Dy1—O16 | 2.432 (4) |
| P1—O1 | 1.473 (6) | P1—O11 | 1.4949 (15) | P1—O1 | 1.484 (5) | P1—O1 | 1.476 (4) |
| P1—N1 | 1.593 (9) | P2—O21 | 1.4921 (15) | P1—N1 | 1.616 (6) | P1—N1 | 1.612 (5) |
| P2—O5 | 1.473 (5) | P3—O31 | 1.4890 (15) | P2—O5 | 1.486 (5) | P2—O5 | 1.478 (4) |
| P2—N2 | 1.551 (8) | P4—O41 | 1.4874 (15) | P2—N2 | 1.610 (6) | P2—N2 | 1.635 (4) |
| P3—O9 | 1.460 (7) | O12 C11 | 1.243 (2) | P3—O9 | 1.477 (5) | P3—O9 | 1.488 (4) |
| P3—N3 | 1.567 (9) | O22—C21 | 1.241 (2) | P3—N3 | 1.626 (6) | P3—N3 | 1.602 (5) |
| P4—O13 | 1.479 (5) | O32—C31 | 1.239 (2) | P4—O13 | 1.485 (5) | P4—O13 | 1.479 (4) |
| P4—N4 | 1.602 (8) | O42—C41 | 1.246 (2) | P4—N4 | 1.620 (6) | P4—N4 | 1.625 (5) |

| NEt ₄ [Eu(L ¹) ₄] | | NEt ₄ [Dy(L ¹) ₄] | | PPh ₄ [Gd(L ¹) ₄] | | PPh ₄ [Dy(L ¹) ₄] | |
|--|---------------|--|----------------|--|---------------|--|---------------|
| O4—C3 | 1.232 (11) | P1—N11 | 1.6068 (18) | O4—C3 | 1.236 (8) | O4—C3 | 1.230 (6) |
| O8—C7 | 1.222 (9) | P2—N21 | 1.6032 (19) | O8—C7 | 1.229 (8) | O8—C7 | 1.251 (6) |
| O12—C11 | 1.245 (14) | P3—N31 | 1.6031 (19) | O12—C11 | 1.254 (8) | O12—C10 | 1.224 (6) |
| O16—C15 | 1.265 (10) | P4—N41 | 1.6076 (18) | O16—C15 | 1.237 (7) | O16—C14 | 1.230 (6) |
| N1—C3 | 1.290 (12) | N11—C11 | 1.305 (3) | N1—C3 | 1.308 (9) | N1—C3 | 1.316 (7) |
| N2—C7 | 1.313 (10) | N21—C21 | 1.311 (3) | N2—C7 | 1.313 (9) | N2—C7 | 1.297 (7) |
| N3—C11 | 1.277 (15) | N31—C31 | 1.309 (3) | N3—C11 | 1.301 (9) | N3—C10 | 1.309 (7) |
| N4—C15 | 1.288 (11) | N41—C41 | 1.308 (3) | N4—C15 | 1.294 (9) | N4—C14 | 1.303 (7) |
| O1—Eu1—O4 | 73.0 (2) | O11—Dy1— O12 | 76.20 (5) | O1—Gd1—O4 | 73.61 (15) | O1—Dy1—O4 | 74.35 (12) |
| O5—Eu1—O8 | 75.75 (18) | O21—Dy1— O22 | 78.07 (5) | O5—Gd1—O8 | 74.79 (16) | O5—Dy1—O8 | 74.21 (12) |
| O9—Eu1— O12 | 73.3 (2) | O31—Dy1— O32 | 75.48 (5) | O9—Gd1— O12 | 73.39 (15) | O9—Dy1— O12 | 75.41 (12) |

| NEt ₄ [Eu(L ¹) ₄] | | NEt ₄ [Dy(L ¹) ₄] | | PPh ₄ [Gd(L ¹) ₄] | | PPh ₄ [Dy(L ¹) ₄] | |
|--|---------------|--|----------------|--|---------------|--|---------------|
| O13—Eu1— O16 | 74.52 (19) | O41—Dy1— O42 | 78.23 (5) | O13—Gd1— O16 | 73.19 (15) | O13—Dy1— O16 | 74.17 (12) |
| O4—C3—N1 | 131.8 (10) | O12—C11— N11 | 132.12 (19) | O1—P1—N1 | 120.2 (3) | O1—P1—N1 | 118.2 (2) |
| O8—C7—N2 | 131.7 (7) | O42—C41— N41 | 131.55 (19) | O5—P2—N2 | 119.2 (3) | O5—P2—N2 | 118.9 (2) |
| O12—C11— N3 | 132.6 (10) | O32—C31— N31 | 131.6 (2) | O9—P3—N3 | 119.0 (3) | O9—P3—N3 | 118.9 (2) |
| O16—C15— N4 | 131.3 (8) | O22—C21— N21 | 132.40 (19) | O13—P4—N4 | 118.0 (3) | O13—P4—N4 | 119.9 (2) |
| O1—P1—N1 | 120.1 (4) | O11—P1—N11 | 119.97 (9) | P1—O1—Gd1 | 120.2 (3) | P1—O1—Dy1 | 134.5 (2) |
| O5—P2—N2 | 120.1 (3) | O21—P2—N21 | 120.74 (9) | C3—O4—Gd1 | 119.2 (3) | C3—O4—Dy1 | 133.1 (3) |
| O9—P3—N3 | 120.0 (4) | O31—P3—N31 | 119.88 (9) | P2—O5—Gd1 | 119.0 (3) | P2—O5—Dy1 | 133.1 (2) |
| O13—P4—N4 | 119.1 (4) | O41—P4—N41 | 121.00 (9) | C7—O8—Gd1 | 118.0 (3) | C7—O8—Dy1 | 133.1 (3) |
| P1—O1—Eu1 | 134.6 (3) | P1—O11—Dy1 | 133.87 (9) | P3—O9—Gd1 | 135.9 (3) | P3—O9—Dy1 | 133.5 (2) |
| C3—O4—Eu1 | 134.0 (6) | C11—O12— Dy1 | 133.84 (13) | C11—O12— Gd1 | 137.1 (5) | C10—O12— Dy1 | 135.0 (4) |
| P2—O5—Eu1 | 132.5 (3) | P2—O21—Dy1 | 131.14 (9) | P4—O13—Gd1 | 134.4 (3) | P4—O13—Dy1 | 135.9 (2) |
| C7—O8—Eu1 | 133.5 (5) | C21—O22— Dy1 | 132.39 (13) | C15—O16— Gd1 | 132.6 (4) | C14—O16— Dy1 | 136.7 (3) |

| NEt ₄ [Eu(L ¹) ₄] | | NEt ₄ [Dy(L ¹) ₄] | | PPh ₄ [Gd(L ¹) ₄] | | PPh ₄ [Dy(L ¹) ₄] | |
|--|-----------|--|-------------|--|-----------|--|-----------|
| P3—O9—Eu1 | 135.6 (3) | P3—O31—Dy1 | 131.41 (9) | C3—N1—P1 | 121.0 (5) | C3—N1—P1 | 122.7 (4) |
| C11—O12—Eu1 | 134.1 (7) | C31—O32—Dy1 | 132.98 (14) | C7—N2—P2 | 121.6 (5) | C7—N2—P2 | 118.5 (4) |
| P4—O13—Eu1 | 132.7 (3) | P4—O41—Dy1 | 131.45 (9) | C11—N3—P3 | 118.6 (5) | C10—N3—P3 | 121.6 (4) |
| C15—O16—Eu1 | 134.6 (6) | C41—O42—Dy1 | 133.29 (13) | C15—N4—P4 | 123.1 (5) | C14—N4—P4 | 120.7 (4) |
| C3—N1—P1 | 121.1 (8) | C11—N11—P1 | 122.66 (15) | O4—C3—N1 | 131.9 (7) | | |
| C7—N2—P2 | 124.7 (6) | C21—N21—P2 | 123.51 (15) | O16—C15—N4 | 132.5 (7) | | |
| C11—N3—P3 | 123.1 (8) | C31—N31—P3 | 121.00 (15) | O8—C7—N2 | 132.9 (7) | | |
| C15—N4—P4 | 123.5 (6) | C41—N41—P4 | 123.66 (15) | O12—C11—N3 | 131.5 (6) | | |

Продовження додатку 4

| PPh ₄ [Lu(L ¹) ₄] | | [Tb(L ¹) ₃ bpy] | | [Dy(L ¹) ₃ bpy] | | [Eu(L ¹) ₂ (bpy) ₂]BPh ₄ | |
|--|-----------|--|----------|--|-----------|--|-----------|
| Lu1—O41 | 2.236 (3) | Tb1—O1 | 2.446(3) | Dy1—O1 | 2.427 (5) | Eu1—O1 | 2.403 (9) |
| Lu1—O11 | 2.247 (3) | Tb1—O2 | 2.294(3) | Dy1—O2 | 2.262 (6) | Eu1—O2 | 2.329 (9) |
| Lu1—O21 | 2.249 (3) | Tb1—O5 | 2.379(3) | Dy1—O5 | 2.372 (5) | Eu1—O5 | 2.317 (9) |

| PPh ₄ [Lu(L ¹) ₄] | | [Tb(L ¹) ₃ bpy] | | [Dy(L ¹) ₃ bpy] | | [Eu(L ¹) ₂ (bpy) ₂]BPh ₄ | |
|--|-----------|--|------------|--|---------------|--|------------|
| Lu1—O31 | 2.267 (3) | Tb1—O6 | 2.328(3) | Dy1—O6 | 2.308 (5) | Eu1—O6 | 2.314 (8) |
| Lu1—O32 | 2.348 (3) | Tb1—O9 | 2.379(3) | Dy1—O9 | 2.373 (5) | Eu1—N3 | 2.600 (10) |
| Lu1—O12 | 2.353 (3) | Tb1—O10 | 2.305(3) | Dy1—O10 | 2.277 (5) | Eu1—N4 | 2.561 (10) |
| Lu1—O42 | 2.384 (3) | Tb1—N4 | 2.586(4) | Dy1—N4 | 2.576 (7) | Eu1—N5 | 2.544 (9) |
| Lu1—O22 | 2.411 (2) | Tb1—N5 | 2.552(3) | Dy1—N5 | 2.529 (6) | Eu1—N6 | 2.550 (10) |
| P3—O31 | 1.483 (3) | C1—O1 | 1.244(5) | C1—O1 | 1.236 (9) | P1—O2 | 1.464 (9) |
| P3—N3 | 1.618 (3) | C5—O5 | 1.251(5) | C5—O5 | 1.212 (9) | P1—N1 | 1.599 (13) |
| O32—C31 | 1.245 (5) | C9—O9 | 1.245(5) | C9—O9 | 1.232 (9) | P2—O6 | 1.467 (8) |
| O42—C41 | 1.242 (5) | C1—N1 | 1.298(5) | C1—N1 | 1.296 (9) | P2—N2 | 1.587 (12) |
| N2—C21 | 1.315 (5) | C5—N2 | 1.306(5) | C5—N2 | 1.297 (9) | O1—C1 | 1.252 (15) |
| N2—P2 | 1.613 (3) | C9—N3 | 1.312(6) | C9—N3 | 1.284 (9) | O5—C5 | 1.263 (16) |
| O12—C11 | 1.238 (5) | P1—O2 | 1.482(3) | P1—O2 | 1.466 (6) | N1—C1 | 1.288 (18) |
| O11—P1 | 1.489 (3) | P2—O6 | 1.489(3) | P2—O6 | 1.478 (5) | N2—C5 | 1.315 (18) |
| O41—P4 | 1.485 (3) | P3—O10 | 1.488(3) | P3—O10 | 1.471 (6) | O2—Eu1— O1 | 74.4 (3) |
| O21—P2 | 1.486 (3) | P1—N1 | 1.620(4) | P1—N1 | 1.609 (8) | O6—Eu1— O5 | 75.9 (3) |
| O22—C21 | 1.233 (4) | P2—N2 | 1.617(4) | P2—N2 | 1.611 (6) | N4—Eu1— N3 | 63.0 (3) |
| C31—N3 | 1.310 (5) | P3—N3 | 1.597(4) | P3—N3 | 1.603 (8) | N5—Eu1— N6 | 64.0 (3) |
| C41—N4 | 1.306 (5) | O2—Tb1—O1 | 75.28 (10) | O2—Dy1—O1 | 75.00 (17) | O2—P1—N1 | 118.4 (6) |

| PPh ₄ [Lu(L ¹) ₄] | | [Tb(L ¹) ₃ bpy] | | [Dy(L ¹) ₃ bpy] | | [Eu(L ¹) ₂ (bpy) ₂]BPh ₄ | |
|--|-------------|--|-------------|--|------------|--|-----------|
| C11—N1 | 1.295 (6) | O6—Tb1—O5 | 74.01 (9) | O6—Dy1—O5 | 74.19 (16) | O6—P2—N2 | 120.0 (6) |
| P4—N4 | 1.613 (3) | O10—Tb1— O9 | 73.35 (10) | O10—Dy1— O9 | 73.44 (18) | O1—C1—N1 | 131.1(14) |
| P1—N1 | 1.624 (4) | O2—P1—N1 | 117.90 (18) | O2—P1—N1 | 117.8 (3) | O5—C5—N2 | 131.1(12) |
| O31—Lu1— O32 | 75.55 (9) | O6—P2—N2 | 119.96 (17) | O6—P2—N2 | 119.5 (3) | C1—O1— Eu1 | 134.5(9) |
| O11—Lu1— O12 | 76.47 (10) | O10—P3—N3 | 116.87 (19) | O10—P3—N3 | 116.5 (3) | P1—O2— Eu1 | 134.2(5) |
| O41—Lu1— O42 | 75.53 (9) | C1—O1—Tb1 | 134.1 (2) | P1—O2—Dy1 | 137.3 (3) | C5—O5— Eu1 | 135.7(9) |
| O21—Lu1— O22 | 76.01 (9) | P1—O2—Tb1 | 136.25 (18) | C5—O5—Dy1 | 139.0 (4) | P2—O6— Eu1 | 133.3(5) |
| O21—P2—N2 | 118.37 (16) | C5—O5—Tb1 | 139.0 (3) | P2—O6—Dy1 | 134.1 (3) | C1—N1—P1 | 123.6(10) |
| O11—P1—N1 | 118.28 (18) | P2—O6—Tb1 | 134.34 (16) | C9—O9—Dy1 | 135.2 (5) | C5—N2—P2 | 121.8(9) |
| O31—P3—N3 | 119.15 (16) | C9—O9—Tb1 | 136.0 (3) | P3—O10— Dy1 | 136.1 (3) | | |

| PPh ₄ [Lu(L ¹) ₄] | | [Tb(L ¹) ₃ bpy] | | [Dy(L ¹) ₃ bpy] | | [Eu(L ¹) ₂ (bpy) ₂]BPh ₄ |
|--|----------------|--|----------------|--|---------------|--|
| O41—P4—N4 | 120.01 (17) | P3—O10— Tb1 | 134.94 (19) | C1—O1—Dy1 | 134.6 (4) | |
| P2—O21—Lu1 | 133.92 (16) | C1—N1—P1 | 123.7 (3) | C1—N1—P1 | 123.2 (5) | |
| P3—O31—Lu1 | 133.10 (15) | C5—N2—P2 | 121.3 (3) | C5—N2—P2 | 121.8 (5) | |
| C21—O22— Lu1 | 131.7 (2) | O1—C1—N1 | 132.0 (4) | C9—N3—P3 | 121.8 (5) | |
| C11—O12— Lu1 | 135.1 (3) | C9—N3—P3 | 122.2 (3) | O1—C1—N1 | 131.7 (7) | |
| P1—O11—Lu1 | 134.02 (16) | O9—C9—N3 | 131.4 (4) | O9—C9—N3 | 132.7 (7) | |
| P4—O41—Lu1 | 135.81 (16) | O5—C5—N2 | 130.3 (4) | O5—C5—N2 | 130.2 (6) | |
| C31—O32— Lu1 | 133.1 (3) | N5—Tb1—N4 | 62.46 (11) | N4—Dy1—N5 | 62.35 (18) | |
| C41—O42— Lu1 | 135.7 (3) | | | | | |
| C11—N1—P1 | 121.3 (3) | | | | | |
| C41—N4—P4 | 120.0 (3) | | | | | |

| PPh ₄ [Lu(L ¹) ₄] | | [Tb(L ¹) ₃ bpy] | [Dy(L ¹) ₃ bpy] | [Eu(L ¹) ₂ (bpy) ₂]BPh ₄ |
|--|-----------|--|--|--|
| C21—N2—P2 | 122.1 (3) | | | |
| C31—N3—P3 | 118.4 (3) | | | |
| O42—C41—N4 | 132.5 (4) | | | |
| O22—C21—N2 | 132.0 (4) | | | |
| O32—C31—N3 | 131.5 (4) | | | |
| O12—C11—N1 | 132.8 (4) | | | |

Продовження додатку 4

| [Tb(L ¹) ₂ (bpy) ₂]BPh ₄ | | [Dy(L ¹) ₂ (bpy) ₂]BPh ₄ | | [Tb(L ²) ₂ (bpy) ₂]BPh ₄ | | [Eu(L ²) ₂ (NO ₃)(bpy)] | |
|--|-----------|--|-----------|--|-----------|--|-----------|
| Tb1—O1 | 2.373 (5) | Dy1—O1 | 2.370 (4) | Tb1—O1 | 2.340 (4) | Eu1—O1 | 2.548 (4) |
| Tb1—O2 | 2.313 (5) | Dy1—O4 | 2.286 (4) | Tb1—O2 | 2.319 (4) | Eu1—O2 | 2.493 (4) |
| Tb1—O5 | 2.339 (4) | Dy1—O5 | 2.327 (4) | Tb1—O3 | 2.334 (4) | Eu1—O11 | 2.264 (4) |
| Tb1—O6 | 2.302 (4) | Dy1—O8 | 2.287 (4) | Tb1—O4 | 2.273 (4) | Eu1—O12 | 2.316 (4) |
| Tb1—N3 | 2.575 (5) | Dy1—N3 | 2.498 (5) | Tb1—N7 | 2.543 (5) | Eu1—O21 | 2.315 (4) |
| Tb1—N4 | 2.527 (5) | Dy1—N4 | 2.556 (5) | Tb1—N8 | 2.587 (4) | Eu1—O22 | 2.354 (4) |
| Tb1—N5 | 2.510 (5) | Dy1—N5 | 2.494 (5) | Tb1—N9 | 2.612 (4) | Eu1—N1 | 2.601 (5) |
| Tb1—N6 | 2.530 (5) | Dy1—N6 | 2.520 (5) | Tb1—N10 | 2.525 (4) | Eu1—N2 | 2.569 (4) |
| P1—O2 | 1.467 (5) | P1—O4 | 1.494 (4) | P1—O2 | 1.494 (4) | P11—O11 | 1.520 (4) |
| P1—N1 | 1.607 (7) | P2—O8 | 1.479 (4) | C1—O1 | 1.235 (8) | P11—N11 | 1.634 (5) |

| [Tb(L ¹) ₂ (bpy) ₂]BPh ₄ | | [Dy(L ¹) ₂ (bpy) ₂]BPh ₄ | | [Tb(L ²) ₂ (bpy) ₂]BPh ₄ | | [Eu(L ²) ₂ (NO ₃)(bpy)] | |
|--|---------------|--|---------------|--|---------------|--|---------------|
| P2—O6 | 1.473 (4) | O1—C1 | 1.251 (8) | P1—N1 | 1.629 (6) | P21—O21 | 1.504 (4) |
| P2—N2 | 1.607 (6) | O5—C5 | 1.240 (7) | P2—O4 | 1.502 (4) | P21—N21 | 1.631 (5) |
| O1—C1 | 1.253 (8) | P1—N1 | 1.612 (6) | P2—N4 | 1.634 (5) | O1—N3 | 1.255 (6) |
| O5—C5 | 1.245 (8) | P2—N2 | 1.627 (5) | N1—C1 | 1.296 (9) | O3—N3 | 1.225 (7) |
| N1—C1 | 1.299 (9) | N1—C1 | 1.301 (8) | N4—C11 | 1.293 (7) | O2—N3 | 1.260 (6) |
| N2—C5 | 1.299 (9) | N2—C5 | 1.300 (9) | C11—O3 | 1.261 (6) | O12—C11 | 1.258 (7) |
| O2—Tb1—O1 | 74.80 (16) | O4—Dy1— O1 | 75.27 (15) | O2—Tb1—O1 | 75.45 (14) | O22—C21 | 1.266 (7) |
| O6—Tb1—O5 | 75.82 (15) | O8—Dy1— O5 | 76.22 (15) | O4—Tb1—O3 | 75.17 (12) | N11—C11 | 1.273 (8) |
| N4—Tb1—N3 | 63.82 (17) | N3—Dy1— N4 | 63.89 (16) | N7—Tb1—N8 | 62.88 (15) | N21—C21 | 1.262 (7) |
| N5—Tb1—N6 | 64.22 (17) | N5—Dy1— N6 | 64.68 (16) | N10—Tb1— N9 | 62.97 (13) | O2—Eu1—O1 | 50.16 (13) |
| O2—P1—N1 | 117.8 (3) | O8—P2—N2 | 118.8 (3) | O2—P1—N1 | 116.3 (3) | O11—Eu1— O12 | 76.65 (14) |
| O6—P2—N2 | 119.6 (3) | O4—P1—N1 | 117.5 (3) | O4—P2—N4 | 114.7 (2) | O21—Eu1— O22 | 74.66 (14) |
| C1—O1—Tb1 | 135.7 (5) | P1—O4— Dy1 | 133.7 (3) | C1—O1—Tb1 | 136.2 (4) | N2—Eu1—N1 | 62.04 (14) |

| [Tb(L ¹) ₂ (bpy) ₂]BPh ₄ | | [Dy(L ¹) ₂ (bpy) ₂]BPh ₄ | | [Tb(L ²) ₂ (bpy) ₂]BPh ₄ | | [Eu(L ²) ₂ (NO ₃)(bpy)] | |
|--|-----------|--|-----------|--|-----------|--|-----------|
| P1—O2—Tb1 | 134.4 (3) | P2—O8— Dy1 | 133.2 (2) | P1—O2—Tb1 | 135.4 (2) | O11—P11— N11 | 115.5 (3) |
| C5—O5—Tb1 | 136.2 (4) | O1—C1—N1 | 131.1 (6) | C11—O3— Tb1 | 136.6 (3) | O21—P21— N21 | 113.9 (2) |
| P2—O6—Tb1 | 133.2 (2) | O5—C5—N2 | 130.6 (6) | P2—O4—Tb1 | 137.8 (2) | N3—O1—Eu1 | 95.4 (3) |
| C1—N1—P1 | 123.6 (5) | C1—O1— Dy1 | 135.3 (4) | C1—N1—P1 | 122.9 (5) | N3—O2—Eu1 | 97.9 (3) |
| C5—N2—P2 | 122.1 (5) | C5—O5— Dy1 | 135.9 (4) | C11—N4—P2 | 123.3 (4) | P11—O11— Eu1 | 134.4 (2) |
| O1—C1—N1 | 130.6 (7) | C1—N1—P1 | 123.0 (4) | O1—C1—N1 | 132.3 (6) | C11—O12— Eu1 | 134.1 (4) |
| O5—C5—N2 | 130.9 (6) | C5—N2—P2 | 122.1 (4) | O3—C11—N4 | 131.8 (5) | P21—O21— Eu1 | 134.1 (2) |
| | | | | | | C21—O22— Eu1 | 136.9 (4) |
| | | | | | | O1—N3—O2 | 116.4 (5) |
| | | | | | | O12—C11— N11 | 131.7 (6) |
| | | | | | | N21—C21— O22 | 129.7 (5) |
| | | | | | | C11—N11— P11 | 123.7 (5) |
| | | | | | | C21—N21— P21 | 124.8 (5) |

Продовження додатку 4

| [Tb(L ²) ₂ (NO ₃)(bpy)] | | [La(L ²)(NO ₃) ₂ (bpy) ₂] | | | |
|--|-------------|--|-----------|-------------|-----------|
| Tb1—O21 | 2.2430 (8) | La1—O1 | 2.478(10) | La2—O9 | 2.476(11) |
| Tb1—O11 | 2.2863 (8) | La1—O2 | 2.443(10) | La2—O10 | 2.414(11) |
| Tb1—O22 | 2.3073 (8) | La1—O3 | 2.645(12) | La2—O11 | 2.626(11) |
| Tb1—O12 | 2.3324 (9) | La1—O4 | 2.668(11) | La2—O13 | 2.649(14) |
| Tb1—O1 | 2.4733 (9) | La1—O6 | 2.586(12) | La2—O14 | 2.684(11) |
| Tb1—O2 | 2.5238 (9) | La1—O8 | 2.633(11) | La2—O16 | 2.672(14) |
| Tb1—N1 | 2.5545 (10) | La1—N6 | 2.802(13) | La2—N15 | 2.713(13) |
| Tb1—N2 | 2.5876 (10) | La1—N7 | 2.772(13) | La2—N16 | 2.786(14) |
| Tb1—N3 | 2.9219 (10) | La1—N8 | 2.734(14) | La2—N17 | 2.762(13) |
| P11—O11 | 1.5155 (8) | La1—N9 | 2.701(13) | La2—N18 | 2.747(13) |
| P11—N11 | 1.6403 (10) | O1—C1 | 1.281(16) | O9—C31 | 1.236(17) |
| P21—O21 | 1.5170 (9) | C1—N1 | 1.272(19) | C31—N10 | 1.27(2) |
| P21—N21 | 1.6415 (11) | N1—P1 | 1.611(13) | N10—P2 | 1.695(18) |
| O22—C21 | 1.2705 (14) | P1—O2 | 1.496(10) | P2—O10 | 1.489(12) |
| O1—N3 | 1.2708 (13) | O2—La1—O1 | 70.1 (3) | O10—La2—O9 | 71.2 (4) |
| O12—C11 | 1.2609 (14) | O3—La1—O4 | 47.8 (3) | O11—La2—O13 | 48.6 (4) |
| O3—N3 | 1.2222 (13) | O6—La1—O8 | 50.0 (4) | O16—La2—O14 | 49.2 (4) |
| N1—C1 | 1.3427 (15) | N7—La1—N6 | 58.0 (4) | N15—La2—N16 | 57.7 (4) |

| | | | | | |
|-------------|-------------|-----------|------------|-------------|------------|
| O2—N3 | 1.2757 (13) | N9—La1—N8 | 60.4 (4) | N18—La2—N17 | 59.2 (4) |
| N21—C21 | 1.2930 (16) | O2—P1—N1 | 116.1 (7) | O10—P2—N10 | 115.8 (8) |
| N11—C11 | 1.2935 (15) | C1—O1—La1 | 138.5 (9) | C31—O9—La2 | 138.0 (11) |
| O21—Tb1—O22 | 77.50 (3) | P1—O2—La1 | 135.2 (5) | P2—O10—La2 | 136.8 (7) |
| O11—Tb1—O12 | 75.58 (3) | N4—O3—La1 | 98.5 (10) | N13—O11—La2 | 97.9 (9) |
| O1—Tb1—O2 | 51.27 (3) | N4—O4—La1 | 96.0 (9) | N13—O13—La2 | 95.8 (10) |
| N1—Tb1—N2 | 62.92 (3) | N5—O6—La1 | 98.4 (10) | N14—O14—La2 | 92.4 (11) |
| O11—P11—N11 | 114.50 (5) | N5—O8—La1 | 96.0 (9) | N14—O16—La2 | 95.5 (10) |
| O21—P21—N21 | 115.79 (5) | C1—N1—P1 | 121.7 (11) | C31—N10—P2 | 121.1 (13) |
| P11—O11—Tb1 | 133.39 (5) | O3—N4—O4 | 117.8 (15) | O11—N13—O13 | 117.6 (14) |
| P21—O21—Tb1 | 134.22 (5) | O5—N4—O3 | 125.5 (16) | O12—N13—O11 | 122.3 (17) |
| C21—O22—Tb1 | 132.60 (7) | O5—N4—O4 | 116.3 (14) | O12—N13—O13 | 120.1 (18) |
| N3—O1—Tb1 | 97.36 (6) | O6—N5—O8 | 115.6 (15) | O15—N14—O14 | 113.4 (19) |
| C11—O12—Tb1 | 135.87 (8) | O7—N5—O6 | 125.9 (18) | O16—N14—O14 | 122.8 (16) |
| N3—O2—Tb1 | 94.81 (6) | O7—N5—O8 | 118.3 (15) | O16—N14—O15 | 123.8 (15) |
| C21—N21—P21 | 123.38 (9) | N1—C1—O1 | 130.5 (14) | O9—C31—N10 | 133.8 (17) |
| C11—N11—P11 | 121.65 (8) | O8—La1—O6 | 49.9(4) | O16—La2—O14 | 49.4(4) |
| O1—N3—O2 | 122.02 (11) | O3—La1—O4 | 48.0(3) | O11—La2—O13 | 48.8(4) |
| O12—C11—N11 | 131.19 (11) | | | | |
| O22—C21—N21 | 130.92 (10) | | | | |

Продовження додатку 4

| [La(L ²) ₃ bpy] | | [Eu(L ³) ₂ (bpy) ₂]BPh ₄ | | [Dy(L ³) ₂ (bpy) ₂]BPh ₄ | |
|--|-----------|--|------------|--|------------|
| La1—O1 | 2.448 (3) | Eu1—O1 | 2.406 (3) | Dy1—O1 | 2.372 (4) |
| La1—O2 | 2.528 (3) | Eu1—O3 | 2.318 (3) | Dy1—O3 | 2.278 (4) |
| La1—O3 | 2.457 (3) | Eu1—O6 | 2.396 (3) | Dy1—O6 | 2.366 (5) |
| La1—O4 | 2.507 (3) | Eu1—O8 | 2.317 (3) | Dy1—O8 | 2.279 (4) |
| La1—O5 | 2.423 (3) | Eu1—N3 | 2.581 (3) | Dy1—N3 | 2.547 (5) |
| La1—O6 | 2.497 (4) | Eu1—N4 | 2.557 (3) | Dy1—N4 | 2.534 (5) |
| La1—N10 | 2.720 (5) | Eu1—N5 | 2.550 (4) | Dy1—N5 | 2.506 (5) |
| La1—N11 | 2.752 (5) | Eu1—N6 | 2.563 (3) | Dy1—N6 | 2.528 (5) |
| P1—O1 | 1.494 (3) | S1—O1 | 1.479 (3) | S1—O1 | 1.475 (4) |
| P1—N3 | 1.619 (4) | S1—N1 | 1.548 (5) | S1—N1 | 1.557 (6) |
| P2—O3 | 1.503 (3) | S2—O6 | 1.480 (3) | S2—O6 | 1.476 (5) |
| P2—N6 | 1.634 (4) | S2—N2 | 1.541 (4) | S2—N2 | 1.542 (7) |
| P3—O5 | 1.496 (4) | P1—O3 | 1.497 (3) | P1—O3 | 1.499 (5) |
| P3—N9 | 1.630 (5) | P1—N1 | 1.563 (5) | P1—N1 | 1.562 (7) |
| O2—C9 | 1.254 (6) | P2—O8 | 1.494 (3) | P2—O8 | 1.493 (5) |
| O4—C19 | 1.248 (6) | P2—N2 | 1.549 (4) | P2—N2 | 1.540 (7) |
| O6—C29 | 1.242 (6) | O3—Eu1—O1 | 73.68 (11) | O3—Dy1—O1 | 74.20 (16) |
| N3—C9 | 1.289 (6) | O8—Eu1—O6 | 73.85 (10) | O8—Dy1—O6 | 74.36 (15) |
| N6—C19 | 1.293 (7) | N4—Eu1—N3 | 63.27 (11) | N4—Dy1—N3 | 63.91 (16) |
| N9—C29 | 1.287 (6) | N5—Eu1—N6 | 62.96 (12) | N5—Dy1—N6 | 63.72 (18) |

| [La(L ²) ₃ bpy] | | [Eu(L ³) ₂ (bpy) ₂]BPh ₄ | | [Dy(L ³) ₂ (bpy) ₂]BPh ₄ | |
|--|-------------|--|-------------|--|-----------|
| O1—La1—O2 | 70.69 (11) | O1—S1—N1 | 112.4 (2) | O1—S1—N1 | 112.5 (3) |
| O3—La1—O4 | 71.61 (10) | O6—S2—N2 | 112.69 (19) | O6—S2—N2 | 111.7 (3) |
| O5—La1—O6 | 71.85 (12) | O3—P1—N1 | 118.0 (2) | O3—P1—N1 | 117.8 (3) |
| N10—La1—N11 | 58.10 (14) | O8—P2—N2 | 118.1 (2) | O8—P2—N2 | 117.8 (3) |
| O1—P1—N3 | 116.6 (2) | S1—O1—Eu1 | 143.17 (18) | S1—O1—Dy1 | 143.3 (3) |
| O3—P2—N6 | 116.5 (2) | P1—O3—Eu1 | 140.2 (2) | P1—O3—Dy1 | 140.8 (3) |
| O5—P3—N9 | 115.6 (2) | S2—O6—Eu1 | 142.09 (18) | S2—O6—Dy1 | 142.2 (3) |
| P1—O1—La1 | 136.74 (19) | P2—O8—Eu1 | 140.23 (18) | P2—O8—Dy1 | 139.8 (3) |
| C9—O2—La1 | 134.2 (3) | S1—N1—P1 | 129.1 (3) | S1—N1—P1 | 128.5 (4) |
| P2—O3—La1 | 135.86 (18) | S2—N2—P2 | 128.8 (3) | P2—N2—S2 | 129.3 (4) |
| C19—O4—La1 | 136.7 (3) | | | | |
| P3—O5—La1 | 137.6 (2) | | | | |
| C29—O6—La1 | 136.8 (3) | | | | |
| C9—N3—P1 | 123.2 (4) | | | | |
| C19—N6—P2 | 123.6 (4) | | | | |
| C29—N9—P3 | 125.1 (4) | | | | |
| O2—C9—N3 | 132.3 (5) | | | | |
| O6—C29—N9 | 131.8 (5) | | | | |
| O4—C19—N6 | 131.3 (5) | | | | |

Додаток 5. Геометричні параметри водневих зв'язків (Å, °).

| $D-H\cdots A$ | $D-H$ | $H\cdots A$ | $D\cdots A$ | $D-H\cdots A$ |
|--|-------|-------------|-------------|---------------|
| NMe ₄ [La(L ¹) ₄] | | | | |
| C9—H9A···O6 ⁱ | 0.96 | 2.35 | 3.184 (7) | 145 |
| C10—H10C···O2 ⁱⁱ | 0.96 | 2.33 | 3.218 (8) | 154 |
| Координати симетрії: (i) x, y, z; (ii) $-x+1/2, y+1, -z+3/2$. | | | | |
| NMe ₄ [Eu(L ¹) ₄] | | | | |
| C5—H5B···O7 ⁱ | 0.96 | 2.643 | 3.234 | 120.25 |
| C5—H5C···C11 ⁱⁱ | 0.959 | 2.891 | 3.646 | 136.37 |
| C9—H9A···O1 ⁱⁱ | 0.96 | 2.31 | 3.168 | 148.46 |
| C10—H10C···O5 ⁱⁱ | 0.96 | 2.312 | 3.222 | 157.97 |
| Координати симетрії: (i) 1.5-x, y, 1/2-z; (ii) x, y, z. | | | | |
| NMe ₄ [Dy(L ¹) ₄] | | | | |
| C15—H15C···C18 ⁱ | 0.96 | 2.708 | 3.489 | 138.89 |
| C12—H12C···O11 ⁱ | 0.96 | 2.65 | 3.31 | 126.28 |
| C18—H18C···C13 ⁱ | 0.96 | 2.892 | 3.703 | 142.74 |
| C19—H19A···O5 ⁱ | 0.96 | 2.315 | 3.178 | 149.03 |
| C18—H18B···O13 ⁱ | 0.96 | 2.288 | 3.234 | 168.63 |
| C20—H20C···O1 ⁱ | 0.959 | 2.37 | 3.194 | 143.77 |
| C17—H17B···O9 ⁱ | 0.96 | 2.34 | 3.206 | 149.74 |
| C20—H20A···O14 ⁱ | 0.96 | 2.702 | 3.317 | 122.32 |
| Координати симетрії: (i) 1/2-y, x, z; 1/2-x, 1/2-y, z. | | | | |
| NEt ₄ [Nd(L ¹) ₄] | | | | |
| C5—H5B···C18B ⁱ | 0.96 | 2.903 | 3.435 | 116.07 |
| C6—H6B···C11 ⁱ | 0.96 | 2.852 | 3.64 | 140 |
| C10— H10C···C112 ⁱ | 0.963 | 2.922 | 3.504 | 119.99 |

| $D-H\cdots A$ | $D-H$ | $H\cdots A$ | $D\cdots A$ | $D-H\cdots A$ |
|--|-------|-------------|-------------|---------------|
| C5—H5B \cdots C110 ⁱ | 0.96 | 2.811 | 3.724 | 159.18 |
| C6—H6A \cdots C1 ⁱ | 0.96 | 2.894 | 3.719 | 144.69 |
| C17—H17A \cdots O5 ⁱ | 0.97 | 2.717 | 3.617 | 154.7 |
| C17—H17B \cdots O13 ⁱ | 0.97 | 2.549 | 3.333 | 137.93 |
| C21—H21B \cdots O15 ⁱ | 0.97 | 2.644 | 3.612 | 176.32 |
| C19—H19B \cdots O9 ⁱ | 0.969 | 2.473 | 3.22 | 133.71 |
| C22—H22C \cdots O11 ⁱ | 0.962 | 2.615 | 3.549 | 163.97 |
| Координати симетрії: (i) x, y, z. | | | | |
| NEt ₄ [Eu(L ¹) ₄] | | | | |
| C5—H5C \cdots C18B ⁱ | 0.959 | 2.81 | 3.423 | 122.52 |
| C20—H20A \cdots O7 ⁱ | 0.96 | 2.611 | 3.513 | 156.73 |
| C17—H17A \cdots O13 ⁱ | 0.97 | 2.572 | 3.317 | 133.72 |
| C21—H21B \cdots O15 ⁱ | 0.97 | 2.607 | 3.574 | 173.92 |
| C18—H18A \cdots O3 ⁱ | 0.961 | 2.714 | 3.619 | 157.14 |
| C19—H19B \cdots O9 ⁱ | 0.971 | 2.574 | 3.287 | 130.36 |
| C22—H22A \cdots O11 ⁱ | 0.96 | 2.579 | 3.53 | 170.85 |
| Координати симетрії: (i) x, y, z. | | | | |
| NEt ₄ [Dy(L ¹) ₄] | | | | |
| C23— H23C \cdots C141 ⁱ | 0.98 | 2.936 | 3.606 | 126.53 |
| C24—H24A \cdots O44 ⁱ | 0.98 | 2.684 | 2.915 | 93.63 |
| C24—H24B \cdots O44 ⁱ | 0.98 | 2.634 | 2.915 | 96.66 |
| C44— H44C \cdots C112 ⁱ | 0.98 | 2.946 | 3.479 | 115.29 |
| C44— H44C \cdots C113 ⁱ | 0.98 | 2.894 | 3.870 | 173.5 |

| $D-H\cdots A$ | $D-H$ | $H\cdots A$ | $D\cdots A$ | $D-H\cdots A$ |
|--|-------|-------------|-------------|---------------|
| C14—H14C \cdots O13 ⁱ | 0.98 | 2.669 | 3.272 | 120.05 |
| C23—H23C \cdots C14 ⁱ | 0.98 | 2.855 | 3.65 | 138.77 |
| C2—H2B \cdots C131 ⁱ | 0.98 | 2.837 | 3.718 | 149.96 |
| C6—H6C \cdots O24 ⁱ | 0.98 | 2.682 | 3.226 | 115.37 |
| C1—H1A \cdots O41 ⁱ | 0.99 | 2.476 | 3.413 | 157.77 |
| C4—H4B \cdots O43 ⁱ | 0.98 | 2.555 | 3.057 | 111.78 |
| C8—H8C \cdots C122 ⁱ | 0.98 | 2.898 | 3.873 | 173.39 |
| C5—H5B \cdots O11 ⁱ | 0.99 | 2.526 | 3.3 | 134.8 |
| C2—H2A \cdots O14 ⁱ | 0.98 | 2.625 | 3.589 | 168.06 |
| C3—H3B \cdots O34 ⁱ | 0.99 | 2.437 | 3.404 | 165.16 |
| Координати симетрії: (i) x, y, z. | | | | |
| PPh ₄ [Gd(L ¹) ₄] | | | | |
| C1—H1C \cdots C18 ⁱ | 0.979 | 2.894 | 3.502 | 121.1 |
| C18—H18 \cdots C11 ⁱ | 0.951 | 2.858 | 3.714 | 150.15 |
| C36—H36 \cdots O3 ⁱ | 0.95 | 2.563 | 3.402 | 147.52 |
| C19—H19 \cdots O13 ⁱ | 0.949 | 2.576 | 3.48 | 159.25 |
| C33—H33 \cdots O7 ⁱ | 0.95 | 2.547 | 3.236 | 129.49 |
| C39—H39 \cdots C12 ⁱ | 0.95 | 2.95 | 3.6 | 126.86 |
| C24—H24 \cdots C15 ⁱ | 0.951 | 2.946 | 3.702 | 137.42 |
| C21—H21 \cdots N3 ⁱ | 0.95 | 2.74 | 3.472 | 134.47 |
| C30—H30 \cdots O14 ⁱ | 0.95 | 2.588 | 3.357 | 138.24 |
| C31—H31 \cdots N4 ⁱ | 0.95 | 2.721 | 3.565 | 148.41 |
| C28—H28 \cdots O2 ⁱ | 0.95 | 2.682 | 3.39 | 131.79 |
| Координати симетрії: (i) x, y, z. | | | | |
| PPh ₄ [Dy(L ¹) ₄] | | | | |
| C5—H5B \cdots C15 ⁱ | 0.981 | 2.949 | 3.316 | 126.14 |

| $D-H\cdots A$ | $D-H$ | $H\cdots A$ | $D\cdots A$ | $D-H\cdots A$ |
|--|-------|-------------|-------------|---------------|
| C13— H13C \cdots C113 ⁱ | 0.98 | 2.821 | 3.511 | 127.96 |
| C6—H6A \cdots C7 ⁱ | 0.979 | 2.867 | 3.61 | 133.28 |
| C19—H19 \cdots O10 ⁱ | 0.95 | 2.549 | 3.239 | 129.72 |
| C28—H28 \cdots C112 ⁱ | 0.95 | 2.855 | 3.711 | 150.54 |
| C27—H27 \cdots O1 ⁱ | 0.951 | 2.591 | 3.507 | 161.81 |
| C40—H40 \cdots O14 ⁱ | 0.95 | 2.555 | 3.396 | 147.62 |
| C25—H25 \cdots N2 ⁱ | 0.95 | 2.719 | 3.459 | 135.2 |
| C34—H34 \cdots C18 ⁱ | 0.95 | 2.945 | 3.693 | 136.57 |
| C37—H37 \cdots C111 ⁱ | 0.95 | 2.911 | 3.55 | 125.58 |
| C30—H30 \cdots O15 ⁱ | 0.94 | 2.688 | 3.388 | 131.05 |
| C13—H13A \cdots C24 ⁱ | 0.98 | 2.87 | 3.772 | 153.45 |
| C13—H13A \cdots C25 ⁱ | 0.98 | 2.773 | 3.707 | 159.41 |
| C22—H22 \cdots O3 ⁱ | 0.951 | 2.57 | 3.356 | 140.19 |
| C21—H21 \cdots N1 ⁱ | 0.95 | 2.722 | 3.567 | 148.43 |
| Координати симетрії: (i) x, y, z. | | | | |
| PPh ₄ [Lu(L ¹) ₄] | | | | |
| C26—H26A \cdots O44 ⁱ | 0.95 | 2.56 | 3.402 (6) | 148.3 |
| C14—H14B \cdots O22 ⁱ | 0.98 | 2.61 | 3.561 (5) | 163.9 |
| C43B— H43E \cdots C112 ⁱ | 0.98 | 2.93 | 3.73 (6) | 139.6 |
| C20— H20A \cdots C11A ⁱ | 0.95 | 2.83 | 3.694 (5) | 151.5 |
| C34—H34B \cdots O31 ⁱ | 0.98 | 2.36 | 2.887 (6) | 112.8 |
| C19—H19A \cdots O21 ⁱ | 0.95 | 2.56 | 3.479 (6) | 161.5 |

| $D-H\cdots A$ | $D-H$ | $H\cdots A$ | $D\cdots A$ | $D-H\cdots A$ |
|--|-------|-------------|-------------|---------------|
| C43B— H43D \cdots C132 ⁱⁱ | 0.98 | 2.86 | 3.37 (2) | 113.1 |
| C40— H40A \cdots C111 ⁱⁱⁱ | 0.95 | 2.94 | 3.676 (4) | 134.8 |
| C23— H23A \cdots C13A ^{iv} | 0.98 | 2.99 | 3.768 (5) | 137.1 |
| C33— H33A \cdots C133 ^v | 0.98 | 2.89 | 3.597 (5) | 129.8 |
| C50— H50A \cdots O23 ^{vi} | 0.95 | 2.56 | 3.355 (5) | 141.5 |
| C49—H49A \cdots N2 ^{vi} | 0.95 | 2.71 | 3.540 (6) | 146.0 |
| C49— H49A \cdots C121 ^{vi} | 0.95 | 2.99 | 3.795 (5) | 143.3 |
| C17— H17A \cdots O33 ^{vii} | 0.95 | 2.88 | 3.383 (6) | 114.3 |
| C17—H17A \cdots N3 ^{vii} | 0.95 | 2.68 | 3.424 (6) | 135.8 |
| Координати симетрії: (i) x, y, z ; (ii) $-x+1, -y+1, -z+1$; (iii) $-x, y-1/2, -z+1/2$; (iv) $-x, -y+1, -z$; (v) $-x+1, y+1/2, -z+1/2$; (vi) $x, -y+1/2, z+1/2$; (vii) $-x+1, y-1/2, -z+1/2$. | | | | |
| [Tb(L ¹) ₃ (bpy)] | | | | |
| C19—H19 \cdots O6 ⁱ | 0.95 | 2.626 | 3.296 | 127.95 |
| C16—H16 \cdots O7 ⁱ | 0.95 | 2.677 | 3.598 | 163.67 |
| C19—H19 \cdots O7 ⁱ | 0.95 | 2.575 | 3.439 | 151.3 |
| C3—H3B \cdots C15 ⁱ | 0.98 | 2.691 | 3.521 | 142.67 |
| C12—H12A \cdots O4 ⁱ | 0.98 | 2.599 | 3.496 | 152.27 |
| C8—H8A \cdots C14 ⁱ | 0.98 | 2.866 | 3.83 | 168.45 |
| C4—H4A \cdots N2 ⁱ | 0.98 | 2.707 | 3.608 | 153.04 |

| $D-H \cdots A$ | $D-H$ | $H \cdots A$ | $D \cdots A$ | $D-H \cdots A$ |
|--|-------|--------------|--------------|----------------|
| Координати симетрії: (i) x, y, z. | | | | |
| [Dy(L ¹) ₃ (bpy)] | | | | |
| C19—H19 \cdots O6 ⁱ | 0.93 | 2.684 | 3.352 | 129.41 |
| C19—H19 \cdots O7 ⁱ | 0.93 | 2.604 | 3.463 | 153.75 |
| C7—H7C \cdots C18A ⁱ | 0.961 | 2.937 | 3.525 | 120.65 |
| C3—H3B \cdots C15 ⁱ | 0.96 | 2.706 | 3.523 | 143.41 |
| C12—H12A \cdots O4 ⁱ | 0.959 | 2.635 | 3.526 | 154.74 |
| C4—H4A \cdots O8 ⁱ | 0.962 | 2.63 | 3.432 | 141.15 |
| Координати симетрії: (i) x, y, z. | | | | |
| [Eu(L ¹) ₂ (bpy) ₂]BPh ₄ | | | | |
| C4—H4B \cdots C15A ⁱ | 0.96 | 2.943 | 3.625 | 129.03 |
| C17—H17 \cdots C16A ⁱⁱ | 0.931 | 2.827 | 3.512 | 131.43 |
| C27—H27 \cdots O7 ⁱⁱ | 0.93 | 2.373 | 3.265 | 160.67 |
| Координати симетрії: (i) 1-x, -1/2+y, 1.5-z; (ii) 2-x, -1/2+y, 1.5-z. | | | | |
| [Tb(L ¹) ₂ (bpy) ₂]BPh ₄ | | | | |
| C17—H17 \cdots O8 ⁱ | 0.931 | 2.37 | 3.265 | 161.33 |
| C21—H21 \cdots C36 ⁱ | 0.931 | 2.722 | 3.466 | 137.52 |
| C21—H21 \cdots C37 ⁱ | 0.931 | 2.806 | 3.709 | 163.72 |
| C30—H30 \cdots C12 ⁱ | 0.93 | 2.84 | 3.6 | 139.72 |
| C12—H12 \cdots C43 ⁱ | 0.93 | 2.853 | 3.696 | 151.36 |
| C8—H8A \cdots C37 ⁱ | 0.96 | 2.843 | 3.798 | 172.81 |
| C8—H8A \cdots C38 ⁱ | 0.96 | 2.896 | 3.795 | 156.2 |
| C22—H22 \cdots C50 ⁱ | 0.929 | 2.812 | 3.683 | 156.61 |
| C25—H25 \cdots C48 ⁱ | 0.929 | 2.858 | 3.535 | 130.67 |
| C25—H25 \cdots C49 ⁱ | 0.929 | 2.757 | 3.631 | 157.14 |
| Координати симетрії: (i) x, y, z. | | | | |

| $D-H \cdots A$ | $D-H$ | $H \cdots A$ | $D \cdots A$ | $D-H \cdots A$ |
|--|-------|--------------|--------------|----------------|
| [Dy(L ¹) ₂ (bpy) ₂]BPh ₄ | | | | |
| C10—H10 ⁱ ⋯O7 ⁱ | 0.93 | 2.331 | 3.21 | 157.5 |
| C30—H30 ⁱ ⋯C15 ⁱ | 0.93 | 2.777 | 3.552 | 141.32 |
| C15—H15 ⁱ ⋯C37 ⁱ | 0.93 | 2.891 | 3.516 | 125.75 |
| C15—H15 ⁱ ⋯C38 ⁱ | 0.93 | 2.807 | 3.643 | 150.05 |
| C16—H16 ⁱ ⋯C37 ⁱ | 0.929 | 2.896 | 3.522 | 125.87 |
| C3—H3 ^B ⋯C44 ⁱ | 0.96 | 2.842 | 3.482 | 125 |
| C21—H21 ⁱ ⋯C51 ⁱ | 0.93 | 2.738 | 3.63 | 160.99 |
| C21—H21 ⁱ ⋯C52 ⁱ | 0.93 | 2.694 | 3.423 | 135.82 |
| C8—H8 ^C ⋯C50 ⁱ | 0.959 | 2.802 | 3.732 | 163.53 |
| C8—H8 ^C ⋯C51 ⁱ | 0.959 | 2.821 | 3.741 | 160.82 |
| C22—H22 ⁱ ⋯C44 ⁱ | 0.931 | 2.773 | 3.616 | 150.95 |
| C25—H25 ⁱ ⋯C42 ⁱ | 0.929 | 2.822 | 3.49 | 129.72 |
| C25—H25 ⁱ ⋯C43 ⁱ | 0.929 | 2.745 | 3.618 | 157 |
| Координати симетрії: (i) x, y, z. | | | | |
| [Tb(L ²) ₂ (bpy) ₂]BPh ₄ | | | | |
| C6—H6 ^B ⋯C11 ⁱ | 0.959 | 2.867 | 3.437 | 119.07 |
| C10—H10 ^B ⋯C14 ⁱ | 0.96 | 2.747 | 3.699 | 171.1 |
| C28—H28 ⁱ ⋯C60 ⁱ | 0.93 | 2.853 | 3.746 | 161.24 |
| C28—H28 ⁱ ⋯C61 ⁱ | 0.93 | 2.892 | 3.731 | 150.62 |
| Координати симетрії: (i) x, y, z. | | | | |
| [Eu(L ²) ₂ (NO ₃)(bpy)] | | | | |
| C1—H1 ⁱ ⋯O12 ⁱ | 0.93 | 2.48 | 2.995(8) | 115.0 |
| C10—H10 ⁱ ⋯O21 ⁱ | 0.93 | 2.40 | 3.027(8) | 124.9 |
| C25—H25 ^A ⋯N23 ⁱ | 0.97 | 2.60 | 3.072(9) | 110.5 |
| C29—H29 ^B ⋯O21 ⁱ | 0.97 | 2.40 | 2.893(8) | 110.6 |

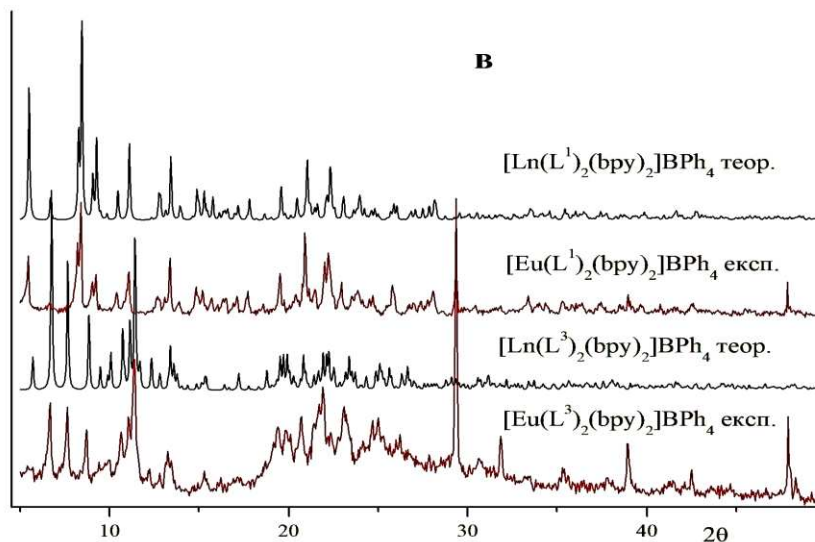
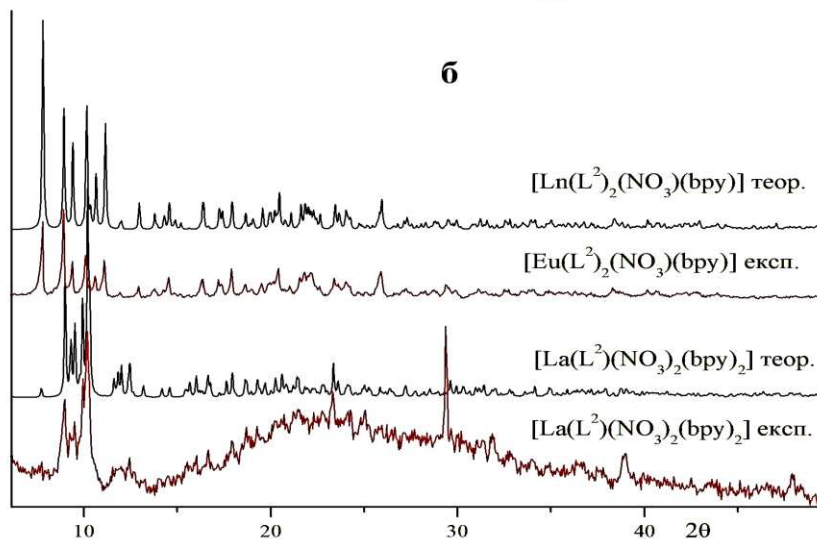
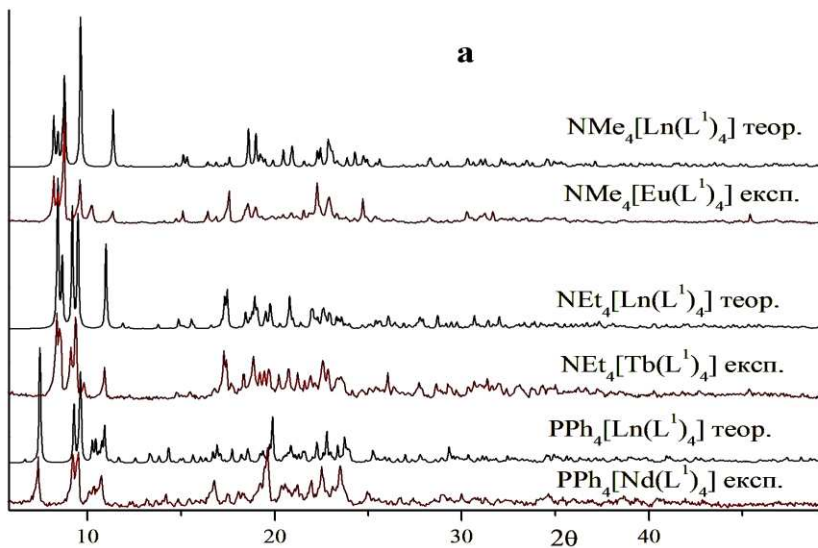
| $D-H\cdots A$ | $D-H$ | $H\cdots A$ | $D\cdots A$ | $D-H\cdots A$ |
|--|-------|-------------|-------------|---------------|
| C7—H7 \cdots O1 ⁱⁱ | 0.93 | 2.54 | 3.370(8) | 148.9 |
| C9—H9 \cdots O2 ⁱⁱⁱ | 0.93 | 2.49 | 3.417(8) | 175.7 |
| C18— H18A \cdots C13B ^{iv} | 0.96 | 2.67 | 3.516(11) | 148.0 |
| C25—H25B \cdots O3 ^v | 0.97 | 2.65 | 3.609(10) | 168.5 |
| C24—H24B \cdots O3 ^v | 0.96 | 2.78 | 3.657(11) | 152.0 |
| C28— H28B \cdots C12A ^{vi} | 0.96 | 2.83 | 3.543(12) | 132.1 |
| Координати симетрії: (i) x, y, z; (ii) -x+1, -y+2, -z+1; (iii) x-1, y, z; (iv) -x+1, -y+2, -z; (v) -x+1, -y+1, -z+1; (vi) x-1, y-1, z. | | | | |
| [Tb(L ²) ₂ (NO ₃)(bpy)] | | | | |
| C10—H10A \cdots O22 ⁱ | 0.95 | 2.41 | 2.9409(15) | 114.7 |
| C1—H1A \cdots O11 ⁱ | 0.95 | 2.35 | 2.9813(15) | 123.9 |
| C2—H2A \cdots O1 ⁱⁱ | 0.95 | 2.40 | 3.3429(15) | 174.2 |
| C29— H29A \cdots C12A ⁱⁱ | 0.99 | 2.97 | 3.6712(16) | 129.0 |
| C18—H18B \cdots O3 ⁱⁱⁱ | 0.98 | 2.69 | 3.5977(19) | 154.3 |
| C19—H19B \cdots O3 ⁱⁱⁱ | 0.99 | 2.51 | 3.4973(16) | 173.6 |
| C4—H4A \cdots O2 ^{iv} | 0.95 | 2.44 | 3.3038(15) | 150.5 |
| C24— H24C \cdots C11 ^v | 0.98 | 2.91 | 3.4391(15) | 114.9 |
| C16— H16A \cdots C13A ^{vi} | 0.98 | 2.90 | 3.6130(19) | 130.8 |
| Координати симетрії: (i) x, y, z; (ii) x+1, y, z; (iii) -x+1, -y+1, -z; (iv) -x+1, -y, -z; (v) x, y-1, z; (vi) x+1, y+1, z. | | | | |
| [La(L ²)(NO ₃) ₂ (bpy) ₂] | | | | |

| $D-H \cdots A$ | $D-H$ | $H \cdots A$ | $D \cdots A$ | $D-H \cdots A$ |
|--|-------|--------------|--------------|----------------|
| C7—H7A···C11 ⁱ | 0.97 | 2.841 | 3.588 | 134.41 |
| C29—H29···O4 ⁱ | 0.93 | 2.719 | 3.345 | 125.44 |
| C19—H19···O8 ⁱ | 0.928 | 2.496 | 3.374 | 157.93 |
| C24—H24···O5 ⁱ | 0.928 | 2.592 | 3.516 | 173.82 |
| C27—H27···O5 ⁱ | 0.93 | 2.551 | 3.479 | 175.91 |
| C17—H17···O6 ⁱ | 0.929 | 2.579 | 3.401 | 147.58 |
| C18—H18···O7 ⁱ | 0.929 | 2.516 | 3.196 | 130.18 |
| C38— H38A···C12 ⁱ | 0.96 | 2.893 | 3.801 | 158.36 |
| C37—H37A···O5 ⁱ | 0.971 | 2.605 | 3.537 | 161.09 |
| C8—H8C···O12 ⁱ | 0.958 | 2.506 | 3.411 | 157.49 |
| C52—H52···O11 ⁱ | 0.926 | 2.692 | 3.604 | 168.36 |
| C44—H44···O15 ⁱ | 0.93 | 2.583 | 3.507 | 172.82 |
| C47—H47···O15 ⁱ | 0.931 | 2.637 | 3.555 | 168.94 |
| C53—H53···O12 ⁱ | 0.929 | 2.558 | 3.276 | 134.39 |
| Координати симетрії: (i) x, y, z. | | | | |
| [La(L ²) ₃ bpy] | | | | |
| C28— H28A···C13 ⁱ | 0.959 | 2.899 | 3.651 | 136.04 |
| C2—H2B···C15 ⁱ | 0.961 | 2.935 | 3.618 | 129.11 |
| Координати симетрії: (i) x, y, z. | | | | |
| [Eu(L ³) ₂ (bpy) ₂]BPh ₄ | | | | |
| C35—H35···O2 ⁱ | 0.95 | 2.712 | 3.27 | 118.21 |
| C35—H35···O7 ⁱ | 0.95 | 2.698 | 3.346 | 126 |
| C25—H25···O5 ⁱ | 0.95 | 2.52 | 3.145 | 123.46 |
| C56—H56···C19 ⁱ | 0.95 | 2.896 | 3.771 | 153.58 |

| $D-H\cdots A$ | $D-H$ | $H\cdots A$ | $D\cdots A$ | $D-H\cdots A$ |
|--|-------|-------------|-------------|---------------|
| C19—H19 \cdots C44 ⁱ | 0.95 | 2.591 | 3.377 | 140.2 |
| C19—H19 \cdots C45 ⁱ | 0.95 | 2.762 | 3.655 | 156.93 |
| C53—H53 \cdots C16 ⁱ | 0.95 | 2.853 | 3.45 | 121.88 |
| C16— H16A \cdots C53 ⁱ | 0.98 | 2.659 | 3.45 | 138.09 |
| Координати симетрії: (i) x, y, z. | | | | |
| [Dy(L ³) ₂ (bpy) ₂]BPh ₄ | | | | |
| C35—H35 \cdots O2 ⁱ | 0.951 | 2.698 | 3.25 | 117.64 |
| C35—H35 \cdots O7 ⁱ | 0.951 | 2.662 | 3.34 | 128.67 |
| C25—H25 \cdots O5 ⁱ | 0.95 | 2.489 | 3.155 | 127.16 |
| C19—H19 \cdots C44 ⁱ | 0.95 | 2.565 | 3.375 | 143.37 |
| C19—H19 \cdots C45 ⁱ | 0.95 | 2.793 | 3.685 | 156.76 |
| C53—H53 \cdots C16 ⁱ | 0.95 | 2.879 | 3.471 | 121.49 |
| C16— H16A \cdots C53 ⁱ | 0.98 | 2.698 | 3.471 | 136.13 |
| C13—H13 \cdots C40 ⁱ | 0.95 | 2.861 | 3.604 | 135.89 |
| C29—H29 \cdots C44 ⁱ | 0.95 | 2.892 | 3.411 | 115.56 |
| C29—H29 \cdots C45 ⁱ | 0.95 | 2.879 | 3.481 | 122.33 |
| C30—H30 \cdots C42 ⁱ | 0.95 | 2.72 | 3.551 | 146.61 |
| C33—H33 \cdots C39 ⁱ | 0.95 | 2.714 | 3.496 | 140.05 |
| C33—H33 \cdots C40 ⁱ | 0.95 | 2.894 | 3.653 | 137.68 |
| C20—H20 \cdots C58 ⁱ | 0.949 | 2.738 | 3.676 | 169.5 |
| C23—H23 \cdots C58 ⁱ | 0.95 | 2.839 | 3.772 | 167.44 |
| C23—H23 \cdots C59 ⁱ | 0.95 | 2.705 | 3.496 | 141.11 |
| C23—H23 \cdots C60 ⁱ | 0.95 | 2.88 | 3.522 | 125.9 |
| C24—H24 \cdots C42 ⁱ | 0.95 | 2.754 | 3.501 | 136.09 |

| | | | | |
|-----------------------------------|-------|--------------|--------------|----------------|
| $D-H \cdots A$ | $D-H$ | $H \cdots A$ | $D \cdots A$ | $D-H \cdots A$ |
| $C24-H24 \cdots C60^i$ | 0.95 | 2.891 | 3.527 | 125.39 |
| Координати симетрії: (i) x, y, z. | | | | |

Додаток 6. Теоретично розраховані та експериментальні порошкові рентгенограми для аніонних (а), нейтральних (б) і катіонних (в) комплексів.



Додаток 7. Положення смуг переходів у ЕСДВ одержаних комплексів неодиму, величини нефелоаксетичного зсуву відносно аквайону $\Delta\Phi_{\text{аква}}$ і вільного йону $\Delta\Phi_{\text{вільн}}$.

| Комплекс | J-рівні | Смуга електронного переходу в комплексі Nd^{3+} ($\nu_{\text{КС}}$) | | $\Delta\Phi_{\text{аква}}$, см^{-1} | $\Delta\Phi_{\text{вільн}}$, см^{-1} |
|---|---|--|------------------|---|--|
| | | нм | см^{-1} | | |
| $\text{NMe}_4[\text{Nd}(\text{L}^1)_4]$ | $^2\text{P}_{1/2}$ | 429.7 | 23272 | 22 | -516 |
| | $(^2\text{D}, ^2\text{P})_{3/2}$ | 470 | 21277 | -23 | -423 -5484 |
| | $^2\text{G}_{9/2}$, $^2\text{K}_{15/2}$ | 477.2 | 20956 | -344 | -537 -1087 |
| | $^4\text{G}_{9/2}$ | 512.3 | 19520 | -30 | -449 |
| | $^4\text{G}_{7/2}$ | 524.7 | 19059 | -101 | -481 |
| | $^2\text{K}_{13/2}$ | 531.5 | 18815 | -203 | -1190 |
| | $^2\text{G}_{7/2}$ | 572.3 | 17473 | 13 | -182 |
| | $^4\text{G}_{5/2}$ | 584 | 17123 | -177 | -584 |
| | $^2\text{H}_{11/2}$ | 627.3 | 15941 | 71 | -220 |
| | $^4\text{F}_{9/2}$ | 684.8 | 14603 | -97 | -391 |
| | $^4\text{S}_{3/2}$ | 736.9 | 13570 | 70 | -222 |
| | $^4\text{F}_{7/2}$ | 750.7 | 13321 | -179 | -398 |
| | $^4\text{F}_{5/2}$ | 803.4 | 12447 | -33 | -301 |
| | $^4\text{F}_{3/2}$ | 874.8 | 11431 | -29 | -267 |
| $\text{NEt}_4[\text{Nd}(\text{L}^1)_4]$ | $^2\text{P}_{1/2}$ | 430.2 | 23245 | -5 | -543 |
| | $(^2\text{D}, ^2\text{P})_{3/2}$ | 470.5 | 21254 | -46 | -446 -5507 |
| | | 476.8 | 20973 | -327 | -520 |

| Комплекс | J-рівні | Смуга електронного переходу в комплексі Nd ³⁺ ($\nu_{КС}$) | | $\Delta\Phi_{аква}$, см ⁻¹ | $\Delta\Phi_{вільн}$, см ⁻¹ |
|--|---|---|------------------|---|--|
| | | нм | см ⁻¹ | | |
| | ² G _{9/2} , ² K _{15/2} | | | | -1070 |
| | ⁴ G _{9/2} | 512.7 | 19505 | -45 | -464 |
| | ⁴ G _{7/2} | 524.3 | 19073 | -87 | -467 |
| | ² K _{13/2} | 531.6 | 18811 | -207 | -1194 |
| | ² G _{7/2} | 572.2 | 17476 | 16 | -179 |
| | ⁴ G _{5/2} | 584 | 17123 | -177 | -584 |
| | ² H _{11/2} | 628.3 | 15916 | 46 | -245 |
| | ⁴ F _{9/2} | 685 | 14599 | -101 | -395 |
| | ⁴ S _{3/2} | 737.2 | 13565 | 65 | -227 |
| | ⁴ F _{7/2} | 749.8 | 13337 | -163 | -382 |
| | ⁴ F _{5/2} | 802.7 | 12458 | -22 | -290 |
| | ⁴ F _{3/2} | 873.8 | 11444 | -16 | -254 |
| PPh ₄ [Nd(L ¹) ₄] | ² P _{1/2} | 429.8 | 23267 | 17 | -521 |
| | (² D, ² P) _{3/2} | 470.9 | 21236 | -64 | -464 -5525 |
| | ² G _{9/2} , ² K _{15/2} | 478.1 | 20916 | -384 | -577 -1127 |
| | ⁴ G _{9/2} | 513 | 19493 | -57 | -476 |
| | ⁴ G _{7/2} | 523.8 | 19091 | -69 | -449 |
| | ² K _{13/2} | 529.4 | 18889 | -129 | -1116 |
| | ² G _{7/2} | 572 | 17483 | 23 | -172 |

| Комплекс | J-рівні | Смуга електронного переходу в комплексі Nd ³⁺ (ν_{KC}) | | $\Delta\Phi_{аква}$, см ⁻¹ | $\Delta\Phi_{вільн}$, см ⁻¹ |
|--|---|---|------------------|---|--|
| | | нм | см ⁻¹ | | |
| | ⁴ G _{5/2} | - | | | |
| | ² H _{11/2} | 628.5 | 15911 | 41 | -250 |
| | ⁴ F _{9/2} | 685 | 14599 | -101 | -395 |
| | ⁴ S _{3/2} | 736.7 | 13574 | 74 | -218 |
| | ⁴ F _{7/2} | 749.2 | 13348 | -152 | -371 |
| | ⁴ F _{5/2} | 800.7 | 12489 | 9 | -259 |
| | ⁴ F _{3/2} | 869.5 | 11501 | 41 | -197 |
| [Nd(L ¹) ₃ bpy] | ² P _{1/2} | 430.3 | 23240 | -10 | -548 |
| | (² D, ² P) _{3/2} | 472.2 | 21177 | -123 | -523 -5584 |
| | ² G _{9/2} , ² K _{15/2} | 478.7 | 20890 | -410 | -603 -1153 |
| | ⁴ G _{9/2} | 513.7 | 19467 | -83 | -502 |
| | ⁴ G _{7/2} | 524.9 | 19051 | -109 | -489 |
| | ² K _{13/2} | 530 | 18868 | -150 | -1137 |
| | ² G _{7/2} | 572.2 | 17476 | 16 | -179 |
| | ⁴ G _{5/2} | 581.4 | 17200 | -100 | -507 |
| | ² H _{11/2} | 628.9 | 15901 | 31 | -260 |
| | ⁴ F _{9/2} | 686.1 | 14575 | -125 | -419 |
| | ⁴ S _{3/2} | 737.5 | 13559 | 59 | -233 |
| | ⁴ F _{7/2} | 751.4 | 13308 | -192 | -411 |
| | ⁴ F _{5/2} | 802.9 | 12455 | -25 | -293 |
| | ⁴ F _{3/2} | 874.4 | 11436 | -24 | -262 |

| Комплекс | J-рівні | Смуга електронного переходу в комплексі Nd ³⁺ (ν_{KC}) | | $\Delta\Phi_{аква}$, см ⁻¹ | $\Delta\Phi_{вільн}$, см ⁻¹ |
|--|---|---|------------------|---|--|
| | | нм | см ⁻¹ | | |
| [Nd(L ¹) ₂ (bpy) ₂]BPh ₄ | ² P _{1/2} | 431.1 | 23196 | -54 | -592 |
| | (² D, ² P) _{3/2} | 473.6 | 21115 | -185 | -585 -5646 |
| | ² G _{9/2} , ² K _{15/2} | 478.7 | 20890 | -410 | -603 -1153 |
| | ⁴ G _{9/2} | 514.5 | 19436 | -114 | -533 |
| | ⁴ G _{7/2} | 526.4 | 18997 | -163 | -543 |
| | ² K _{13/2} | 531.4 | 18818 | -200 | -1187 |
| | ² G _{7/2} | 573.5 | 17437 | -23 | -218 |
| | ⁴ G _{5/2} | 583.1 | 17150 | -150 | -557 |
| | ² H _{11/2} | 629.2 | 15893 | 23 | -268 |
| | ⁴ F _{9/2} | 683.1 | 14639 | -61 | -355 |
| | ⁴ S _{3/2} | 739 | 13532 | 32 | -260 |
| | ⁴ F _{7/2} | 751.4 | 13308 | -192 | -411 |
| | ⁴ F _{5/2} | 802.3 | 12464 | -16 | -284 |
| | ⁴ F _{3/2} | 876.4 | 11410 | -50 | -288 |
| [Nd(L ¹) ₃ bpy] | ² P _{1/2} | 430 | 23256 | 6 | -532 |
| | (² D, ² P) _{3/2} | 472.6 | 21160 | -140 | -540 -5601 |
| | ² G _{9/2} , ² K _{15/2} | 476.6 | 20982 | -318 | -511 -1061 |
| | ⁴ G _{9/2} | 513 | 19493 | -57 | -476 |
| | ⁴ G _{7/2} | 526.3 | 19001 | -159 | -539 |

| Комплекс | J-рівні | Смуга електронного переходу в комплексі Nd ³⁺ ($\nu_{КС}$) | | $\Delta\Phi_{аква}$, см ⁻¹ | $\Delta\Phi_{вільн}$, см ⁻¹ |
|--|---|---|------------------|---|--|
| | | нм | см ⁻¹ | | |
| | ² K _{13/2} | 531.3 | 18822 | -196 | -1183 |
| | ² G _{7/2} | 572.2 | 17476 | 16 | -179 |
| | ⁴ G _{5/2} | 581.7 | 17191 | -109 | -516 |
| | ² H _{11/2} | 628.2 | 15918 | 48 | -243 |
| | ⁴ F _{9/2} | 682.9 | 14643 | -57 | -351 |
| | ⁴ S _{3/2} | 736.9 | 13570 | 70 | -222 |
| | ⁴ F _{7/2} | 746.5 | 13396 | -104 | -323 |
| | ⁴ F _{5/2} | 802.9 | 12455 | -25 | -293 |
| | ⁴ F _{3/2} | 875 | 11429 | -31 | -269 |
| [Nd(L ²) ₂ (NO ₃)(bpy)] | ² P _{1/2} | 431 | 23202 | -48 | -586 |
| | (² D, ² P) _{3/2} | 473.9 | 21101 | -199 | -599 -5660 |
| | ² G _{9/2} , ² K _{15/2} | - | | | |
| | ⁴ G _{9/2} | 513.9 | 19459 | -91 | -510 |
| | ⁴ G _{7/2} | 526.9 | 18979 | -181 | -561 |
| | ² K _{13/2} | - | | | |
| | ² G _{7/2} | 573.3 | 17443 | -17 | -212 |
| | ⁴ G _{5/2} | 581.9 | 17185 | -115 | -522 |
| | ² H _{11/2} | 630.7 | 15855 | -15 | -306 |
| | ⁴ F _{9/2} | - | | | |
| | ⁴ S _{3/2} | 738.4 | 13543 | 43 | -249 |
| | ⁴ F _{7/2} | - | | | |

| Комплекс | J-рівні | Смуга електронного переходу в комплексі Nd ³⁺ ($\nu_{КС}$) | | $\Delta\Phi_{аква}$, см ⁻¹ | $\Delta\Phi_{ВІЛЬН}$, см ⁻¹ |
|--|---|---|------------------|---|--|
| | | нм | см ⁻¹ | | |
| | ⁴ F _{5/2} | 801.9 | 12470 | -10 | -278 |
| | ⁴ F _{3/2} | 875.5 | 11422 | -38 | -276 |
| [Nd(L ²) ₂ (bpy) ₂]BPh ₄ | ² P _{1/2} | 430.8 | 23213 | -37 | -575 |
| | (² D, ² P) _{3/2} | 473.6 | 21115 | -185 | -585 -5646 |
| | ² G _{9/2} , ² K _{15/2} | 477.1 | 20960 | -340 | -533 -1083 |
| | ⁴ G _{9/2} | 514 | 19455 | -95 | -514 |
| | ⁴ G _{7/2} | 526.9 | 18979 | -181 | -561 |
| | ² K _{13/2} | - | | | |
| | ² G _{7/2} | 573.3 | 17443 | -17 | -212 |
| | ⁴ G _{5/2} | 583.3 | 17144 | -156 | -563 |
| | ² H _{11/2} | - | | | |
| | ⁴ F _{9/2} | 683.2 | 14637 | -63 | -357 |
| | ⁴ S _{3/2} | 738.7 | 13537 | 37 | -255 |
| | ⁴ F _{7/2} | 748.2 | 13365 | -135 | -354 |
| | ⁴ F _{5/2} | 802.2 | 12466 | -14 | -282 |
| | ⁴ F _{3/2} | 876 | 11416 | -44 | -282 |
| [Nd(L ³) ₂ (bpy) ₂]BPh ₄ | ² P _{1/2} | 430 | 23256 | 6 | -532 |
| | (² D, ² P) _{3/2} | 473.2 | 21133 | -167 | -567 -5628 |

| Комплекс | J-рівні | Смуга електронного переходу в комплексі Nd ³⁺ ($\nu_{КС}$) | | $\Delta\Phi_{аква},$ см ⁻¹ | $\Delta\Phi_{вільн},$ см ⁻¹ |
|----------|---|---|------------------|--|---|
| | | нм | см ⁻¹ | | |
| | ² G _{9/2} , ² K _{15/2} | 476.4 | 20991 | -309 | -502 -1052 |
| | ⁴ G _{9/2} | 513 | 19493 | -57 | -476 |
| | ⁴ G _{7/2} | 526.9 | 18979 | -181 | -561 |
| | ² K _{13/2} | - | | | |
| | ² G _{7/2} | 571.7 | 17492 | 32 | -163 |
| | ⁴ G _{5/2} | 581.3 | 17203 | -97 | -504 |
| | ² H _{11/2} | 628.1 | 15921 | 51 | -240 |
| | ⁴ F _{9/2} | 682.1 | 14661 | -39 | -333 |
| | ⁴ S _{3/2} | 736.3 | 13581 | 81 | -211 |
| | ⁴ F _{7/2} | 752.6 | 13287 | -213 | -432 |
| | ⁴ F _{5/2} | 802.4 | 12463 | -17 | -285 |
| | ⁴ F _{3/2} | 874.3 | 11438 | -22 | -260 |

Додаток 8. Співставлення форми координаційних поліедрів центральних йонів синтезованих комплексів європію з деякими їх люмінесцентними характеристиками.

| Комплекс | Поліедр за програмою Share 2.1 (в дужках – індекс збіжності) | $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$ | Симетрія за кількістю компонент смуг у спектрах люмінесценції | τ_{obs} , мс (300 К) |
|---------------------------|--|---|---|---------------------------|
| $NMe_4[Eu(L^1)_4]$ | Трикутний додекаедр D_{2d} (0.309) | 2.7 | D_{2d} | 2.65 |
| $NEt_4[Eu(L^1)_4]$ | Трикутний додекаедр D_{2d} (0.39) | 2.6 | D_2 | 2.78 |
| $PPh_4[Eu(L^1)_4]$ | Трикутний додекаедр D_{2d} (0.12)* | 7.5 | S_4 | 1.45 |
| $[Eu(L^1)_2(bpy)_2]BPh_4$ | Квадратна антипризма D_{4d} (0.742) | 3.5 | C_{3v} | 1.76 |
| $[Eu(L^1)_3bpy]$ | Трикутний додекаедр (D_{2d}) (0.046) | - | C_{2v} | 1.7 |
| $[Eu(L^2)_2(bpy)_2]BPh_4$ | Квадратна антипризма D_{4d} (0.798) | 4.9 | D_{4d} | 1.59 |
| $[Eu(L^2)_2(NO_3)(bpy)]$ | Проміжний між квадратною | 6.5 | C_s, C_2, C_1 | 1.74 |

| Комплекс | Поліедр за програмою Share 2.1 (в дужках – індекс збіжності) | $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$ | Симетрія за кількістю компонент смуг у спектрах люмінесценції | τ_{obs} , мс (300 К) |
|---------------------------|---|---|---|---------------------------|
| | антипризмою D_{4d} (2.061), трикутним додекаедром (D_{2d}) (2.536) та двошапковою тригональною призмою (C_{2v}) (2.476) | | | |
| $[Eu(L^2)_3bpy]$ | Трикутний додекаедр D_{2d} (0.663-0.902) | 5.7 | C_{3v} | 1.88 |
| $[Eu(L^3)_2(bpy)_2]BPh_4$ | Проміжний між квадратною антипризмою D_{4d} (1.298) та трикутним додекаедром D_{2d} (1.297) | 4.3 | C_{2v} | 1.58 |

* поліедр ізоструктурного КС гадолінію.

Додаток 9. Дані термогравіметричних досліджень

| Комплекс | Температурний інтервал втрат маси, °C | Втрата маси, % | Екстремуми на кривій ДТА, °C | Загальна втрата маси при нагріванні до 600 °C, % |
|--|---------------------------------------|----------------|-----------------------------------|--|
| $\text{NMe}_4[\text{Nd}(\text{L}^1)_4]$ | 150-600 | 58 | +(204). -(513) | 61 |
| $\text{NEt}_4[\text{La}(\text{L}^1)_4]$ | 150-470 | 64 | -(154). +(184). +(297). +(470) | 67 |
| $\text{NEt}_4[\text{Nd}(\text{L}^1)_4]$ | 153-475 | 63 | -(157). +(185). +(295). +(460) | 66 |
| $\text{NEt}_4[\text{Eu}(\text{L}^1)_4]$ | 160-475 | 59 | -(159). +(189). +(308). +(462) | 60 |
| $\text{NEt}_4[\text{Dy}(\text{L}^1)_4]$ | 156-455 | 59 | -(155). +(184). +(307). +(447) | 61 |
| $[\text{Tb}(\text{L}^1)_3\text{bpy}]$ | 210-420 | 46 | - | 49* |
| $[\text{Dy}(\text{L}^1)_3\text{bpy}]$ | 195-385 | 51 | - | 57* |
| $[\text{Tb}(\text{L}^1)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ | 140-310 | 57 | -(157). +(188) | 67 |
| $[\text{Eu}(\text{L}^2)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ | 160-300 | 52 | -(150). +(203). +(228). -(248) | 66 |
| $[\text{Tb}(\text{L}^2)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ | 135-310 | 48 | -(154). +(182). +(238). -(268) | 53 |
| $[\text{Gd}(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)(\text{bpy})]$ | 150-390 | 53 | - | 58* |
| $[\text{La}(\text{L}^2)_3\text{bpy}]$ | 165-290 | 56 | -(96). +(221). - (281) | 67 |
| $[\text{Gd}(\text{L}^2)_3\text{bpy}]$ | 195-380 | 46 | -(104). +(224) | 51** |
| $[\text{La}(\text{L}^2)(\text{NO}_3)_2(\text{bpy})_2]$ | 175-585 | 67 | +(218). +(565) | 70 |
| $[\text{Tb}(\text{L}^3)_2(\text{bpy})_2]\text{BPh}_4$ | 220-300 | 52 | -(197). +(238) | 61 |

* – до 550 °С, ** – до 500 °С.

«+» – екзоефект, «-» – ендоефект

Додаток 10. Список опублікованих праць за темою дисертації

1. Struhatska, M. B., Kariaka, N. S., Amirkhanov, V. M., Dyakonenko, V. V., & Seredyuk, M. (2021). Crystal structure and Hirshfeld surface analysis of the anionic tetrakis-complex of lanthanum(III) NMe_4LaL_4 with the CAPH-ligand dimethyl (2,2,2-trichloroacetyl)phosphoramidate. *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*, 77, 1307–1310. <https://doi.org/10.1107/S2056989021011750> (Особистий внесок здобувача: огляд літератури, синтез, вирощування монокристалів, участь у обробці результатів, написанні статті).
2. Struhatska, M., Olyshevets, I., Kariaka, N., Dyakonenko, V., Konovalova, I., Shishkina, S., Smola, S., Rusakova, N., Ovchynnikov, V., Sliva, T. Y., & Amirkhanov, V. M. (2022). Structure and spectral properties of cationic lanthanide(III) complexes with carbacylamidophosphate (CAPH) ligand and tetraphenylborate-ion as counterion. *Inorganica Chimica Acta*, 535, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2022.120844> (Особистий внесок здобувача: огляд літератури, синтез, вирощування монокристалів, участь у обробці результатів, написанні статті).
3. Struhatska, M. B., Kariaka, N. S., Dyakonenko, V. V., Shishkina, S. V., Smola, S. S., Rusakova, N. V., Ovchynnikov, V. A., Sliva, T. Y., & Amirkhanov, V. M. (2024). Structural and photoluminescence properties of lanthanide(III) complexes with carbacylamidophosphate ligand and α,α' -bipyridine. *Inorganica Chimica Acta*, 563, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2023.121909> (Особистий внесок здобувача: огляд літератури, синтез, вирощування монокристалів, участь у обробці результатів, написанні статті).

4. Struhatska, M. B., Ovchynnikov, V. A., Kariaka, N. S., Gawryszewska, P., & Amirkhanov, V. M. (2024). Crystal structure of tetraphenyl phosphate tetrakis [dimethyl (2,2,2-trichloroacetyl)phosphoramidato]lutetium(III), PPh₄[LuL₄]. *Acta Crystallographica Section E*, 80(4), 370–374. <https://doi.org/10.1107/S205698902400210X> (Особистий внесок здобувача: огляд літератури, синтез, вирощування монокристалів, участь у обробці результатів, написанні статті).
5. Struhatska, M. B., Kariaka, N. S., Dyakonenko, V. V., Shishkina, S. V., Smola, S. S., Rusakova, N. V., ... & Amirkhanov, V. M. (2024). Structure, Thermal Properties and Photoluminescence of Terbium and Dysprosium Mixed-Ligand Complexes with Dimethyl-N-Trichloroacetylamidophosphate and 2, 2'-Bipyridine. *ChemistrySelect*, 9(15), e202305229. <https://doi.org/10.1002/slct.202305229> (Особистий внесок здобувача: огляд літератури, синтез, вирощування монокристалів, участь у обробці результатів, написанні статті).
6. Struhatska, M. B., Kariaka, N. S., Dyakonenko, V. V., Shishkina, S. V., Smola, S. S., Rusakova, N. V., Gawryszewska, P., Malta, O. L., Carneiro Neto, A. N., Trush, V. O., & Amirkhanov, V. M. (2024). The influence of different cations on the structure and spectral properties of Ln³⁺ tetrakis-complexes with CPh-type ligand dimethyl-N-trichloroacetylamidophosphate. *New Journal of Chemistry*, 48, 11886–11898. <https://doi.org/10.1039/d4nj01700e> (Особистий внесок здобувача: огляд літератури, синтез, вирощування монокристалів, участь у обробці результатів, написанні статті).
7. Стругацька, М. Б., Каряка, Н. С., Дьяконенко, В. В., Шишкіна, С. В., Лазаренко, М. М., Штеменко, О. В., Амірханов, В. М. (2024). Структурні, спектральні та термографічні дослідження комплексів Лантану з N,N'-тетраетил-N''-(трихлорацетил)фосфотриамідом, 2,2'-біпіридиллом та нітрат аніоном. *Питання хімії та хімічної технології*, (3), 179–186. 10.32434/0321-4095-2024-154-3-179-186

- (Особистий внесок здобувача: огляд літератури, синтез, вирощування монокристалів, участь у обробці результатів, написанні статті).
8. Стругацька, М.Б., Олишевець, І.П., Амірханов, В.М. Синтез та спектральні властивості різнолігандних катіонних комплексів лантаноїдів із диметил(фенілсульфоніл)амідофосфатом. Тези доповідей: XXII Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії», Київ, 19-21 травня 2021 р., с. 80 (заочна форма участі).
 9. Стругацька, М.Б., Каряка, Н.С., Амірханов, В.М. Люмінесцентні властивості аніонного тетракіс-комплексу європію із КАФ-лігандом і тетраетиламоній-катіоном. Матеріали ІХ Всеукраїнської науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Об'єднані наукою: перспективи міждисциплінарних досліджень», Київ, 2022, 162 (заочна форма участі).
 10. Стругацька, М.Б., Каряка, Н.С., Шишкіна, С.В., Смола, С.С., Труш, В.О., Амірханов, В.М. Люмінесцентні тетракіс-комплекси європію і тербію з КАФ-лігандом і тетраметиламоній-катіоном. Тези доповідей XXIV Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії», Київ, 17-19 травня 2023 р., 70–71 (очна форма участі).
 11. Стругацька, М.Б., Каряка, Н.С., Дьяконенко, В.В., Шишкіна, С.В., Смола, С.С., Русакова, Н.В., Овчинніков, В.А., Слива, Т.Ю., Амірханов, В.М. Структурні та фотолюмінесцентні властивості комплексів лантаноїдів (III) з карбациламідофосфатом та α, α' -біпіридином. Modern problems of science, education and society. Proceedings of the 9th International scientific and practical conference. SPC “Sci-conf.com.ua”. Kyiv, Ukraine. 2023. Pp. 254-259. URL: <https://sci-conf.com.ua/ix-mizhnarodna-naukovo-praktichna-konferentsiya-modern-problems-of-science-education-and-society-6-8-11-2023-kiyiv-ukrayina-arhiv/> (заочна форма участі).

12. Стругацька, М.Б., Каряка, Н.С., Дьяконенко, В.В., Шишкіна, С.В., Смола, С.С., Гавришевська, П., Амірханов, В.М. Катіонні комплекси РЗЕ із карбациламідодифосфатними і сульфоніламідодифосфатним лігандами та α, α' -біпіридиллом. VIII Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи», збірник матеріалів конференції, Житомир, 1 травня 2024 р., 302 (заочна форма участі).
13. Struhatska, M. B., Kariaka, N. S., Dyakonenko, V. V., Shishkina, S. V., Trush, V. O., Porębski, P., Gawryszewska, P., & Amirkhanov, V. M. (2024). Luminescence and structure of dysprosium tetrakis complexes with carbacylamidophosphate ligand. Матеріали XI Всеукраїнської науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Об'єднані наукою: перспективи міждисциплінарних досліджень», Київ, 21-22 листопада 2024, 268–270 (заочна форма участі).