

Київський національний університет ім.Тараса Шевченка

Хімічний факультет

Кафедра хімії високомолекулярних сполук



Кваліфікаційна робота

Корній Ілони Євгенівни

**КОМПЛЕКСИ РІДКОЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ
НА ОСНОВІ β - ДИКЕТОНІВ**

на здобуття освітнього ступеня «магістр»

спеціальність 102 «Хімія»

спеціалізація «Хімія високомолекулярних сполук»

галузь знань 10 «Природничі науки»

Науковий керівник:

д.х.н., проф. Савченко І.О.

Допустити до захисту:

завідувач кафедри, д.х.н., професор

І.О Савченко

“ ____ ” _____ 2020 р.

Київ-2020

АНОТАЦІЯ

Корній І.Є. Полімерні комплекси рідкоземельних металів на основі β -дикетонів – Магістерська робота на здобуття освітнього ступеня магістра за спеціальністю 102 «Хімія» (спеціалізація «Хімія високомолекулярних сполук») – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, м.Київ, 2020.

Дипломна робота викладена на 63 сторінки, вона містить 26 ілюстрацій, 7 таблиць, 98 літературних посилань.

Магістерська робота присвячена синтезу та дослідженню властивостей монометальних, змішанолігандних та гетерометалічних комплексів рідкоземельних металів на основі β -дикетонів (2-метил-5-дифеніл-пентен-1-3,5-діонута 2,6-диметил-гептен-1-3,5-діону) та металополімерів і кополімерів на їх основі.

В роботі синтезовано 54 полімерні координаційні сполуки $4f$ - металів.

З використанням фізико-хімічних методів аналізу встановлено склад та будову отриманих сполук. Показано, що у всіх синтезованих сполуках лантаноїди координують β -дикетонатні ліганди бідентантно-циклічно.

Досліджено спектрально-люмінесцентні властивості комплексів, визначено енергії синглетних та триплетних рівнів, доведено, що енергія лігандів є досить високою для можливого переходу енергії з триплетного рівня ліганда на резонансний рівень металу.

Отримані результати свідчать про можливість застосування досліджених β -дикетонатних комплексних сполук, які випромінюють вУФ-, видимому та ІЧ-спектральному діапазоні, та металополімерів на їх основі як прекурсорів для електролюмінесцентних пристроїв.

Ключові слова: β -дикетонатні ліганди, рідкоземельні метали, монометальні, гетерометалічні, змішанолігандні, кополімери, металополімери, електролюмінесцентні пристрої.

SUMMARY

Korniy I.E. Polymeric Complexes of Rare Earth Metals Based on β -Diketones—Master's degree work is on the receipt of education master's degree in Specialty 102 "Chemistry"—Kyiv National Taras Shevchenko University, Kyiv, 2020.

The master's work is spread over 63 pages, it contains 26 illustrations, 7 tables, 98 literary references.

The master's work is devoted to the synthesis and investigation of the properties of monometallic, mixed-ligand and heterometallic rare-earth metal complexes based on β -diketones (2-methyl-5-diphenyl-pentene-1-3,5-dione and 2,6-dimethyl-heptene-1-3,5-dione) and metal-based polymers and copolymers based thereon.

54 polymeric coordinate compounds of *4f*-metals were synthesized in the work.

The composition and structure of the obtained compounds were determined using physicochemical methods of analysis. It has been shown that in all synthesized compounds, lanthanides coordinate β -diketonate ligands bidentally-cyclic.

The spectral luminescent properties of the complexes were investigated, the energies of singlet and triplet levels were determined, it was proved that the energy of the ligands is high enough for the possible transition of energy from the triplet level of the ligand to the resonant metal level.

The obtained results indicate the possibility of using the investigated β -diketonate complex compounds that emit in the UV, visible and IR spectral ranges, and metalpolymers based on them as precursors for electroluminescent devices.

Keywords: β -diketonate ligands, rare earth metals, monometallic, heterometallic, mixed ligand, copolymers, metalpolymers, electroluminescent devices

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ	5
ВСТУП	6
ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	7
1 ПОЛІМЕРНІ КОМПЛЕКСИ РІДКОЗЕМЕЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ НА ОСНОВІ β -ДИКЕТОНІВ.....	7
1.1 Комплекси рідкоземельних металів з полімерними лігандами	7
1.2 Загальна характеристика β -дикетонатних сполук	9
1.2.1 Фізико-хімічні характеристики β -дикетонів.....	9
1.2.2 Кето-енольна таутометрія β -дикетонів	10
1.3 Методи синтезу координаційних сполук на основі β -дикетонів	12
1.4 Високомолекулярні комплекси β -дикетонів	14
1.5 Змішанолігандні комплекси лантанідів на основі β -дикетонів	16
1.6 Гетерометалічні комплекси з β -дикетонатними лігандами	17
1.7 Кополімеризація β -дикетонатних комплексів лантанідів	18
1.8 Люмінесцентні властивості комплексів рідкоземельних елементів	20
1.9 Гасіння люмінесценції	23
1.10 Використання координаційних сполук РЗЕ.....	24
1.11 Будова та принцип роботи органічних світлодіодів	26
ОБГОВОРЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДАНИХ	30
ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	45
1 ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ МЕТАЛОКОМПЛЕКСІВ β -ДИКЕТОНІВ	45
1.1 Полімеризація металокомплексів 2-метил-5-дифеніл-пентен-1-3,5- діону та 2,6-диметил-гептен-1-3,5-діону.	45
1.2 Кополімеризація металокомплексів 2-метил-5-дифеніл-пентен-1-3,5- діону з стиролом та метилметакрилатом	45
2 МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ МОНОМЕРНИХ ТА ПОЛІМЕРНИХ КОМПЛЕКСІВ	50
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	52

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ ТА ПОЗНАЧЕНЬ

Mbphhd	2-метил-5-дифеніл-пентен-1-3,5-діон
dmhpd	2,6-диметил-гептен-1-3,5-діон
ДИНІЗ,	
АІБН	2,2'-азо-біс(ізобутиронітрил)
ДМФА	Диметилформахід
OLED	Органічні світловипромінюючі діоди
РЗЕ	Рідкоземельні елементи
ГМК	Гетерометалічні комплекси
ІЧ	Інфрачервоний
ЯМР	Ядерний магнітний резонанс
ІТО	Шар оксиду індію-олова
НТЛ	Дірково-провідний шар
ЕМЛ	Емісійний шар органілантаноїда
НВЛ	Дірково-блокуючий шар
Dipy	Дипіридил
Phen	Фенантролін
PBD	1- (3,4-диметоксифеніл) -3- [3- (1Н-імідазол-1-іл) пропіл] тіосечовина
PPV	Поліфеніленвінілен
dbm	Дибензоїлметан
tta	Теноїлтрифторацетон
bath	Батофенантролін
hfnh	4,4,5,5,6,6,6-гептафлуоро-1-(2-нафтил) гексан-1,3-діон
dppz	Дипірідо[3,2-а:2,3-с]феназін
pybm	2-(2-піридил)бензоімідазол
mdfp	5-метил-1,3-ди-(2-фурил)-1,3-пропандіон
dfp	1,3-ди-(2-фурил)-1,3-пропандіол

ВСТУП

В останні роки все більшу увагу дослідників привертають до себе координаційні сполуки лантаноїдів з органічними лігандами на основі полімерних матриць. Підвищений інтерес до вивчення металополімерних комплексів обумовлений унікальністю їх спектроскопічних та люмінесцентних властивостей. З кожним днем вони знаходять все більше і ширше використання в багатьох галузях науки та техніки, як функціональні матеріали з заданими властивостями.

Високотехнологічні галузі промисловості потребують нагальної розробки полімерів, які можуть бути одночасно наділені, наприклад, нелінійними оптичними властивостями, високою провідністю, термічною та механічною стійкістю. Тому актуальним завданням для сучасних науковців є пошук і дослідження ще більшої кількості методів їх направленої синтезу.

Полімери вважаються дуже перспективними матрицями для координаційних сполук лантаноїдів, включаючи β -дикетонатні комплекси. Впровадженням їх в полімери можна отримувати різноманітні оптичні матеріали, надаючи їм бажану форму і розмір. Лантаноїдовмісні полімерні матеріали дозволяють об'єднати унікальні властивості лантаноїдів (наприклад, люмінесценцію) з технологічністю (пластичність і оптична прозорість) і дешевою полімерів.

Одним із найбільш перспективних класів сполук для синтезу металополімерів вважають β -дикетонати, оскільки вони утворюють термодинамічно стійкі комплекси з більшістю металів періодичної системи. Завдяки використанню β -дикетонатів при синтезі металокомплексів можна досягнути рівномірного розподілу центрів люмінесценції та однорідності хімічного складу в усій полімерній матриці.

Метою даної роботи є синтез та дослідження спектрально-люмінесцентних властивостей нових полімерних комплексів на основі рідкоземельних металів з β -дикетонами.

ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1 ПОЛІМЕРНІ КОМПЛЕКСИ РІДКОЗЕМЕЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ НА ОСНОВІ β -ДИКЕТОНІВ

1.1 Комплекси рідкоземельних металів з полімерними лігандами

На сучасному етапі розвитку науки і технологій особливе місце займають комплексні сполуки рідкоземельних металів з полімерними лігандами, такий підвищений інтерес обумовлений їх практичною цінністю та широким спектром фізико-хімічних властивостей: електропровідністю, високою каталітичною та біологічною активністю, незвичними магнітними властивостями.

Унікальність таких властивостей пояснюється специфікою електронної будови іонів лантаноїдів, вони здатні випромінювати світло в різних діапазонах довжин хвиль, при цьому зберігати високу чистоту і максимальну відтвореність кольору, що зумовлює широкі можливості застосування емісії рідкоземельних металів в різних областях науки та техніки [1,2]. Пряме збудження люмінесценції іонів лантаноїдів є продуктивним, оскільки має низькі коефіцієнти екстинції $f-f$ переходів (нижче $10 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Тому для сенсibilізації люмінесценції лантаноїдів переважно використовують органічні ліганди, які здатні ефективно поглинати збуджуюче випромінювання та передавати його на іон лантаноїду – такий процес називають «ефект антени» [3]. Для продуктивної сенсibilізації люмінесценції лантаноїдів, крім високого коефіцієнту екстинції, потрібно, щоб енергія найменшого триплетного рівня лігандів була вищою за випромінюючий рівень лантаноїду. Крім того, кількість груп, що характеризуються високочастотними коливаннями мають бути мінімізованими. Саме такі умови задовільняють комплексні сполуки на основі β -дикетонатів.

Оскільки використання низькомолекулярних комплексів не є практичним, через їх низькі технологічні характеристики, що обумовлені їх агрегацією чи кристалізацією, актуальним завданням є розробка та пошук методів направлено

синтезу метало- та кополімерів, що дозволить одержувати термічно та механічно стійкі комплексні сполуки.

Існують такі способи синтезу полімерних комплексів на основі іонів рідкоземельних металів:

- диспергування лантаноїдовмісної сполуки в полімерній матриці;
- взаємодія макромолекулярного ліганду з іоном лантаноїду;
- полімеризація або кополімеризація лантаноїдовмісних мономерів [4,5].

Більшість фізико-хімічних властивостей матеріалів істотно залежать як від однорідності їх хімічного складу, так і від фазової структури [6,7]. Тому для одержання полімерних металокомплексів з прогнозованими властивостями найчастіше використовують останній спосіб.

Шляхом полімеризації чи кополімеризації мономерів, що містять іони рідкоземельних металів, можна досягнути не тільки однорідності за хімічним складом, а й механічної і термічної стійкості та значно збільшити кількість випромінюючих центрів, що призведе до зростання ефективності люмінесценції.

Використання полімерних комплексів, як емісійних матеріалів, які наділені власною електронною провідністю, дає змогу зменшити число шарів при формуванні світловипромінюючих діодів, уникнути кристалізації та порушення агрегативної стійкості плівок, що відкриває можливості для створення ультратонких гетеропланарних структур.

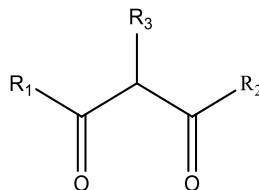
Значний прорив у сфері застосування комплексних сполук лантаноїдів став можливим завдяки розробці значної кількості методів розділення РЗЕ і виділення їх в індивідуально чистому вигляді [8,9], а також завдяки розвитку синтетичної хімії координаційних сполук лантаноїдів. Однак дослідження і перспективи у цій сфері з кожним днем зростають. Головним чином, це пов'язано з безперервним розширенням набору лігандних систем [10] та поступовим переходом від водних і водно-органічних середовищ до використання широкого вибору розчинників і методів класичного органічного синтезу, що є характерним для хімії комплексних сполук взагалі.

1.2 Загальна характеристика β -дикетонатних сполук

1.2.1 Фізико-хімічні характеристики β -дикетонів

β -дикетони вважаються одним з найбільш вивчених класів органічних дикарбонільних сполук. Велика зацікавленість дослідників до них пояснюється їх здатністю утворювати стійкі координаційні сполуки з металами. Проте, в залежності від природи іонів металів і будови самого ліганда, фізичні та хімічні властивості утворених комплексних сполук можуть суттєво відрізнятися.

β -дикетони – це особливий клас органічних сполук, загальної формули $R_1-C(O)-CHR_3-C(O)R_2$, що містять у своєму складі дві карбонільні групи, які знаходяться у β -положенні відносно одна до одної.



Найпростішим представником β -дикетонів є 2,4 - пентандіон, традиційна назва - ацетилацетон. Він являє собою безбарвну легколетючу рідину з температурою кипіння 135-137 °С. В водних розчинах проявляє властивості слабкої одноосновної кислоти. Ацетилацетон з іонами металів утворює хелатні цикли, що обумовлено його будовою.

Наступним представником є теноїлтрифторацетон або 4,4,4-трифтор-1-(тіофен-2-іл) бутан-1,3-діон представляє собою світло-жовті кристали, які є розчинними у воді та органічних розчинниках.

Переважаючим ступенем окиснення РЗЕ є +3, але в координаційних сполуках з різними лігандами вони здатні проявляти інші ступені окиснення. Так празеодим, тербій і церій можуть утворювати сполуки, в яких вони мають ступінь окиснення +4, а європій, ітербій та самарій проявляють ступінь окиснення +2. По своїй поведінці в реакціях комплексоутворення з різними лігандами РЗЕ подібні

поведінці алюмінія і заліза, які мають ступені окиснення +3, саме це пояснює велику спорідненість РЗЕ до кисне- та азотвмісних лігандів.

Висока спорідненість до кисневмісних сполук обумовила використання β -дикетонів як лігандів для отримання комплексів лантаноїдів, які наділені інтенсивною люмінесценцією [11].

Незважаючи на те, що представники класу β -дикетонів вивчаються та досліджуються досить давно, інтерес до них з кожним роком збільшується, в першу чергу, завдяки перспективності їх застосування як аналітичних реагентів, екстрагентів металів, люмінісцентних зондів та прекурсорів для органічних світлодіодів (OLED) [12,13].

1.2.2 Кето-енольна таутометрія β -дикетонів

Для β -дикетонів характерне існування двох таутомерних форм- кетонної та енольної.

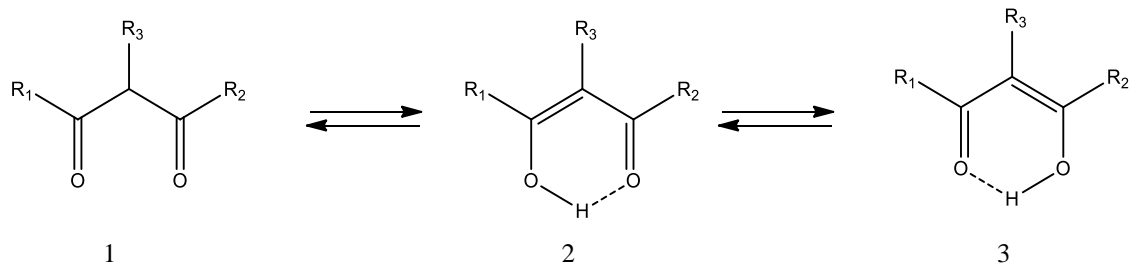
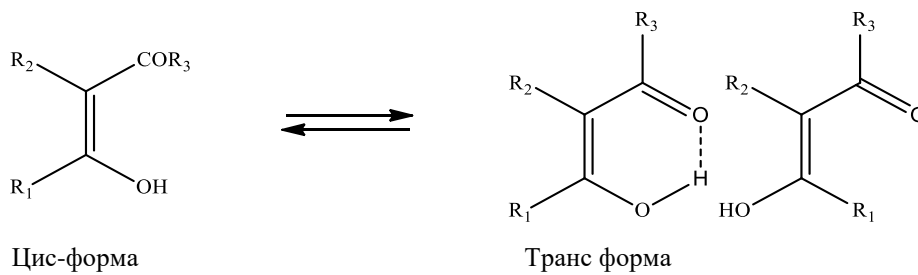


Рисунок 1.1 – Таутомерні форми β -дикетонів: 1 – кетонна, 2, 3 – енольна.

Основною особливістю всіх β -дикетонів є підвищена рухливість атому гідрогену при метиленовому атомі карбону, що обумовлює високу ступінь їх енолізації, від 80 до 100 % β -дикетона припадає на енольну форму [14]. Еноли β -дикетонів можуть існувати в *цис*- та *транс*-формах [15-17]. *Цис*-форма може стабілізуватися за рахунок утворення міцних внутрішньомолекулярних водневих зв'язків, а *транс*-форми подібна стабілізація не відбувається:



Рівновага між двома таутомерними формами залежить від декількох факторів, таких як: замісників у α - та γ -положенні, розчинника, рН середовища, концентрації β -дикетона [18]. Наприклад, у лужному середовищі відбувається відщеплення протона, тобто β -дикетони набувають кислотних властивостей, і рівновага зсувається в бік енольної форми. При значному збільшенні кількості електронегативних груп у молекулі відбувається поляризація карбонільної групи і зростає ступінь енолізації.

Якщо здійснювати перехід від дикетонів до кетоестерів, відсоток енолу зменшується, це відбувається внаслідок збільшення електронної густини на атомі карбону карбонільної групи, що призводить до зменшення константи іонізації дикарбонільних форм [19]. При збільшенні розміру замісників частка енольної форми також зростає, що пояснюється нестабільністю дикето-форми через стеричні ускладнення.

На рахунок впливу розчинників, доцільно зауважити, що у малополярних розчинниках частка енольної форми збільшується, а у випадку полярних розчинників навпаки зменшується.

Значний вплив на кето-енольну рівновагу чинить природа замісників. У випадку алкільних замісників відсоток енольної форми зменшується, а от електронегативні замісники різко збільшують [20].

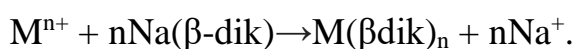
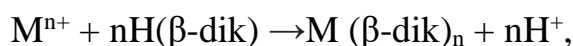
На даний час відомо достатньо багато β -дикетонів, особливе місце серед них займають ненасичені, оскільки їх можуть використовувати як мономери для синтезу металовмісних полімерів, які викликають великий інтерес як багатофункціональні матеріали з цінними властивостями. Також, можливе їх застосування як вихідних матеріалів для отримання полімер-імобілізованих наночастинок перехідних металів [21,22]. В даному випадку вибір ненасичених

1,3- β -дикетонів пояснюється необхідністю отримання термодинамічно стійких мономерних комплексів з рівномірним розподілом металу в макромолекулі після проведення полімеризації [23,24].

1.3 Методи синтезу координаційних сполук на основі β -дикетонів

Координаційні сполуки на основі β -дикетонів можуть бути одержані як традиційними методами, тобто взаємодією різних сполук металів-комплексоутворювачів, переважно солей, з β -дикетонатними лігандами, так і специфічними реакціями (гомофазний та електрохімічний синтез) [25].

Досить розповсюдженим методом одержання вважають взаємодію солей металів з β -дикетонами у водних чи водно-спиртових розчинах при контрольованому значенні рН:



Різновидом такого методу слід вважати екстракційний синтез, його суть полягає в одержанні β -дикетонатів металів, застосовуючи процес переміщення розчиненої речовини з води в органічний розчинник, який не змішується з водою. Якщо використовувати органічні розчинники, то можна одержувати β -дикетонати не тільки з солей, але й з багатьох інших сполук металів, таких як гідроксиди [26].

Досить простим у виконанні вважають гомофазний синтез в водних розчинах, його перевагою серед інших є отримання досить високих виходів кінцевих продуктів реакції (60-90%). Даний метод дозволяє синтезувати велику кількість β -дикетонатних комплексів металів, за виключенням групи таких, що легко гідролізуються або окислюються у водних розчинах.

Наступним методом синтезу є електрохімічний синтез, який є одним з найкращих методів синтезу нових речовин і покращення методики синтезу вже відомих сполук.

Стрімкий розвиток електрохімічного синтезу органічних сполук припадає на початок двадцятого століття. Із-за цього електрохімічний синтез неорганічних сполук був значно менше поширеним, а електрохімічний синтез складних координаційних сполук зовсім не розвивався [27].

Електрохімічний синтез відбувається в одну стадію, його суть полягає в розчиненні або окисненні анодів з металу в органічних або водно-органічних розчинниках, що містять β -дикетонатні сполуки. Найважливішими перевагами електросинтезу координаційних сполук в порівнянні з традиційними методами синтезу є можливість регулювання процесу, отримання важкодоступних сполук і проведення процесу в м'яких умовах з високим виходом продукту реакції [28].

Слід зазначити, що електрохімічний синтез дозволяє отримувати безводні і змішані комплексні сполуки. Недоліки цього метода включають обмеження на застосовуваний фоновий електроліт і розчинник. Для підвищення електропровідності систем, як фоновий електроліт зазвичай використовують перхлорати або тетрафторборати. Що стосується розчинників, то найчастіше вибір обмежується такими сполуками, як вода, ацетонітрил, диметилсульфоксид (ДМСО) або диметилформамід (ДМФА). Слід зазначити, що вибір цих сполук обумовлений наявністю обмежень при використанні в електросинтезі. При виборі розчинника і фонового електроліту необхідно враховувати такі фактори, як електрохімічна інертність при заданій потенційній величині, хімічна інертність до вихідних, проміжних і кінцевих продуктів реакції.

1.4 Високомолекулярні комплекси β -дикетонів

Високомолекулярні комплекси β -дикетонів є досить цікавими сполуками з точки зору сучасної неорганічної та координаційної хімії. Дослідження в цьому напрямку є досить актуальними, вони дають змогу вивчати структуру неорганічних сполук, що є потенційно полімерними, досліджувати фізико-хімічні властивості, вивчати методи синтезу полімерів на основі металохелатних

мономерів та виявляти можливі сфери практичного використання таких сполук, як прекурсорів з унікальними властивостями. Одним з найбільш популярних методів одержання високомолекулярних комплексів β -дикетонів є радикальна полімеризація.

Радикальна полімеризація завжди відбувається за ланцюговим механізмом, при якій носіями кінетичних ланцюгів у елементарних стадіях є радикали. Основними стадіями радикальної полімеризації є: ініціювання, ріст ланцюга, обрив ланцюга та передача ланцюга. Головною задачею ініціювання є утворення в реакційному середовищі вільних радикалів, які в свою чергу сприяють утворенню ланцюгів. Для реалізації цього процесу використовують ініціатори – переважно нестійкі речовини, які здатні до гомолітичного термічного чи фотолітичного розкладу, у середовищі мономеру. Згодом радикал, що утворився внаслідок розкладу молекули ініціатора, прямує до подвійного зв'язку приєднується до нього в результаті чого починається реакція. Доречно зауважити, що енергія активації росту ланцюга та константа швидкості перш за все залежать від природи мономеру.

Точний квантово-хімічний розрахунок енергії активації приєднання радикалів до подвійних зв'язків мономерів в переважній більшості випадків є досить трудомістким. Однак використання напівемпіричного правила Еванса-Полянї-Семенова, згідно якого енергія активації приєднання мономеру до радикалу тим нижча, тобто мономер більш активний, чим вища енергія спряження в радикалі, який утворюється в результаті приєднання цього мономеру до вихідного радикалу, і навпаки, дозволяє в багатьох випадках оцінити енергію активації і прогнозувати її зміни в ряді однотипних мономерів. Таким чином, реакційна здатність в ряді мономерів і відповідних радикалів змінюється антибатно [29]. При зростанні реакційної здатності мономеру збільшується енергія активації росту ланцюга, тобто швидкість радикальної полімеризації знижується. В даному короткому розгляді не враховані полярні та просторові ефекти, які в деяких випадках суттєво впливають на енергію активації радикальних процесів. Теорія, яка розглядає реакційну здатність мономерів і

радикалів тільки з урахуванням енергії сполучення і не враховує такі ефекти, називається теорією ідеальної радикальної реакційної здатності.

Обрив ланцюга призводить до зникнення в системі активних радикалів або заміни їх малоактивними радикалами, які нездатні приєднувати молекули мономера. Він відбувається при взаємодії двох радикалів в результаті їх рекомбінації або диспропорціонування. Також, обрив ланцюга може відбутися при будь-якій довжині макрорадикалу з утворенням макромолекул різної довжини.

Існують деякі вимоги, яким повинні відповідати комплекси металів, які і є мономерами, вони повинні бути термодинамічно стійкими та добре розчинятися в органічних розчинниках, які зазвичай використовують при полімеризації. Розчинники, які не взаємодіють з молекулами мономера, ніяк не впливають на швидкість полімеризації. Досить важким процесом є одержання макромолекулярних сполук з алільних мономерів, труднощі пов'язані з деградаційною передачею ланцюга на мономер, в результаті якої відбувається відрив атома алільної групи мономеру радикалами і утворюється малореакційноздатний стабільний алільний радикал передачі ланцюга, що спричиняє зменшення швидкості полімеризації та отримання тільки олігомерних продуктів. У роботі [30] були проведені дослідження, які показали, що у комплексоутворюючих середовищах можна суттєво збільшити швидкість полімеризації мономерів алільного ряду.

При виборі розчинника потрібно надавати перевагу тому, який може цілеспрямовано впливати на швидкість процесу полімеризації. В переважній більшості ініціатори, які використовують при радикальній полімеризації, не відрізняються своєю дією стосовно різних мономерів, тому найчастіше вибирають ініціатор, який є розчинним в мономері або розчиннику.

У роботах [31,32] описано дослідження хелатних комплексів β -дикетонів з $4f$ -металами, в яких іони лантаноїдів зв'язані з макролігандами за допомогою карбоксильних груп.

1.53 змішанолігандні комплекси лантаноїдів на основі β -дикетонів

З великою кількістю праць та досліджень, проведених науковцями у координаційній хімії, з'явився інтерес і до змішанолігандних комплексів β -дикетонів. Можливість цілеспрямованого введення в координаційну сферу комплексу додаткової нейтральної молекули, сприяє ще більшому розширенню набору фізико-хімічних властивостей. Більшість процесів, які відбуваються в організмі, включають в себе взаємодію іонів металів з декількома лігандами. Так, відомо, що при транспортуванні велику роль грають змішанолігандні комплекси за участю двох амінокислот [33].

Якщо брати до уваги велику кількість синтезованих в останній час β -дикетонатних комплексів рідкоземельних металів, що випромінюють в ІЧ-області, фотофізичні характеристики яких є низькими, то головною причиною таких низьких характеристик є гасіння люмінесценції ОН, СН, NH, С=О групами.

В роботах [34,35] було досліджено, що найбільшу гасійну силу на люмінесценцію чинять ОН-осцилятори молекул води, які доповнюють внутрішню координаційну сферу комплексу. На рахунок інших осциляторів, то вони значно менше гасять люмінесценцію.

При синтезі координаційних сполук лантаноїдів прийом змішанолігандного комплексоутворення використовується не тільки для підвищення люмінесценції, а й для навмисної зміни інших характеристик, наприклад, розчинності, летючості чи термічної стійкості.

В літературі наявна досить велика кількість праць та досліджень змішанолігандних комплексів β -дикетонатів лантаноїдів в якості нейтральних лігандів яких можуть виступати різні органічні молекули [36,37]. Як такі ліганди найчастіше використовують Phen і Дури, які в свою чергу, чинять значний вплив на властивості та будову комплексів на їх основі.

Дослідження змішанолігандних комплексів на основі рідкоземельних металів на даний час залишаються досить актуальними.

1.6 Гетерометалічні комплекси з β -дикетонатними лігандами

Протягом тривалого часу, вважалося, що єдиним способом збільшення інтенсивності люмінесценції є пошук органічних лігандів, які б ефективно сенсibiliзували іонну люмінесценцію металів. Проте отримання таких складних систем як гетерометалічні комплекси (ГМК), можливе враховуючи ненасиченість координаційної сфери у β -дикетонатів лантаноїдів.

Головними перевагами ГМК є те, що вони містять у своєму складі одразу два іони різних металів та можливість їхнього використання в оптоелектроніці, магнетотехніці і каталізі. Синтез таких комплексів дає змогу значно підвищити люмінесцентні характеристики, оскільки введення додаткового іону металу зменшує концентраційне гасіння люмінесценції та сприяє більш ефективному переносу енергії на випромінюючий іон.

У 1984 році Абідом та Чізарі були опубліковані перші повідомлення про отримання гетероядерних комплексних сполук [38]. З часом було одержано досить велику кількість сполук, в яких метали були зв'язані між собою містковими лігандами [39]. Здійснено синтез метакрилатного комплексу Ln_3Cu та Phep , досліджено магнітні властивості та описана його будова у роботі [40].

Найбільш дослідженими ГМК вважаються комплекси, які в своєму складі містять наступні лантаноїди: Re, Ru, Ir, Os, Pd та Pt [41-47]. Протягом останніх років також практикується синтез ГМК з іонами таких металів як Zn (II), Cu (II), Ag (I) та Au (I) [48-50].

Однак одержання ГМК є досить проблематичним. В першу чергу, це пов'язано з проблемами координації лантаноїдів через високі та змінні координаційні числа. По-друге, якщо враховувати те, що лантаноїди поведуться як кислоти і переважно координують кисень, а не нітроген, а d-елементи координують N-донорні ліганди так само добре як і O-донорні.

При включенні іонів Zn до комплексів з Ln(III) у ГМК 3d-4f металів інтенсивність люмінесценції збільшується до 8 разів [51].

Гетерометалічне (поліядерне) комплексоутворення в залежності від природи металів та лігандів може викликати як сенсibilізацію, так і гасіння люмінесценції. При утворенні поліядерних комплексів, імовірно зростає відстань між іонами лантаноїдів, внаслідок чого зменшуються безвипромінювальні втрати та зростає квантовий вихід $4f$ -люмінесценції внаслідок зменшення $L_n \leftrightarrow L_n$ взаємодії, подібно до полімерів, в яких сусідні іони металів розділені громіздкими молекулами полімерного ліганду. В той же час іон $3d$ -металу в гетерометалічних сполуках може екранувати іон лантаніду, що призводить до гасіння люмінесценції.

Аналізуючи літературні дані, слід відмітити, що синтез та дослідження ГМК вивчені не до кінця, тому це питання залишається досить актуальним.

1.7 Кополімеризація β -дикетонатних комплексів лантаноїдів

Кополімеризація β -дикетонатних комплексів лантаноїдів має досить важливе практичне значення, тому що вона відкриває можливість проведення ціленаправленого синтезу полімерних комплексів, які в подальшому дають змогу втілювати в одному матеріалі властивості різних гомополімерів. Змінюючи фізико-хімічних характеристик, як стійкість до розчинників, міцність, еластичність, прозорість, термостійкість можна проводити, варіюючи складом та співвідношеннями мономерних ланок в макромолекулах полімерів [52,53].

Кополімеризацією називають процес сумісної полімеризації двох чи більшої кількості мономерів, кожен з яких входить до полімерного ланцюга.

Для радикальної кополімеризації майже завжди використовують такі ж способи ініціювання, що й для радикальної полімеризації. Також вона описується такими самими стадіями: ініціювання, зростання, обриву та передачі ланцюга. Перевагою кополімеризації над гомополімеризацією вважається те, що вона дає змогу отримати більш точніші відомості про реакційну здатність мономерів. Процес кополімеризації на відміну від гомополімеризації відбувається

значно краще, оскільки кожен з мономерів може виступати ініціатором полімеризації іншого.

Кополімеризація мономерних комплексів, які містять у своєму складі іони рідкоземельних металів, більш поширена, ніж їх гомополімеризація. Це обгрунтовується тим, що більшість β -дикетонів не утворюють гомополімерів при проведенні радикальної полімеризації, ініційованої АІБН при температурах, нижчих за 100°C [54].

У роботах [55-59] досить детально було досліджено кополімеризацію β -дикетонів та їх комплексів *3-d* металів з акрилонітрилом і метилметакрилатом. Дослідження показали, що для метакроїлацетону є характерним існування кількох типів таутомерів, кожному із них притаманна різна реакційна здатність і вони вибірково реагують з вініловими мономерами. Було показано, що взаємне розміщення карбонілу та вінільної групи в просторі чинить великий вплив на розподіл електронної густини по подвійному зв'язку. При порівнянні *цис*- та *транс*-положення були зроблені висновки, що *цис*-положення карбонілу і подвійного зв'язку дає дефіцит електронів на подвійному зв'язку порівняно з *транс*-положенням. В залежності від розподілу електронної густини на подвійному зв'язку метакроїлацетону, цей таутомер переважно реагує з тим чи іншим вініловим мономером, а його втрата при полімеризації компенсується зміщенням рівноваги.

В літературних джерелах наявна велика кількість робіт, в яких детально описано процеси кополімеризації мономерних комплексів *3-d* металів, але серед них тільки в одиничних випадках розглядаються β -дикетонатні комплекси, а літератури, в якій були б описані процеси кополімеризації лантаноїдних комплексів, практично немає.

1.8 Люмінесцентні властивості комплексів рідкоземельних елементів

Люмінесценція - це випромінювання світла тілами (нерівноважне, надлишкове над тепловим), яке збуджується різними чинниками та має тривалість, більшу за період світлових хвиль.

В залежності від природи збудження розрізняють *фотолюмінесценцію* (як джерело збудження виступає світло з короткою довжиною хвилі), *електролюмінесценцію* (збудження виникає піддією електричного поля), *триболюмінесценцію* (енергія руйнування кристалічної решітки перетворюється в світлову), *хемолюмінесценцію* (в світлову енергію перетворюється енергія хімічної реакції) і *радіолюмінесценцію* (збудження виникає під дією іонізуючих випромінювань). При певних умовах всі зазначені види люмінесценції можна спостерігати при використанні β -дикетонатних комплексів лантаноїдів.

Унікальною особливістю іонів лантаноїдів та їх комплексних сполук є наявність $4f$ люмінесценції, яка виникає при збудженні УФ випромінюванням [60]. Люмінесценція іонів Ln^{3+} обумовлена $f-f$ переходами в $4f$ шарі, а оскільки вона досить добре екранована від впливу полів замкнутими електронними $5s$ - та $5p$ -оболонками, то це в свою чергу забезпечує звуження лінії випромінювання до 10 нм [60-62], що є недосяжним для більшої кількості люмінофорів. В той же час заборона парних переходів всередині однієї і тієї ж електронної конфігурації призводить до низької здатності поглинання катіонів лантаноїдів та низької ефективності люмінесценції вільних іонів [62,63]. Взаємодія $4f$ -електронів з кристалічним полем призводить до зміни радіуса f -оболонки і часткового або повного зняття заборони, що викликає розщеплення енергетичних рівнів [64]. Емісія може відбуватися лише з певних збуджених рівнів. При цьому, положення смуг спектрів люмінесценції та поглинання іона лантаноїду несуттєво залежить від його координаційного оточення.

Для кожного лантаноїду є характерним наявність спектру люмінесценції, який дає можливість визначити наявність одного іона в присутності іншого. [61,65]. Внаслідок заборони $f-f$ -переходів час існування збуджених $f-f$ станів іону

має велику тривалість, іноді більшу за 10 мс. У твердих тілах люмінесценція лантаноїдів переважно спостерігається при переходах електрону з декількох збуджених рівнів, а у розчинах вона спостерігається тільки з резонансного рівня (закон Вавилова). Однак мала інтенсивність власного $f-f$ поглинання іонів лантаноїдів не дозволяє досягти повного поглинання збуджуючого світла і, відповідно, досягти високої інтенсивності люмінесценції.

Щоб вирішити проблему низької ефективності люмінесценції вільних іонів використовують комплексні сполуки лантаноїдів з органічними лігандами. Саме в таких сполуках лантаноїдів світова енергія поглинається головним чином органічною частиною комплексу, а центральний атом є джерелом випромінювання. Ефективність такої передачі залежить від типу ліганда, який є пов'язаним з іоном лантаноїду. Це явище пізніше отримало назву «ефект антени», оскільки органічне оточення рідкоземельного іона відіграє роль своєрідної антени, яка збирає світло і передає його на центральний іон, який в підсумку призводить до його люмінесценції.

Головною причиною посилення люмінесценції ліганда при утворенні комплексу є утворення жорсткої хелатної структури, в якій зменшується можливість безвипромінюючої релаксації через конформаційні зміни молекули. Крім того, як правило, відбувається частковий перерозподіл електронної густини і ймовірність $\pi-\pi$ переходів зростає.

Ще в 1942 році Вейсман виявив, що інтенсивність фотолюмінесценції комплексів лантаноїдів з органічними лігандами (2-гідроксибензальдегідом і деякими β -дикетонами) різко зростає, якщо довжина хвилі збудження потрапляє всмугу поглинання ліганда [66].

Дослідження [67] показали люмінесценцію європія з новим лігандом біфеніламідом. Комплекс Eu^{3+} проявляє характерну флуоресценцію іонів європія. Час існування рівня $^5\text{D}_0$ іона Eu^{3+} в комплексі 0,68 мс, а квантовий вихід люмінесценції рівний $2,54 \times 10^{-3}$ по відношенню до сульфату хініна, використаного як еталон. Показано, що нижній електронний рівень триплетного стану ліганда краще відповідає резонансному рівню Eu^{3+} ніж Tb^{3+} .

В роботі [68] були синтезовані нові полімери лантаноїдів на основі 5-(3,4-біс(тетразол-5-іл)фенокси)ізофталевої кислоти і 1,10-фенантроліна, які проявляють інтенсивну люмінесценцію в твердому стані.

Люмінесценція різнолігандних комплексів Eu^{3+} , Sm^{3+} та Tb^{3+} з саліциловою кислотою та 1,10-фенантроліном детально описана у роботі [69]. В даній роботі було синтезовано шість нових лантаноїдних комплексів з саліциловою кислотою та фенантроліном. Показано, що Eu^{3+} восьмикратно зкоординований з чотирма N атомами двох бідентатних фенантролінових лігандів і чотирма атомами O з чотирьох монодентатних карбоксильних груп. Спектри люмінесценції показують, що енергія триплетного стану саліцилової кислоти підходить для сенсibiliзації люмінесценції Eu^{3+} , Sm^{3+} та Tb^{3+} особливо, для Tb^{3+} . В потрібних комплексах, другий ліганд фенантроліна значно впливає на їх люмінесцентні властивості. Відмінні фотолюмінесцентні властивості комплексів дозволяють використовувати їх як перспективні матеріали для червоних, зелених або жовтих світлодіодів.

Вивчення комплексу Pr^{3+} з піразолом і 1,10-фенантроліном проводилися в роботі [70]. Спектр люмінесценції іона Pr^{3+} має складну структуру. Продемонстровано, що можливе існування хоча б двох експоненціальних компонентів з часом існування близько 4-5 нс і 77-80 нс. Короткочасова складова може бути віднесена до флуоресценції ліганда, а довгочасова до люмінесценції Pr^{3+} .

В роботі [71] був успішно синтезований новий гібридний матеріал на основі калікс(4)арен-тетракарбоксилата та іонів тербія. Калікс(4)арен-тетракарбоксилат демонстрував моноекспоненціальний час існування розпаду люмінесценції, що вказує на один тип координаційного середовища іона лантаноїда.

Люмінесценція лантаноїдів покриває весь спектральний діапазон: від УФ до видимого і ближнього інфрачервоного (0,3-2,2 мкм), а вузька ширина ліній дозволяє отримувати максимально «чисті» кольори і відкриває широкі можливості їх використання як емісійних шарів в OLED-пристроях.

1.9 Гасіння люмінесценції

Гасіння люмінесценції - явище зменшення інтенсивності люмінесценції чи її квантового виходу, яке може бути викликане різними чинниками.

Вихід люмінесценції дуже чутливий до різних внутрішньо- і міжмолекулярних взаємодій, які викликають зменшення емісії люмінофорів. Так, при збільшенні температури можливе *температурне гасіння*, при збільшенні концентрації – *концентраційне гасіння*, при додаванні сторонніх домішок- *гасіння сторонніми домішками*.

Головною причиною гасіння люмінесценції в комплексних сполуках РЗЕ на основі β -дикетонатів є безвипромінювальні втрати енергії збудження, обумовлені високочастотними коливаннями груп ОН, молекул розчинників (найчастіше, води) і лігандів. Групи NH-, CH-, C=O проявляють набагато слабшу гасінну дію. Дуже ефективна мінімізація таких втрат -найбільш короткий шлях до використання ІЧ-люмінесценції на практиці. Існує набір методів, які дозволяють мінімізувати такі процеси.

Для більшості комплексних сполук, в яких проявляють люмінесценцію рідкоземельні метали, значення основних спектрально-люмінесцентних характеристик, а саме, інтенсивності люмінесценції, відносного квантового виходу і часу існування є невисокими. Основною причиною цього є деградація енергії збудження, яка спричинена високочастотними коливаннями зв'язків молекул розчинника і ліганда, які входять до внутрішньої координаційної сфери комплексу [72,73].

Варто зауважити, що ступінь гасіння люмінесценції молекулами води обернено пропорційний енергетичній щільності між випромінюючим рівнем та основним станом, кожен осцилятор гасить збуджений стан незалежно. Величина такого зазору для Yb^{3+} становить близько 10000 см^{-1} , що є досить великим і дозволяє одержувати сполуки з достатньо високими квантовими виходами. Але для Er^{3+} ця величина значно нижча, що приблизно дорівнює 6500 см^{-1} , а для Nd^{3+} відповідно 5500 см^{-1} . Тому дуже важливою задачею є видалення молекул води з

координаційної сфери комплексу шляхом заміни її на нейтральну донорну молекулу, що потенційно може призвести до зростання квантового виходу люмінесценції.

В роботах [74-76] автори намагалися пояснити це в рамках переносу енергії збудження від основного ліганду до нейтрального, а потім до іону Ln^{3+} . Проте така модель не в усіх випадках узгоджується з експериментальними даними та не дозволяє встановити відповідність між величинами енергій триплетних рівнів основного та нейтрального лігандів та ефективністю люмінесценції комплексу. Крім того, використання прийому змішанолігандних комплексів або використання розчинників, які не містять ОН-груп в своєму складі, також дозволяє значно збільшити ефективність люмінесценції.

Безвипромінювальні процеси, які чинять негативний вплив на квантові виходи люмінесценції, можуть бути використані для вивчення будови, визначення констант стійкості комплексів лантаноїдів в розчинах, а також для визначення числа координованих молекул води.

1.10 Використання координаційних сполук РЗЕ

Застосування координаційних сполук РЗЕ у різних галузях хімії, фізики, біології та медицини набуває дуже значної перспективності. Головною перевагою їх використання є специфіка електронної будови лантаноїдів, що обумовлює їх здатність випромінювати світло в різних діапазонах довжин хвиль з високою чистотою та відтворюваністю кольорів.

Так в роботах [77,78] розглядається використання люмінесцентних властивостей лантаноїдів в сучасній електроніці, фотоніці, хемо- та біосенсоріці.

Найбільш перспективними для створення електролюмінесцентних приладів є полімерні комплекси з органічними лігандами різних класів: β -дикетонів, піразолів та їх похідних [79]. Металополімерні комплекси на основі β -дикетонів застосовуються як емісійні матеріали в органічних світловипромінюючих

діодах, які в подальшому використовуються для створення плоских кольорових інформаційних екранів і кольорових індикаторів з високими споживчими властивостями, а також економічних та ефективних джерел світла.

Саме електролюмінесцентні органічні світлодіоди, наділені особливістю перетворення електричної енергії в світлову, дозволяють в найближчому майбутньому створювати плоскі, легкі та дешеві дисплеї, які по основним показникам переважають рідкокристалічні аналоги, а також перейти на органічні і гібридні світлодіодні джерела освітлення, замість люмінесцентних ламп та ламп розжарювання.

Висока летючість деяких представників β -дикетонатних сполук надає можливість використання їх для нанесення покриттів з парової фази. Функціоналізація комплексів кремнійорганічної складової збільшує їх термо-і світлостійкість, прозорість і гідрофобність. Завдяки наявності в їх складі триалкоксисилильних груп, які легко гідролізуються, виникає можливість формування прозорих люмінесцентних плівок і скла методом золь-гель технології, що не вимагає складного обладнання.

Також в роботах [79-81] розглянуті біологічні властивості координаційних сполук. Було встановлено, що багато іонів рідкоземельних елементів вступають в різні фізико-хімічні процеси в живих організмах. Деякі координаційні сполуки РЗЕ застосовуються як протизапальні препарати і антибактеріальні засоби. Поліамінокарбоксилати гадолінію (III) використовуються як контрастні речовини для магнітно-резонансної томографії.

Крім того, люмінесцентні комплекси лантаноїдів проявляють фотофізичні властивості, які знаходять широке застосування в біомедичному аналізі [67]. Так, в роботі [82] вивчені фотохімічні і флуоресцентні властивості комплексних сполук європію (III), що мають в координаційному вузлі відразу декілька різних лігандів. Складотриманих сполук відповідав загальній формулі $\text{Eu}(\text{L})_3\text{H}_2\text{O}$, де L - гептафтордиметилотандіон; 1,10-фенантролін ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$), трифенілфосфіноксид ($\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{PO}$), гексаметилфосфортріамід ($\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_3\text{PO}$), бензотріазол ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$), дифенілгуанідин $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})_2\text{C}=\text{NH}]$. Як було показано, заміщення

молекулводи в комплекснійсполуці нейтральними лігандами призводило доістотного збільшення люмінесценції отриманих комплексів.

1.11 Будова та принцип роботи органічних світлодіодів

Органічні світлодіодипредставляють собою напівпровідникові пристрої, виготовлені з органічних сполук, які здатні випромінювати світло при проходженні крізь них електричного струму. Вони являють собою багат шарові структури, які володіють особливою властивістю перетворювати електричну енергію в світлову. Основою таких пристроїв зазвичай є скляна або полімерна підкладка, яка покрита прозорим провідним шаром оксиду індію-олова (ITO), що виконує роль анода [83]. На неї наноситься шар дірково-провідного матеріалу (HTL), потім - емісійний шар органолантаноїда (EML), дірково-блокуючий шар (HBL) та катод (Ag, Al, Mg), що наноситься на поверхню органічних шарів в переважній більшості випадків шляхом термічного напилення. Кількість шарів та способи їх нанесення залежать від технології виготовлення світлодіоду та вибраних матеріалів. Загальна товщина електролюмінесцентного діоду становить близько 100 – 200 нм.

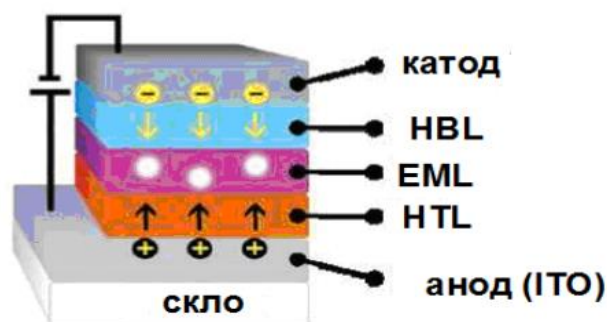


Рисунок 1.2– Структура багатошарового світловипромінюючого діоду

Принцип роботи найпростішого одношарового пристрою полягає в наступному: випромінювання світла в органічному світлодіоді відбувається в тонкому люмінесцентному шарі органічного напівпровідника, в який із двох

електродів інжектуються електрони й дірки. В межах люмінесцентного шару електрони й дірки рекомбінують, утворюючи екситони, частина з яких гине, випромінюючи фотон. Для інжекції електронів використовуються метали з малою роботою виходу (Ca, Mg, Al). Для інжекції дірок — напівпрозорий електрод. Люмінесцентний шар може складатися або з малих органічних молекул, наприклад, Alq₃, або зі спряжених полімерів, наприклад, поліфеніленвінілену (PPV). Для покращення характеристик діоду, використовують також додаткові провідні шари для електронів і дірок.

Перше повідомлення про використання β-дикетонатних комплексів лантанодів при створенні електролюмінесцентної комірки було здійснено в 1990 році.

В роботі [84] Кідо з співавторами вперше описав двошаровий OLEDITO/TPD/l(Tb)/Al на основі ацетилацетонату тербію з максимальною яскравістю 7 кд/м² при 0.4 мА/см². Автори встановили, що спектр електролюмінесценції в цьому випадку ідентичний спектру фотолюмінесценції: максимальна емісія спостерігалася при 544 нм, що відповідає D → F⁵ переходу іона Tb³⁺. Незабаром був створений перший європейський OLED на основі трифторацетилацетонатного комплексу (Eu), який був молекулярно диспергованим в полісилані (PMPS), який виконує роль діркового транспортного шару [85]. Пристрій ITO / PMPS-5 (Eu) / PBD / Mg / Ag випромінював характерний для європейських сполук червоний колір з максимумом яскравості 0.3 кд/м² при 18 В. Використовуючи замість полісилана, діаміновий дірковий транспортний шар, американським авторам вдалося покращити люмінесцентні характеристики аналогічного пристрою на основі (Eu) до максимальної яскравості - 10 кд/м².

Потрібно зазначити, що комплекси Eu³⁺ зарекомендували себе як найбільш перспективні люмінесцентні матеріали для червоних випромінювачів, оскільки вони генерують монохроматичне світло з довжиною хвилі 614 нм, в той час як відомі органічні матеріали – емітери для червоної області спектру – дають дуже широку смугу (~ 100 нм), що обумовлює спотворення кольору [86]. Разом з тим, висока ефективність люмінесценції лантанодних комплексів, що передбачає

теорія, поки залишається недосяжною в реальних пристроях. Деякі автори пов'язують цю проблему з низькими транспортними властивостями комплексів лантаноїдів і вважають, що вирішити її можна підбором органічних лігандів, що покращать цю характеристику матеріалу.

Накая з співавторами у роботі [87] на основі $\text{Eu}(\text{dfp})_3(\text{phen})$ створили двошаровий пристрій: ITO / TPD / 15 (Eu) / AlLi з максимальною яскравістю 34 кд/м^2 при 12 В. Такий результат в порівнянні з властивостями раніше використаного $\text{Eu}(\text{tta}(\text{phen}))$ дозволив авторам зробити висновок про гарні зарядо-провідні властивості Eu в твердому стані. Пізніше та ж група дослідників [88] застосувала $\text{Eu}(\text{mdfp})_3(\text{phen})$ як емісійний і електронно-транспортний шар в двошаровому OLED. Отримані характеристики такого пристрою (32.0 кд/м^2 при 9 В) також пояснюються поліпшеними електронно-транспортними властивостями за рахунок використання фурильного фрагмента.

Автори [89] сфокусували свою увагу на синтезі β -дикетонатних лігандів, що містять оксадіазольні фрагменти. Вибір таких фрагментів обумовлений тим, що оксадіазольні похідні широко використовуються як електронотранспортні і блокуючі дірки матеріалів.

В роботах Окада зі співавторами [90-92] було створено низку елекролюмінесцентних пристроїв (дво- та тришарових) на основі змішанолігандних комплексів европія з різними β -дикетонами: 1,3-ди-(2-фурил)-1,3-пропандіон (dfp), 5-метил-1,3-ди-(2-фурил)-1,3-пропандіон (mdfp), теноїлтрифторацетон (tta) для яких спостерігалась інтенсивна червона емісія з максимумами яскравості від 32,0 кд/м^2 при 9 В до 440 кд/м^2 . В роботі [93] встановлено, що в комплексах Eu(III) з tta, дибензоїлметан (dbm), flha триплетні рівні лігандів, не зважаючи на різну природу замісників, розташовані досить близько ($\sim 20500 \text{ см}^{-1}$), тому ефективність передачі енергії з лігандів на іон европію у відповідних β -дикетонатах повинна бути дуже близькою. Проте інтенсивності люмінесценції цих комплексів виявилися різними. Найкращий результат було отримано для пристрою ITO/TPD/Eu(flha)₃(bath):AZM-

Hex/Mg з максимумом яскравості 10 кд/м². Заміна в комплексах Eu(III) та Sm(III) ліганду

flha на 4,4,5,5,6,6,6-гептафлуоро-1-(2-нафтил) гексан-1,3-діон(hfnh) дозволила підвищити електролюмінесценцію в OLED-пристроях до 967 та 42 кд/м² відповідно [94].

В роботі [95] вивчено спектрально-люмінесцентні властивості змішанолігандних комплексів Eu(III) на основі нафтоїлтрифторацетону та гептадекафторбензоїлацетону з фенантроліном в розчинах толуолу та тонких плівках полівінілкарбазолу. Для пристроїв ITO/PEDOT/ β -dikEu:PVK/CaMg/Al отримано електролюмінесценцію в червоному спектральному діапазоні (613 нм), а на характер спектрів електролюмінесценції в короткохвильовій (синій) області впливає природа аніонного ліганду.

В роботах [96,97] досліджувались β -дикетонатні комплекси лантаноїдів (Eu, Sm, Tb), які містили оксадіазольні фрагменти, з нейтральними лігандами типу 2-(2-піридил)бензоімідазол(pybm). Синтезовані на їх основі двошарові OLED показали квантову ефективність 1,1 - 1,7% при 612 нм, що, на думку авторів, обумовлено поліпшенням зарядно-транспортних властивостей комплексу за рахунок саме оксадіазольних радикалів.

Автори [98], використовуючи як нейтральний ліганд заміщений фенатролін, синтезували комплекс Ln(tta)₃(dppz), і на його основі створили OLED ITO/TPD/Ln(tta)₃(dppz):CBP/BCP/Alq₃ з зовнішньою квантовою ефективністю 2,1% та яскравістю 1670 кд /м².

Якщо не брати до уваги досить ґрунтовні дослідження стосовно використання β -дикетонатних комплексів лантаноїдів для створення OLED пристроїв, встановлення однозначних залежностей між складом, фото- та електролюмінесценцією цих комплексів не здійснено. Головною причиною цього є те, що ефективність роботи електролюмінесцентного пристрою залежить не тільки від оптичних характеристик матеріалу EML, але й від правильного підбору матеріалів HTL, ETL та електродів, якості покриттів та товщини шарів,

технологічних особливостей виготовлення. Кожен з цих факторів значною мірою впливає на характеристики світлодіоду.

ОБГОВОРЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДАНИХ

Головними вимогами, яким повинні відповідати комплекси металів при використанні їх як мономерів є термостабільність, розчинність та висока стійкість в органічних розчинниках, які використовують при процесі їх полімеризації. Тому, одним з найбільш перспективних класів координаційних сполук для синтезу металополімерів є β -дикетонати, оскільки їх використання дозволяє одержувати термодинамічно стійкі металополімерні комплексні сполуки з більшістю металів періодичної системи.

Металополімерні комплексні сполуки, які здатні поєднати такі унікальні фізико-хімічні властивості, як високу оптичну прозорість, напівпровідність та здатність до люмінесцентного світіння, знаходять широке використання при виготовленні сенсорів, пристроїв зберігання інформації, оптичних підсилювачів, сонячних концентраторів, як прекурсорів для органічних світлодіодів, а також в магнітно-резонансній томографії як контрастний реагент.

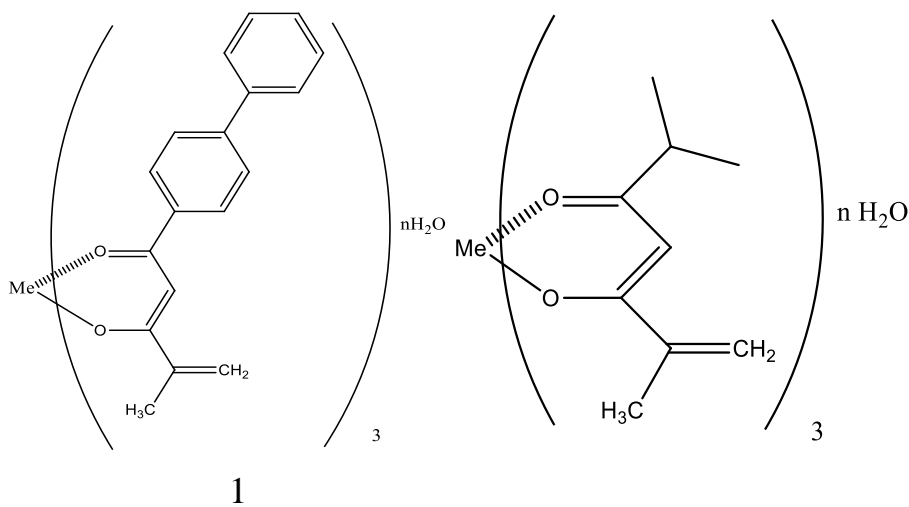
Специфіка електронної будови лантаноїдів обумовлює їх здатність випромінювати світло в різних діапазонах довжин хвиль з високою чистотою та відтворюваністю кольорів, а відтак ізоумовляють широкі можливості використання емісії лантаноїдів в різних галузях науки і техніки.

Використання високомолекулярних комплексів при синтезі металополімерів є більш перспективнішим на відміну від використання низькомолекулярних, оскільки дозволяє уникнути небажаних процесів агрегації та кристалізації при нанесенні плівок.

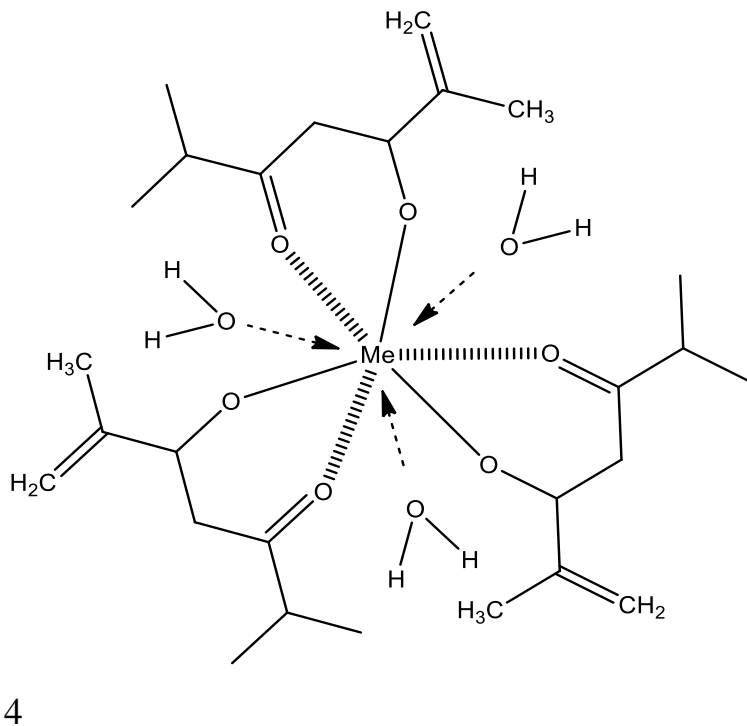
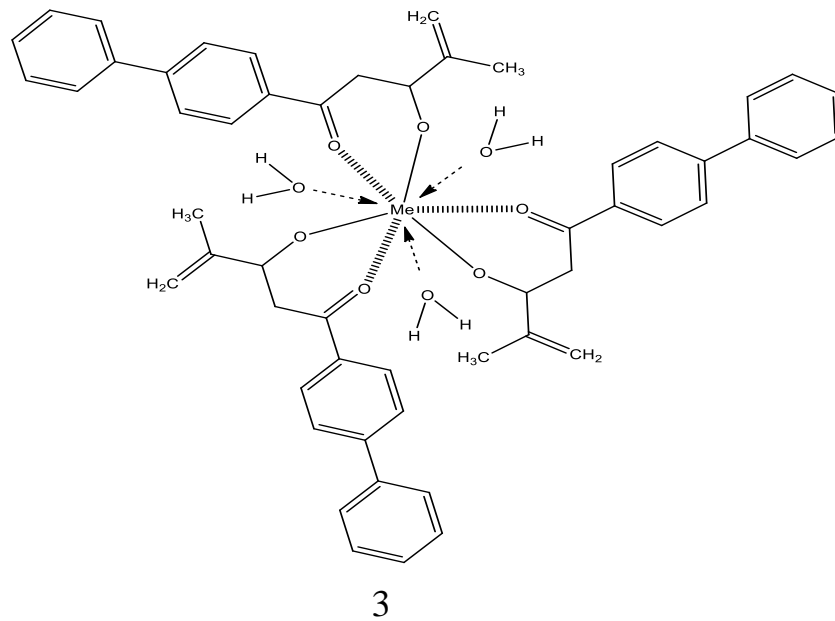
Синтез металополімерних комплексів може проводитися як шляхом полімераналогічних перетворень, тобто взаємодією органічної полімерної молекули з солями металів, або ж полімеризацією мономерних комплексів металів, які в своєму складі містять подвійні зв'язки. Нами був вибраний останній

спосіб, оскільки він дає змогу отримати більш однорідні за хімічним складом металополімерні комплекси, в яких рівномірно розподілені центри люмінесценції в усій полімерній матриці.

В даній роботі було здійснено синтезполімерних металокомплексів 2-метил-5-дифеніл-пентен-1-3,5-діону (формула 1) та 2,6-диметил-гептен-1-3,5-діону (формула 2) з наступними лантаноїдами: Eu, Tb, Gd, Nd, Yb, Dy, Tm, Er, Sm, Lu, Pr, Ho, полімеризацією комплексів $[Ln(mbphhd)_3] \cdot nH_2O$ або $[Ln(dmhpd)_3] \cdot nH_2O$.

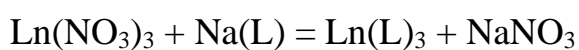


В даних комплексних сполуках іон лантаноїду координується трьома лігандами *mbphhd* або *dmhpd*, але оскільки для лантаноїдів характерне координаційне число 6-8, то зовнішня координаційна сфера доповнюється *n* молекулами води, де $n=1-3$.



Синтез комплексів *mbphhd* та *dmhpd* проводили взаємодією водного розчину нітрату лантаноїду з водним розчином натрієвої солі відповідного ліганду при мольному співвідношенні реагентів 1:3 та невеликому надлишку ліганду (рН 8-9) за кімнатної температури.

Загальна схема одержання мономерних комплексів *mbphhd* та *dmhpd*:



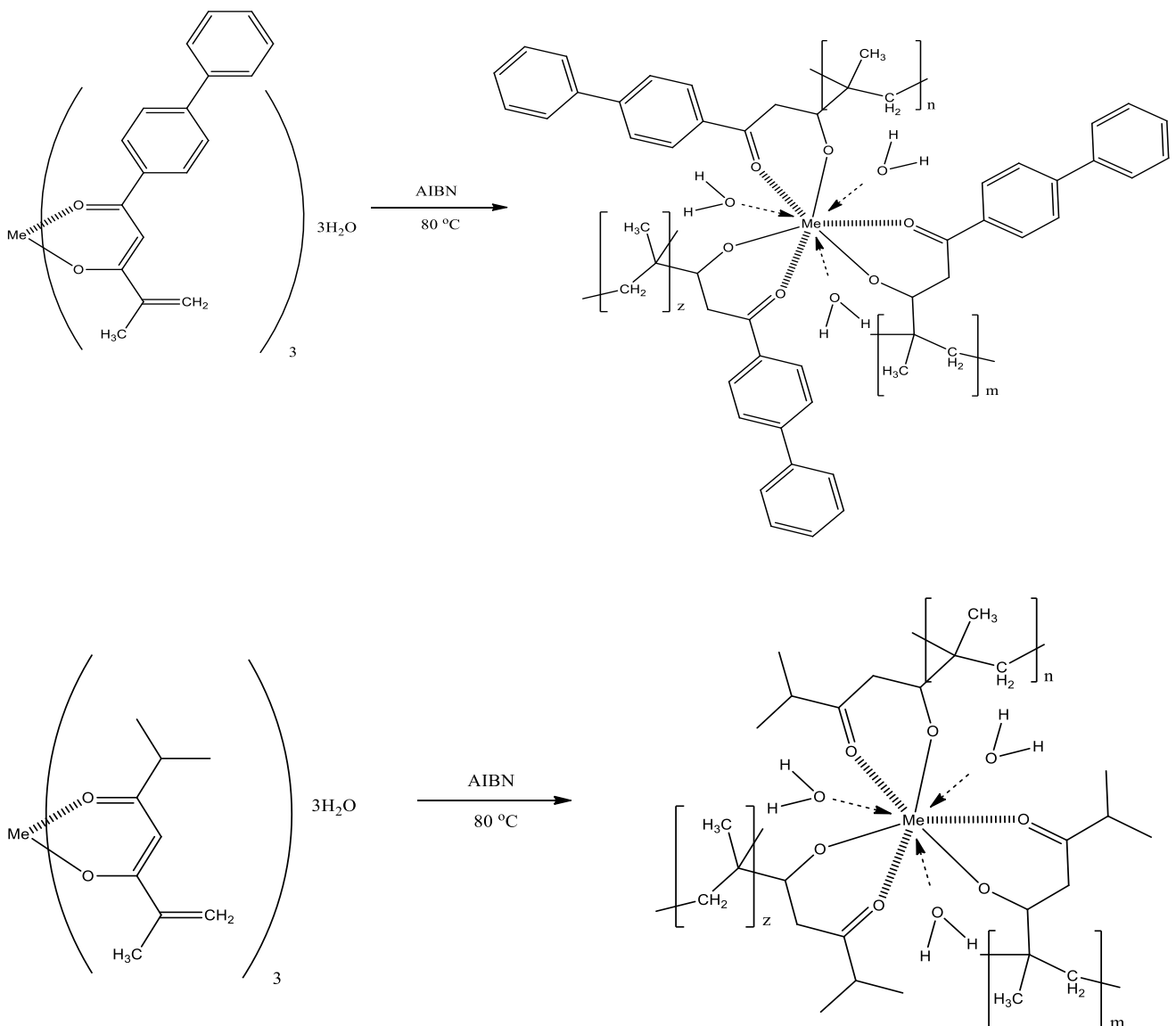
де L = *mbphhd* або *dmhpd*, Ln = Eu, Tb, Gd, Nd, Yb, Dy, Tm, Er, Sm, Lu, Pr, Ho.

Одержані осаді комплексів відокремлювали від маточного розчину центрифугуванням, промивали водою декілька разів та висушували в вакуумному ексікаторі над безводним CaCl_2 .

Металополімерні комплекси були одержані методом термоініційованої радикальної полімеризації.

Для полімеризації комплексів використовували донорний апротонний розчинник – ДМФА та ініціатор - 2,2'-азо-біс(ізобутиронітрил).

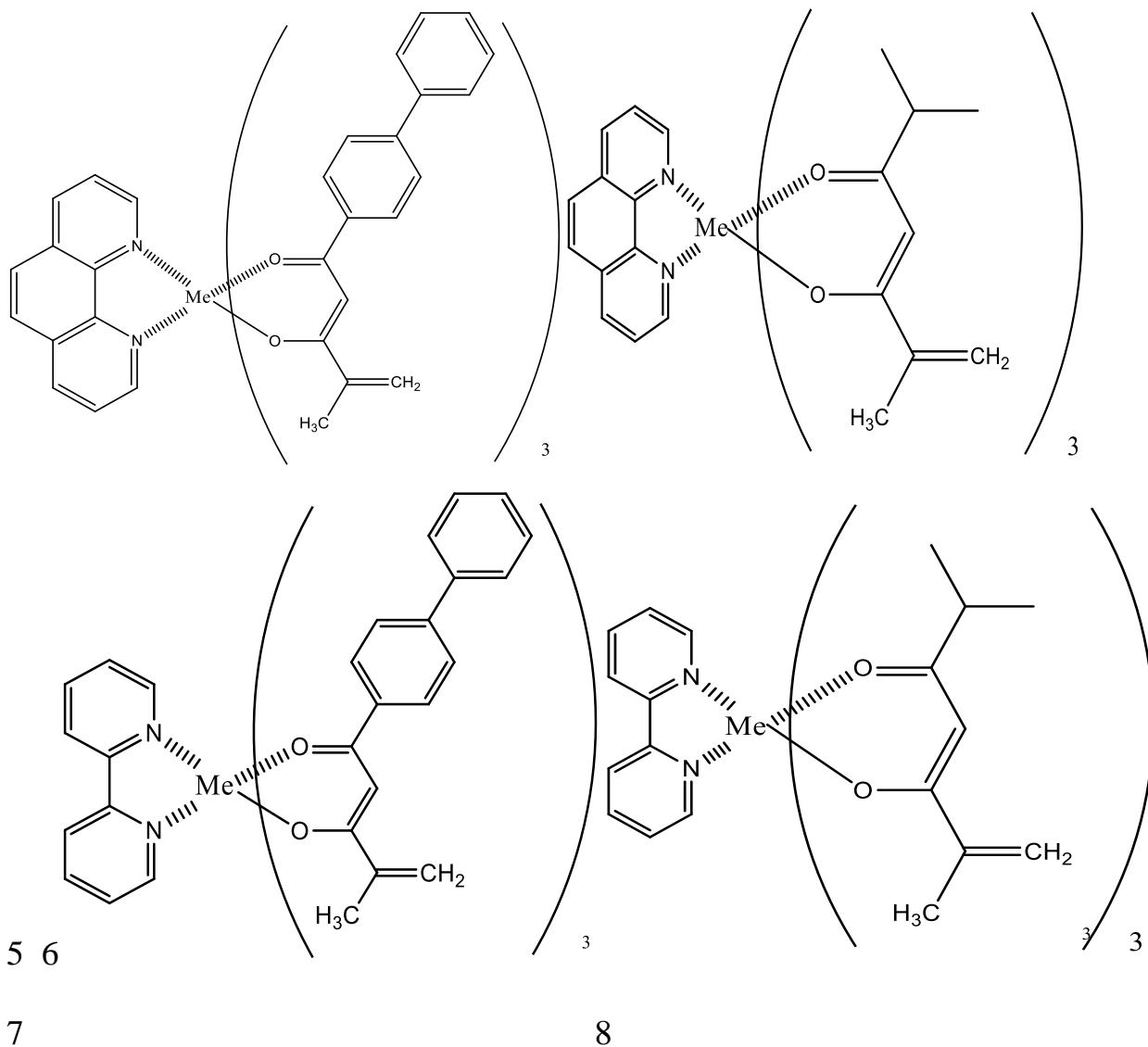
Полімеризацію проводили в термостаті при 80°C у розчині ДМФА при концентрації мономеру 10% та концентрації ініціатора 1% від маси мономеру. Одержані металополімери висаджували з розчинів 2-пропанолом. Полімеризація відбувається за наступними схемами:



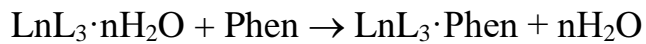
де Me = Eu, Tb, Gd, Nd, Yb, Dy, Tm, Er, Sm, Lu, Pr, Hoim $\neq n \neq z$.

Слід зауважити, що при синтезі 2,6-диметил-гептен-1-3,5-діона відбулася його часткова олігомеризація, що підтверджують спектри ЯМР. У зв'язку з цим комплекси, які були отримані на основі ліганду, вже є олігомерними сполуками.

Також одержані змішанолігандні комплекси цих металів, в яких додатковими лігандами виступають фенантролін (формула 5,6) або дипіридил (формула 7,8).

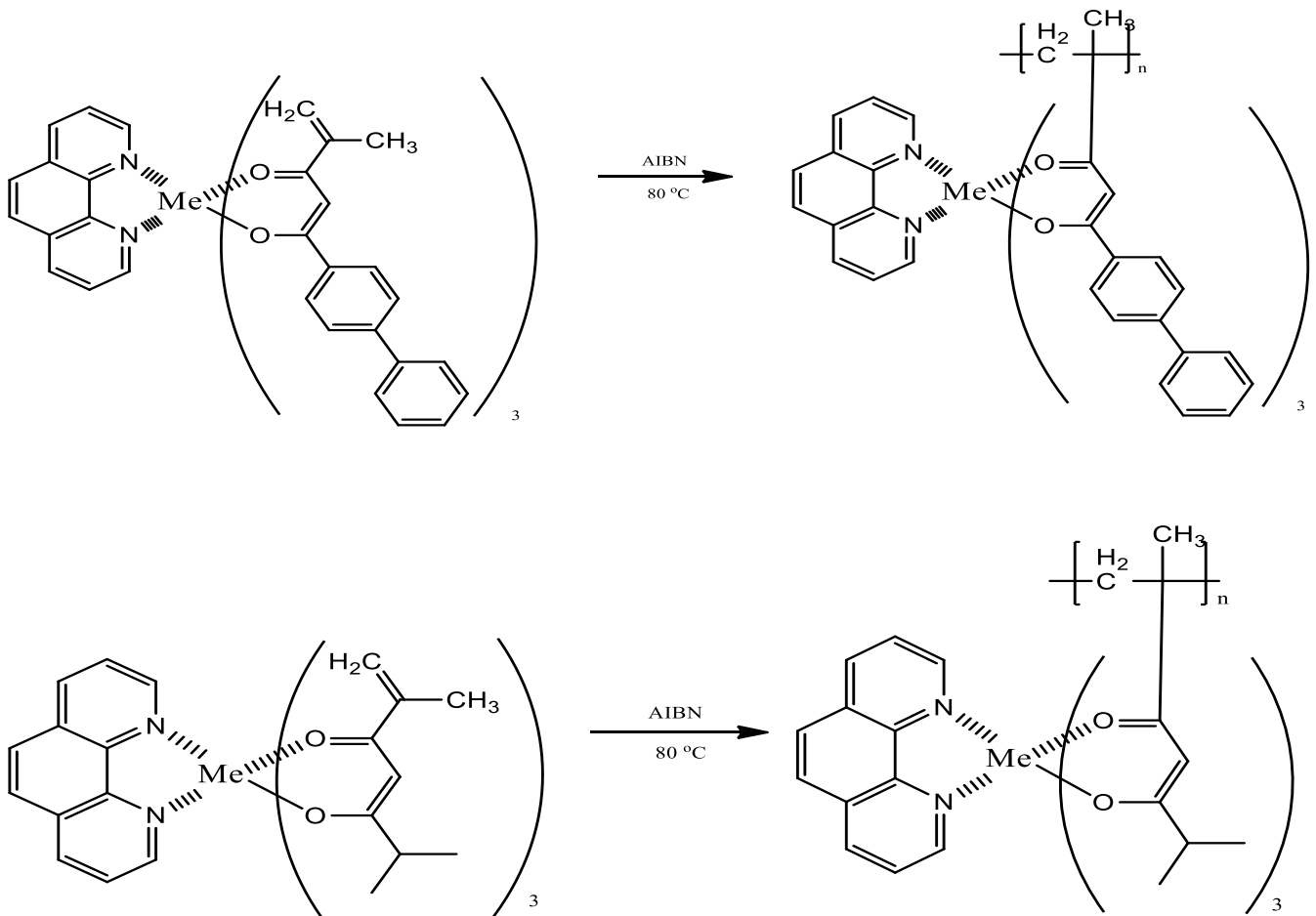


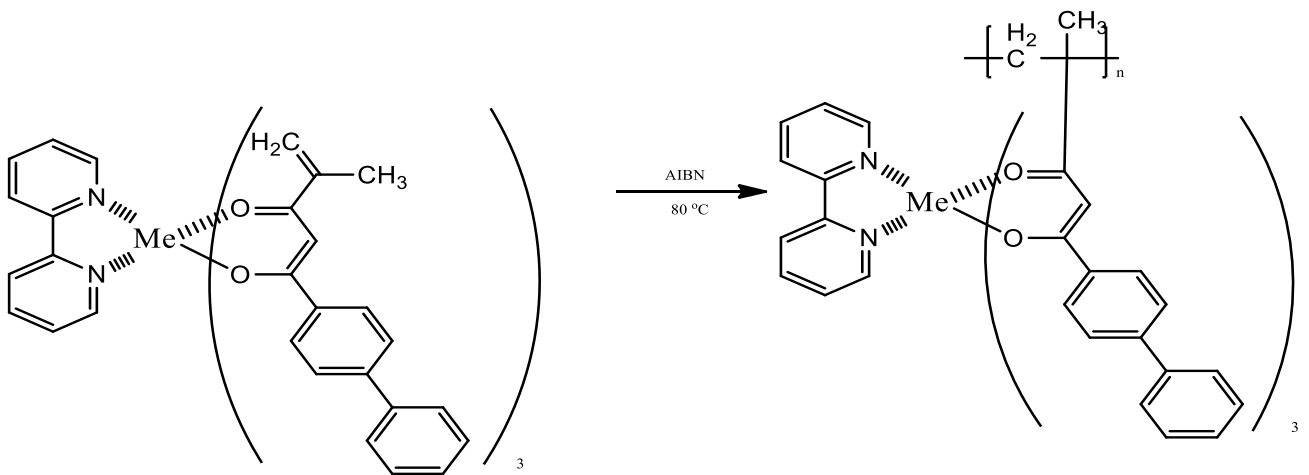
Синтез змішанолігандних комплексів лантанодів з фенантроліном проводили у спиртових розчинах при співвідношенні $\text{Ln}(\text{mrbpd})_3$ та $\text{Phen}=1:1$. Розчини залишали на кілька годин, до встановлення рівноваги і проходження комплексоутворення. Осади, які випали через 3-5 годин, відфільтровували та промивали етанолом, після чого висушували в вакуумному ексікаторі над безводним CaCl_2 .



де $L = \text{mrbphhd}$ або dmrbpd , $\text{Ln} = \text{Eu, Tb, Gd, Nd, Yb, Dy, Tm, Er, Sm, Lu, Pr, Ho}$.

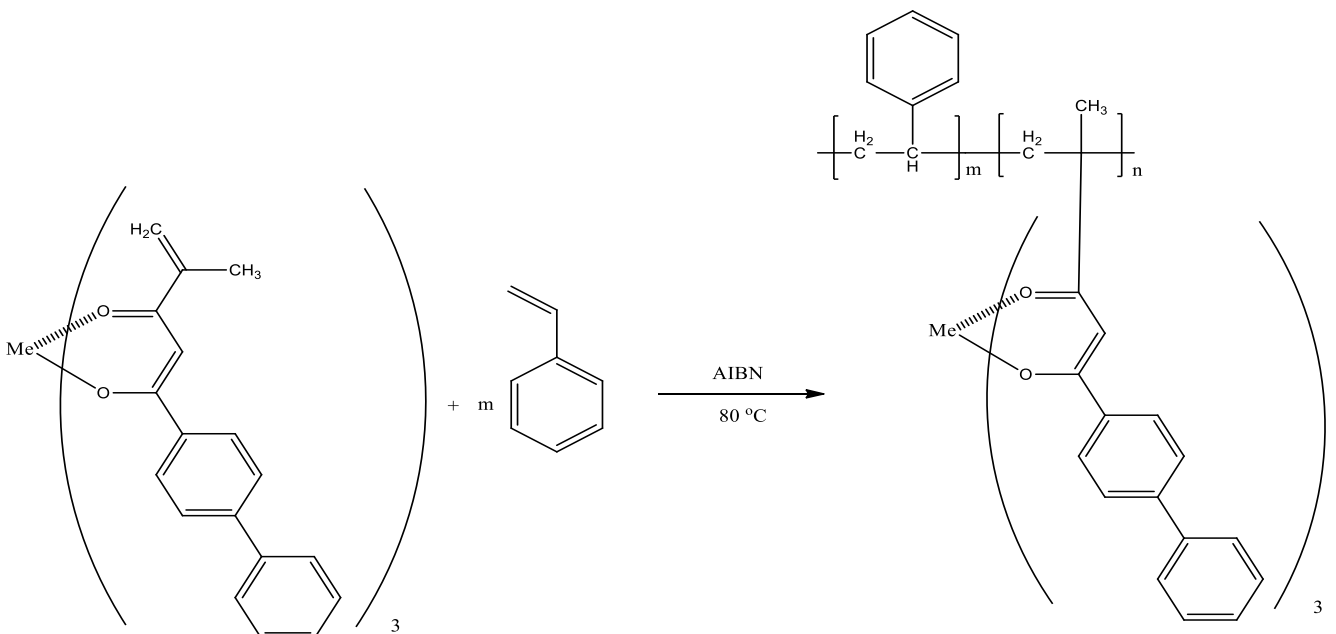
Процеси полімеризації змішанолігандних комплексів з Phen та Dipy відбувалися за аналогічною методикою, як при полімеризації металокомплексів з лігандами mrbphhd та dmrbpd :

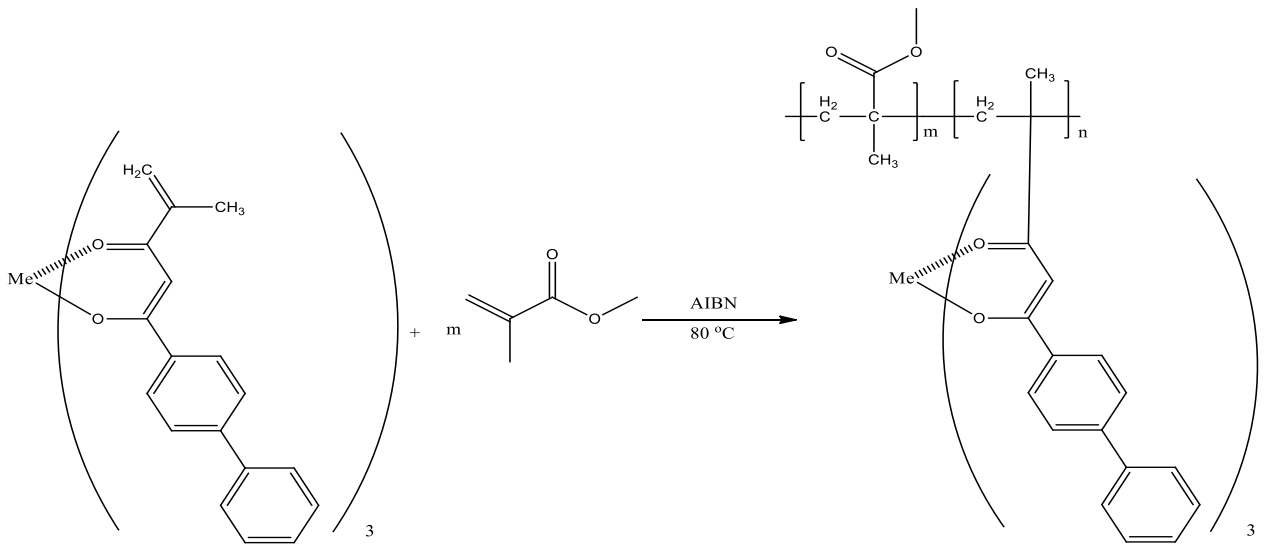




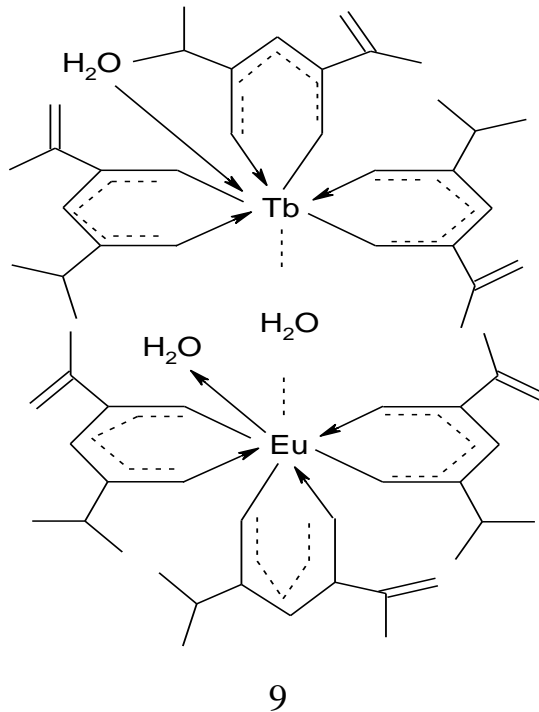
Були синтезовані кополімери β -дикетонатних комплексів лантаноїдів з промисловими мономерами: стиролом та метилметакрилатом. Кополімеризацію проводили в розчині ДМФА при 80°C, співвідношення m мономерного комплексу до m промислового мономера дорівнювало 1:9 з ініціатором AIBN, концентрація якого становила 1% від сумарної маси мономерів. 5 % розчини заливали в пробірки з притертими пробками та термостатували протягом 20 годин. Одержані кополімери висаджували 2-пропанолом, промивали, відфільтровували та висушували.

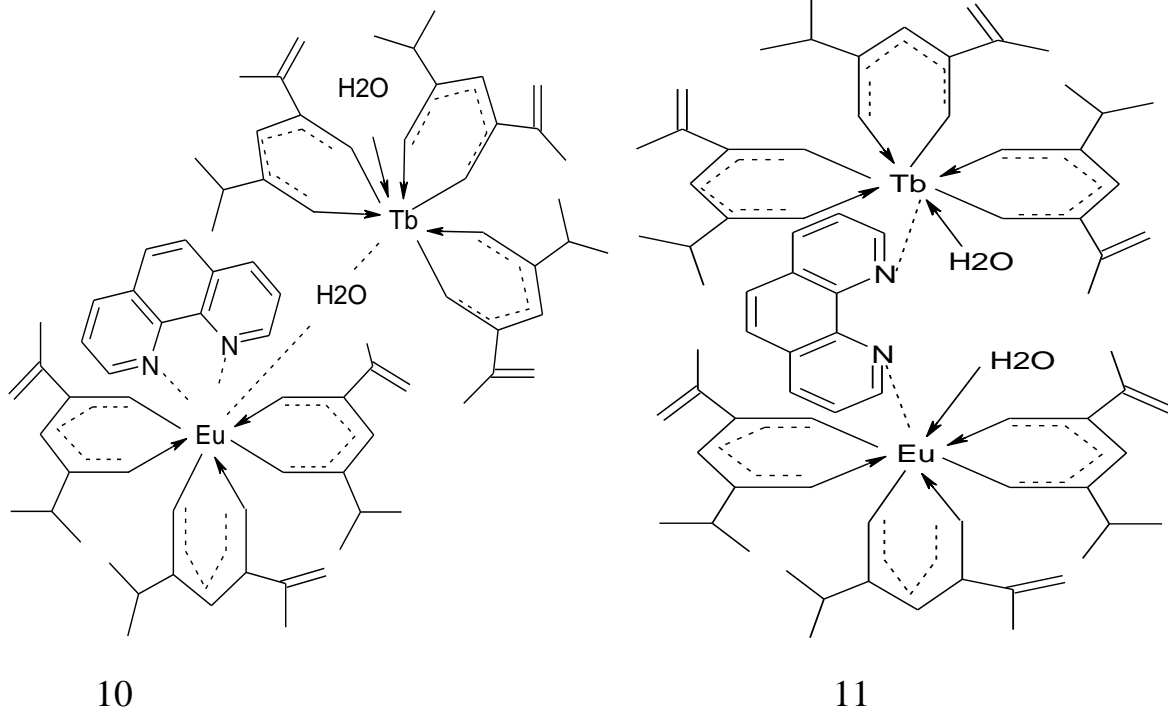
Кополімеризація відбувається за наступними схемами:





Також було здійснено синтез полімернихгетерометалічного комплексу з β -дикетонатним лігандом 2,6-диметил-гептен-1-3,5-діоном (формула 9) та гетерометалічного змішанолігандного комплексу, де додатковим лігандом є фенантролін (формули 10, 11)з наступними лантаноїдами: Eu, Tb. Полімерні ГМК одержували методом радикальної полімеризації, за аналогічною методикою, що й монометалічні комплексні сполуки.





Для встановлення складу та будови синтезованих металокомплексів лантаноїдів з β -дикетонатними лігандами, полімерів та кополімерів на їх основі були застосовані сучасні фізико-хімічні методи аналізу: ЯМР- та ІЧ-спектроскопії, електронної спектроскопії поглинання, спектроскопії дифузного відбиття та диференціально-термічний аналіз.

Встановити структуру синтезованих металокомплексів без даних рентгеноструктурного аналізу не можливо, проте за допомогою ІЧ-спектроскопії ми можемо встановити спосіб координації металу з функціональними групами лігандів, за допомогою методів електронної спектроскопії поглинання та спектроскопії дифузного відбиття можна встановити симетрію та будову координаційного поліедру синтезованих мономерних та полімерних комплексів, за допомогою спектрів люмінесценції вивчити спектрально-люмінесцентні властивості синтезованих металокомплексів та полімерів на їх основі, за допомогою диференціально-термічного аналізу встановити кількість молекул води, які доповнюють зовнішню координаційну сферу, в залежності від металу комплексоутворювача.

В ІЧ-спектрах синтезованих комплексів та металополімерів в області 1500-1600 cm^{-1} спостерігаються смуги, що відповідають валентним коливанням $\nu(\text{C}-\text{O})$

та ν (C – C), що підтверджує бідентантно циклічну координацію ліганду до іонів металу. В ІЧ-спектрі $\text{Sm}(\text{dmhpd})_3$ смуга валентного коливання (C = C) майже відсутня внаслідок її олігомеризації. Підтвердженням цього факту є зміщення смуг валентних коливань в область низької частоти. Також в області 3400-3200 cm^{-1} спостерігається широка смуга поглинання, яка відповідає валентним коливанням координованих молекул води. Таким чином, отримані результати вказують на циклічну бідентантну координацію дикетонатних лігандів з делокалізованою системою π -зв'язків у хелатному кільці.

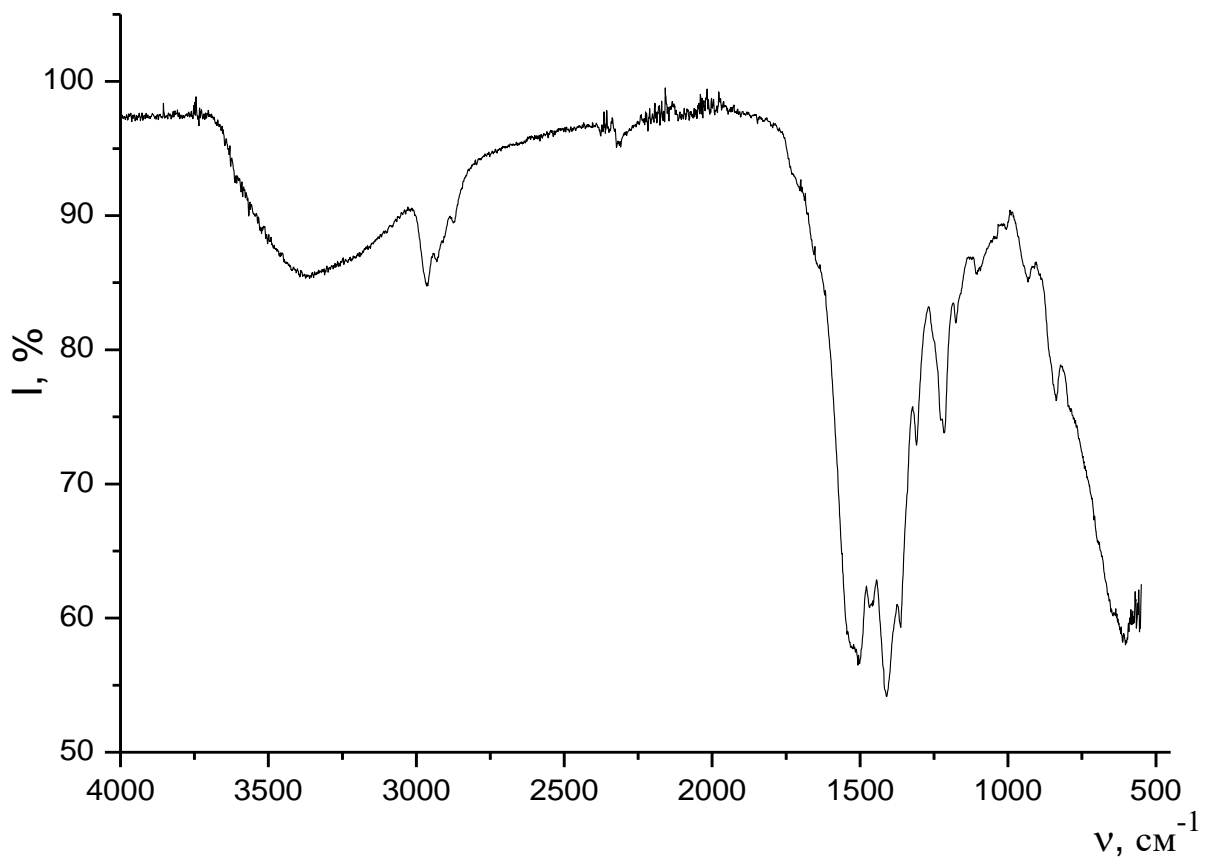


Рисунок 2.1 – ІЧ спектр $\text{Sm}(\text{dmhpd})_n$

В ІЧ-спектрах полікомплексів порівняно з мономерними комплексами розташування основних смуг поглинання зміщується в короткохвильову область спектру, їх інтенсивність значно знижується, що відповідає коливанням подвійного зв'язку. У разі полікомплексів смуга $\nu(\text{C} = \text{C})$ зникає або значно зменшується по інтенсивності, що свідчить про наявність лише кінцевих

ненасичених груп. Представлені результати підтверджують утворення полімерного комплексу.

Таблиця 1– Характеристичні смуги поглинання комплексів металів zdmhpd

Комплекс	$\nu(\text{M-O})$ + $\delta_{\text{хелатне кільце}}$	ν_{as} (C=C)	ν_{s} (C=O)	ν_{sd} (C=C)	ν_{as} (C=O)
$\text{Sm}(\text{dmhpd})_3$	489; 546,	1540	1545	-	1459

Для дослідження процесів дегідратації та розкладу β -дикетонатних комплексів лантаноїдів проведено термогравіметричний аналіз в інтервалі температур 20 – 500°C. Аналізуючи криві ДТА та ТГ, можна сказати, що починаючи від 95°C – для диметилгептендіонату неодиму відбувається ступінчате відщеплення спочатку однієї молекули води, а в температурному інтервалі 120 – 160°C – двох молекул H_2O . Тому можна стверджувати, що в досліджуваних комплексах $\text{Nd}(\text{III})$ дві молекули води входять до внутрішньої координаційної сфери, а одна молекула є адсорбованою.

Подальший нагрів зразків приводить до полімеризації сполук без ініціатора, про що свідчать екзоефекти при 225°C. За температур вище 300°C руйнується органічна частина комплексів, що супроводжується інтенсивними екзоефектами.

У випадку ербієвих комплексів з диметилгептендіоном в області температур 120–140°C відбувається процес дегідратації комплексів, який відбувається в одну стадію з ендотермічним ефектом. Вміст води, розрахований по втраті маси зразка, відповідає наявності в складі комплексів двох молекул води. Подальше руйнування комплексів ербію проходить аналогічно до описаних вище сполук неодиму.

Таблиця 2 – Термічна стійкість β -дикетонатів $\text{Nd}(\text{III})$ та $\text{Er}(\text{III})$

Сполука	Процес дегідратації	$T_{\text{деструкції}}, ^\circ\text{C}$
---------	---------------------	---

	t, °C/тер моефект	Δm, %		n(H ₂ O)		
		Розрахован о	Знайдено		T _{поч}	T _{кінц}
[Nd(dmhpd) ₃ ×2H ₂ O]×H ₂ O	150/ендо	8,7	8,7	3	255	500
Er(dmhpd) ₃ ×2H ₂ O	135/ендо	5,4	5,5	2	300	465

Загальна втрата маси становить ~ 65–75 % до 500°C. Виходячи з термогравіметричних даних, можна твердити, що синтезовані ненасичені β-дикетонати неодиму та ербію не летять і розкладаються з утворенням відповідних оксидів.

Таким чином, сукупність результатів термічного та ІЧ-аналізу показали, що іон Ln(III) координує три молекули β-дикетону, до внутрішньої координаційної сфери комплексів входять 2 молекули води, а їх склад відповідає формулам [Nd(β-dik)₃ × 2H₂O] × H₂O та Er(β-dik)₃ × 2H₂O.

В електронних спектрах поглинання комплексів для "надчутливих" переходів Sm(III) (⁶H_{5/2} → ⁶P_{3/2}) спостерігається лише одна невизначена смуга, що свідчить про існування розчину одного типу сполуки. У спектрах поглинання комплексів Sm(III) половина ширини смуги ⁶H_{5/2} → ⁶P_{3/2} становить 220-270 см⁻¹, що є характерним для сполук низької симетрії. Для розгляду впливу на навколишнє середовище лігандного поля іонів Ln³⁺ були обрані "надчутливі" смуги, що відповідають переходу ⁶H_{5/2} → ⁶P_{3/2}. Вибір цих смуг у спектрах сполук Ln(III) пояснюється тим, що ці переходи за відсутності магнітного поля вироджуються і, отже, спостерігається лише одна смуга поглинання. У комплексах ці смуги зміщуються під впливом лігандів кристалічного поля, і його значення визначає відхилення від іонічності смуги лантаноїд-ліганд.

Таблиця 3– Енергії переходів в електронних спектрах поглинання (ЕСП) для сполуки Sm(dmhpd)_n

1	2
Перехід	Sm(dmhpd) ₃
${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{H}_{7/2}$	28110
${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{D}_{3/2}$	27680
${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{7/2}$	26680

Продовження Таблиці 3

1	2
${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{L}_{15/2}$	25190
${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{3/2}$	24720
${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{L}_{15/2}$	24275
${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{M}_{19/2}$	23766
${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{9/2}$	22720
${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{5/2}$	22110

Важливим аспектом для високих люмінесцентних властивостей комплексів є правильний підбір ліганду. Тому, слід зазначити, що ефективна люмінесценція з лінійним спектром можлива лише, якщо значення енергії триплетного рівня вище енергії випромінюючого рівня іонів лантаноїдів, а різниця між триплетним рівнем ліганду і синглетним рівнем іону лантаноїду має знаходитись в діапазоні 2000-3500 cm^{-1} . З метою визначення енергії синглетних та триплетних рівнів лігандів були досліджені спектри люмінесценції лантаноїдовмісних сполук.

Встановлено, що розраховане значення енергії триплетного рівня вищим, ніж енергії випромінюючого рівня лантаноїд-іонів Sm (III) (${}^4\text{G}_{5/2}$, 17850 cm^{-1}), а різниця енергій синглетного S_1 і триплетного T_1 становить 2050 cm^{-1} , що вказує на можливість внутрішньомолекулярного перенесення енергії збудження від нижчих триплетних рівнів β -дикетонів до емісійних рівнів лантаноїд-іонів. Полімеризація призводить до підвищення рівня енергії триплетів ($\Delta E = 700 \text{ cm}^{-1}$) за рахунок делокалізації електронної густини в молекулі ліганду. Розраховане значення рівнів триплетної енергії ліганду в полімерах вище рівня

випромінювання іонів $\Delta E = \text{Sm (III)} (2750 \text{ cm}^{-1})$, що вказує на можливість внутрішньомолекулярного переносу енергії збудження. Збільшення різниці енергій для полімерних комплексів порівняно з мономерними може призвести до підвищення ефективності люмінесценції.

Спектри люмінесценції синтезованих сполук реєстрували у твердому стані та у розчині. Для всіх синтезованих сполук спостерігається помаранчева 4-флюмінесценція.

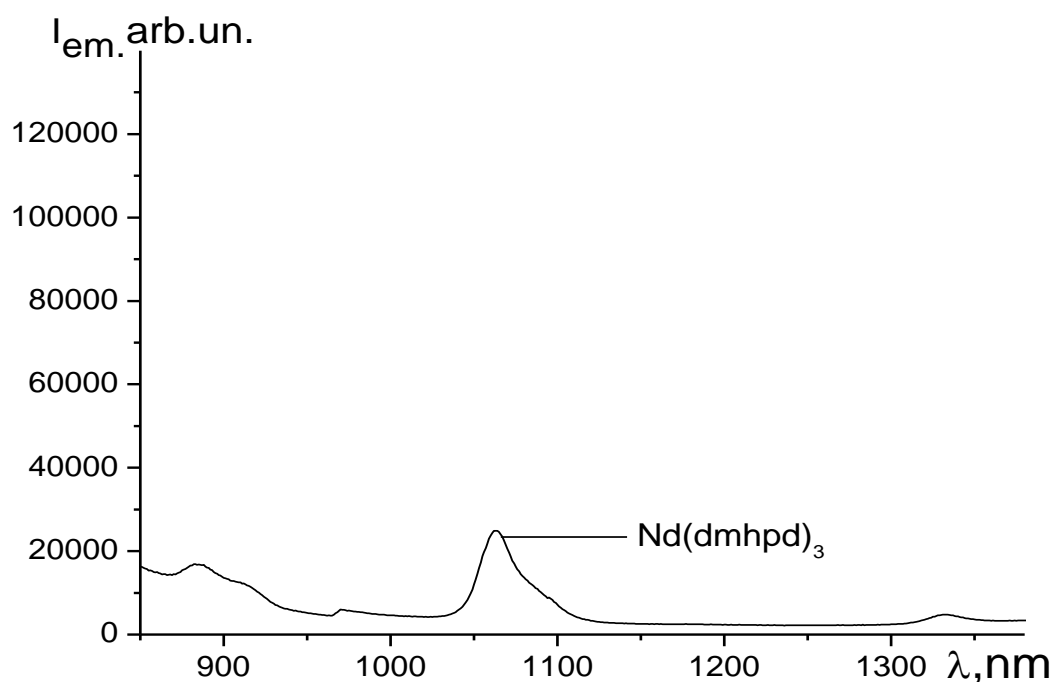


Рисунок 2.2 – Спектр люмінесценції комплексу Nd(dmhpd)₃

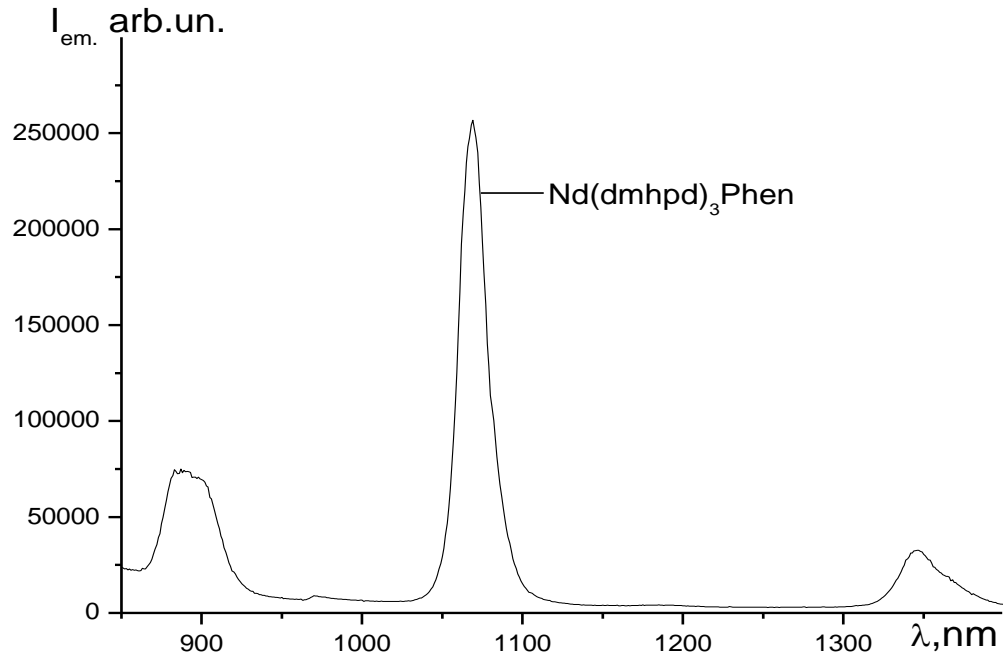


Рисунок 2.3– Спектр люмінесценції комплексу $\text{Nd}(\text{dmhpd})_3\text{Phen}$

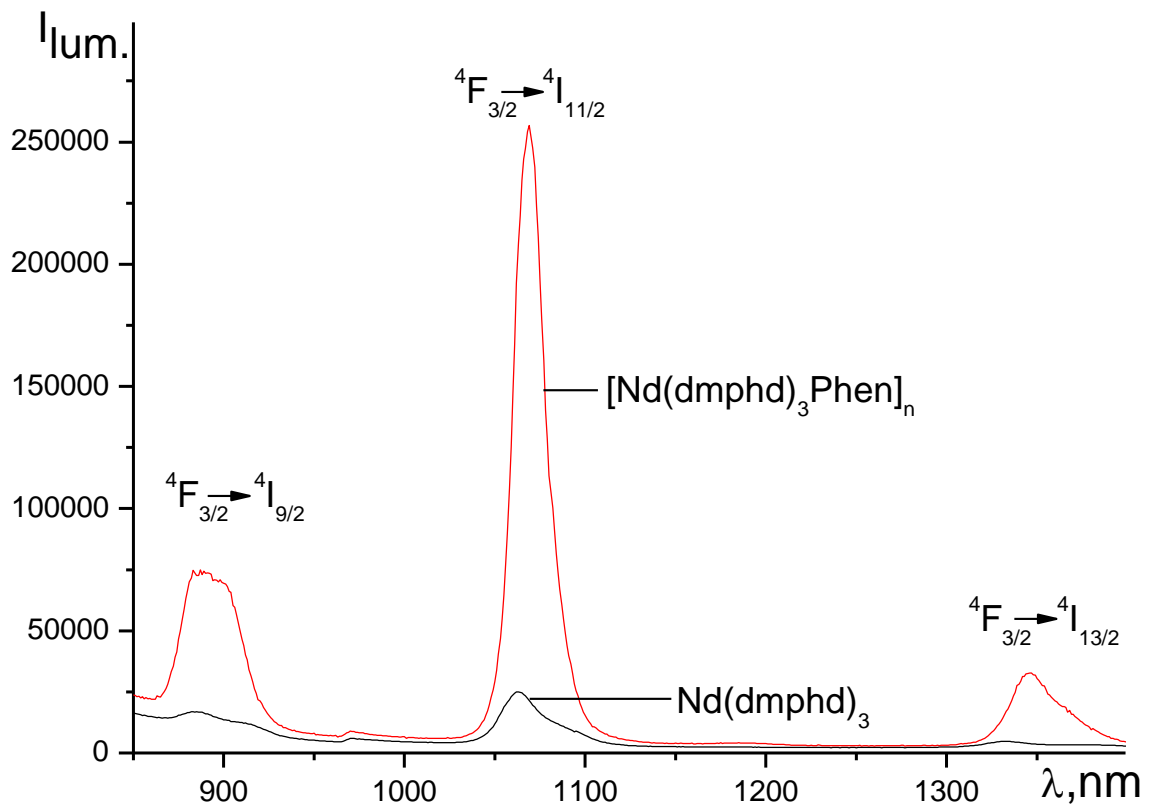


Рисунок 2.4– Спектри люмінесценції комплексів $\text{Nd}(\text{dmphd})_3$ та $[\text{Nd}(\text{dmphd})_3\text{Phen}]_n$

Як видно із спектрів фотолюмінесценції (рис.2.2, 2.3, 2.4) інтенсивність люмінесценції вища в декілька разів для мономерного і полімерного комплексу з фенатроліном, що узгоджується з теорією. Відомо, що при витісненні молекул води як гасників люмінесценції з координаційної сфери комплексу молекулами фенатроліну або дипіридилу спостерігається підвищення інтенсивності люмінесценції.

ЕКСПЕРЕМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

1 ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ МЕТАЛОКОМПЛЕКСІВ β -ДИКЕТОНІВ

1.1 Полімеризація металокомплексів 2-метил-5-дифеніл-пентен-1-3,5-діону та 2,6-диметил-гептен-1-3,5-діону.

В пронумеровані сухі пробірки з притертими скляними пробками помістили зважені на аналітичних терезах з точністю до 0,0001г наважки мономерів (0,0755 – 0,3600г) та ініціатора ДІНІЗу. Вага ініціатора складає 1% ваги мономеру. Додали розчинник – ДМФА в кількості, необхідній для утворення 10%-го розчину мономеру. Вміст пробірки перемішувався при легкому нагріванні до повного розчинення. Пробірки на металічному штативі помістили в термостат, і витримали при температурі 80°C 22годин.

1.2 Кополімеризація металокомплексів 2-метил-5-дифеніл-пентен-1-3,5-діону з стиролом та метилметакрилатом.

В пронумеровані сухі пробірки з притертими скляними пробками помістили зважені на аналітичних терезах з точністю до 0,0001г наважки мономерів(0,040–0, 2495г), концентрація ініціатора становила 1% від маси мономеру, відношення m мономеру до m стиролу або метилметакрилату становить 1:9. Додали розчинник – ДМФА в кількості, необхідній для утворення 5%-го розчину мономеру. Вміст пробірки перемішувався при легкому нагріванні до повного розчинення. Пробірки на металічному штативі помістили в термостат, і витримали при температурі 80°C 20 годин.

В таблицях 4 - 7 наведені виходи полімерів та кополімерів в перерахунку на мономер, а також наважки мономерів та ініціатора.

Таблиця 4– Наважки вихідних речовин і виходи полімерів

1	2	3	4	5	6
Формула мономеру	Об'єм ДМФА, мл	Наважка ініціатора, г	Наважка мономеру, г	Вага полімеру, г	Вихід, %
[Pr(mbphhd) ₃]·H ₂ O	2,5	0,0025	0,2500	0,1823	72,92%
[Nd(mbphhd) ₃]·H ₂ O	1,69	0,001694	0,1694	0,1520	89,72%
[Sm(mbphhd) ₃]·H ₂ O	2,5	0,0025	0,2500	0,2173	86,92%
[Eu(mbphhd) ₃]·H ₂ O	1,6	0,001616	0,1616	0,1136	70,29%
[Gd(mbphhd) ₃]·H ₂ O	0,92	0,00092	0,0920	0,0426	46,30%
[Tb(mbphhd) ₃]·H ₂ O	1,15	0,00115	0,1150	0,0788	68,52%
[Dy(mbphhd) ₃]·H ₂ O	3,6	0,0036	0,3600	0,3080	85,55%
[Ho(mbphhd) ₃]·H ₂ O	1,6	0,00165	0,1650	0,0723	43,81%
[Er(mbphhd) ₃]·H ₂ O	3,0	0,003	0,3000	0,1987	66,23%
[Tm(mbphhd) ₃]·H ₂ O	2,2	0,0022	0,2200	0,1988	90,36%
[Yb(mbphhd) ₃]·H ₂ O	1,2	0,0012	0,1266	0,0869	68,64%
[Nd(mbphhd) ₃]·Phen	1,3	0,0013	0,1300	0,1177	90,53%
[Sm(mbphhd) ₃]·Phen	1,98	0,00198	0,1980	0,1327	67,02%
[Eu(mbphhd) ₃]·Phen	1,03	0,001031	0,1031	0,0519	50,33%
[Er(mbphhd) ₃]·Phen	1,05	0,00105	0,1050	0,0611	59,26%
[Yb(mbphhd) ₃]·Phen	1,51	0,00151	0,1510	0,1025	67,88%
[Lu(mbphhd) ₃]·Phen	1,7	0,0017	0,1700	0,1489	87,58%
[Nd(mbphhd) ₃]·dipy	1,45	0,001449	0,1449	0,1185	81,78%
[Sm(mbphhd) ₃]·dipy	3,15	0,00315	0,3150	0,2771	87,96%
[Eu(mbphhd) ₃]·dipy	0,75	0,000755	0,0755	0,0405	53,64%
[Dy(mbphhd) ₃]·dipy1	2,8	0,00282	0,2800	0,1872	66,85%
[Dy(mbphhd) ₃]·dipy2	1,7	0,0017	0,1700	0,1247	73,35%

Продовження Таблиці 4

1	2	3	4	5	6
$[\text{Er}(\text{mbphhd})_3] \cdot \text{dipy}$	1,9	0,0019	0,1900	0,1483	78,05%
$[\text{Yb}(\text{mbphhd})_3] \cdot \text{dipy}$	1,5	0,00151	0,1510	0,0897	59,40%
$[\text{Lu}(\text{mbphhd})_3] \cdot \text{dipy}$	1,0	0,00105	0,1050	0,0895	85,23%

Таблиця 5– Наважки вихідних речовин і виходи кополімерів з ММА

Формула мономеру	Об'єм ДМФА, мл	Об'єм ММА, мл	Наважка ініціатор, г	Наважка Мономеру, г	Вага кополімеру, г	Вихід, %
$\text{Tb}(\text{mbphhd})_3$	10	0,47	0,00050	0,0500	0,0415	83%
$\text{Eu}(\text{mbphhd})_3$	10	0,47	0,00050	0,0500	0,0438	87,6%
$\text{Yb}(\text{mbphhd})_3$	8	0,38	0,0004	0,0400	0,0331	82,7%

Таблиця 6– Наважки вихідних речовин і виходи кополімерів зі Стиролом

Формула мономеру	Об'єм ДМФА, мл	Об'єм Стиролу, Мл	Наважка ініціатора, г	Наважка Мономеру, г	Вага кополімеру, г	Вихід, %
$\text{Tb}(\text{mbphhd})_3$	37	1,83	0,00185	0,1850	0,1584	85,6%
$\text{Eu}(\text{mbphhd})_3$	49,79	2,47	0,0025	0,2495	0,2197	88%
$\text{Yb}(\text{mbphhd})_3$	22	1,09	0,0011	0,1100	0,0986	89,6%

Таблиця 7– Наважки вихідних речовин і виходи полімерів

Формула мономеру	Об'єм ДМФА мл	Наважка ініціатора г	Наважка мономеру г	Вага полімеру г	Вихід %
[Pr(dmhpd) ₃]·H ₂ O	1	0,0011	0,1100	0,0756	68,72%
[Nd(dmhpd) ₃]·H ₂ O	3,2	0,0032	0,3265	0,2862	87,65%
[Sm(dmhpd) ₃]·H ₂ O	3,2	0,0032	0,3208	0,2922	91,08%
[EuTb(dmhpd) ₆]·H ₂ O	1,5	0,0015	0,1545	0,0898	58,12%
[Eu(dmhpd) ₃]·H ₂ O	1,5	0,0015	0,1573	0,0935	59,44%
[Gd(dmhpd) ₃]·H ₂ O	2,1	0,0020	0,2085	0,1726	82,78%
[Tb(dmhpd) ₃]·H ₂ O	3,1	0,0031	0,3104	0,2190	70,55%
[Dy(dmhpd) ₃]·H ₂ O	0,87	0,0008	0,0876	0,0436	49,77%
[Ho(dmhpd) ₃]·H ₂ O	4,3	0,0043	0,4306	0,2689	62,44%
[Er(dmhpd) ₃]·H ₂ O	6,1	0,0061	0,6100	0,5189	85,06%
[Tm(dmhpd) ₃]·H ₂ O	3,6	0,0035	0,3550	0,3223	90,78%
[Yb(dmhpd) ₃]·H ₂ O	2,7	0,0026	0,2619	0,1961	74,87%
[Pr(dmhpd) ₃]·Phen	1,6	0,0016	0,1685	0,1457	86,46%
[Nd(dmhpd) ₃]·Phen	4,7	0,0048	0,4787	0,4392	91,74%
[Sm(dmhpd) ₃]·Phen	5,0	0,0050	0,5000	0,4226	84,52%
[Eu(dmhpd) ₃]·Phen	2,5	0,0026	0,2566	0,1259	49,06%
[EuTb(dmhpd) ₆]·Phen	2,3	0,0023	0,2353	0,1688	71,73%
[Gd(dmhpd) ₃]·Phen	2,0	0,0020	0,2022	0,1773	87,68%
[Tb(dmhpd) ₃]·Phen	5,0	0,0050	0,5055	0,3294	65,16%
[Ho(dmhpd) ₃]·Phen	3,0	0,0030	0,3020	0,2627	86,98%
[Er(dmhpd) ₃]·Phen	1,9	0,0019	0,1912	0,1323	69,19%
[Tm(dmhpd) ₃]·Phen	2,5	0,0025	0,2500	0,2315	92,60%
[Yb(dmhpd) ₃]·Phen	3,5	0,0035	0,3536	0,3081	87,13%

2 МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ МОНОМЕРНИХ ТА ПОЛІМЕРНИХ КОМПЛЕКСІВ

ІЧ-спектри синтезованих сполук записувались за допомогою «Spectrum BX II FT – IR» виробництва Perkin-Elmer в діапазоні 4000 – 400 cm^{-1} у таблетках з KBr.

Електронні спектри поглинання реєстрували за допомогою спектрофотометра «UV-VIS-NIRShimadzuUV-3600», а *спектри дифузного відбиття* були отримані за допомогою спектрофотометра «SpecordM-40» в діапазоні 30000-12000 cm^{-1} .

Спектри збудження та люмінесценції твердих зразків реєстрували на спектрофлуорометрі «FluorologFL 3-22», «HoribaJobinYvon» (безозонова Хе-лампа 450 W) з світлофільтром ОС 11. Фоторезистор InGaAs (DSS-IGA020L, Electro-OpticalSystems, Inc, США) охолоджений до температури рідкого азоту використовували в якості детектора випромінювання для інфрачервоної області. Спектри збудження та люмінесценції були налаштовані на розподіл відбиття ксенонової лампи та чутливість фотопомножувача. Вивчення розміру частинок проводили при 25 ° С за допомогою обладнання від «ZetaSizerNanobyMalvern». Фотомікрографії були отримані скануючим електронним мікроскопом «HitachiH-800» (SEM).

Термограми були записані на дериватографі «Q – 1500D» системою Setsysevolution-1750 в температурному інтервалі 20 – 500°С зі швидкістю нагріву 5°С/хв. у платиновому тиглі за присутності носія (безводного Al_2O_3).

ВИСНОВКИ

1. Здійснено синтез 48 нових монометальних, змішанолігандних та гетерометалічних полімерних комплексів з β -дикетонатними лігандами (2-метил-5-дифеніл-пентен-1-3,5-діоном та 2,6-диметил-гептен-1-3,5-діоном) з наступними лантаноїдами: Eu, Tb, Gd, Nd, Yb, Dy, Tm, Er, Sm, Lu, Pr, Ho. Як додаткові ліганди при синтезі змішанолігандних комплексів були використані Phen і Dipy. Показано, що незалежно від природи ліганду та металу, β -дикетонатні ліганди координовані до центрального атома металу бідентантно-циклічно, а координаційна сфера центрального атома доповнюється 2 – 3 молекулами води.

2. На основі мономерних комплексів шляхом кополімеризації зі стирилом та метилметакрилатом одержано 6 нових макромолекулярних метало- комплексів складу : $[\text{Ln}(\text{mbphhd})_3]_n[\text{Styrene}]_m$ та $[\text{Ln}(\text{mbphhd})_3]_n[\text{MMA}]_m$.

3. З використанням сучасних фізико-хімічних методів аналізу встановлено склад, симетрію, будову координаційного поліедру та властивості мономерних та полімерних комплексів. Досліджено спектрально-люмінесцентні властивості одержаних комплексів та визначені енергії синглетних та триплетних рівнів лігандів. Показано, що енергія лігандів є досить високою для можливого переходу енергії з триплетного рівня ліганда на резонансний рівень металу.

4. Дослідження одержаних металополімерів показали, що при полімеризації будова координаційного поліедру залишається незмінною.

5. Доведено, що одержані металополімерні та кополімерні сполуки проявляють ефективну $4f$ -люмінесценцію у видимій та ІЧ-області спектру. Показано, що:

- інтенсивність люмінесценції металополімерних комплексів лантаноїдів є вищою, ніж мономерних комплексів, що обумовлюється зростанням молекулярної маси металополімеру та відсутністю молекул води в найближчому координаційному оточенні іону лантаноїду;

- змішанолігандні комплекси з фенантроліном та дипіридиллом проявляють вищу інтенсивність люмінесценції, що обумовлено витісненням молекул води, які чинять гасійну дію, молекулами фенонтроліну та дипіридилу.
- ефективна люмінесценція свідчить про можливість застосування даних сполук як прекурсорів в електролюмінесцентних пристроях.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Eliseeva S.V., Bunzli J.-C.G. Rare earths: Jewels for functional materials of the future // *New J. Chem.* 2011. Vol. 35, № 6. P. 1165 – 1176.
2. Binnemans K. Lanthanide-based luminescent hybrid materials // *Chem. Rev.* 2009. Vol. 109, № 9. P. 4283–4374.
3. Kuz'min N.P., Eliseeva S.V. Photo and Electroluminescence of Lanthanide(III) Complexes // *Journal of Inorganic Chemistry.* 2009. Vol. 51, №1. P. 73– 88.
4. Спицын В.И., Мартыненко Л.И. Координационная химия редкоземельных элементов. Методическое пособие – М.: МГУ, 1974. С. 172
5. Тищенко М.А., Желтвай И.И., Батыр Д.Г., Мелентьева Е. В. В сб. : Проблемы химии и применения дикетонатов металлов – М. : Наука, 1982. С. 12–19.
6. Шеррингтон Д. Получение, свойства и применение реагентов, закрепленных на полимерных носителях // *Успехи химии.* 1991. Т. 60, №7. С. 1494– 1512
7. Уфлянд И.Е., Вайнштейн Э.Ф., Помагайло А.Д. Хелатный эффект в металлополимерных системах // *Журн. орган. химии.* 1991. Т. 61, №8. С. 1791–1797.
8. Пилипенко А.Т., Тананайко М.М. Разнолигандные и разнометалльные комплексы и их применение в аналитической химии – М. : Химия, 1983. С. 22.
9. Инценди Я. Применение комплексов в аналитической химии – М. : Мир, 1979. С. 376.
10. Гарновский А.Д., Васильченко И.С., Гарновский Д.А. Современные аспекты синтеза металлокомплексов – Ростов н/Д : ЛаПО, 2000. С. 212.
11. Burger K. Organic reagents in metal analysis – Budapest, Hungary: Akademiai Kiado, 1973. P. 496.
12. Xiang N. J., Leung L. M., So S. -K., Gong M. L. Preparation and photoluminescence of a novel β -diketone ligand containing electro-transporting group

and its europium(III) ternary complex // *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2006. Vol. 65, P. 907–911.

13. Yu J., Zhou L., Zhang H., Zheng Y., Li H., Deng R., Peng Z., Li Z. Efficient electroluminescence from new lanthanide (Eu^{3+} , Sm^{3+}) complexes// *Inorganic Chemistry*. 2005, Vol. 44, P. 1611–1618.

14. Комаров В.А. β -дикетонаты металлов и их применение в аналитической химии. // *Журнал аналитической химии*. 1976, Т. 31, №2. С. 366–370.

15. Пешкова В.М., Мельчакова В. М. Бета-Дикетоны – М.: Наука, 1986. С. 101

16. Белова Н. В. Структура и энергетика β -дикетонов и их соединений с металлами. : автореф. дисс. на получение науч. степени докт. хим. наук: спец. 02. 00. 04 "физическая химия. " / Белова Н. В. – Иваново, 2011. – 32 с.

17. Щека О.Л. Рентгеновские спектры и электронное строение β -дикетонатов переходных металлов и алюминия : автореф. дисс. на получение наук. степени канд. хим. наук: спец. 01. 04. 07 "физика конденсированного состояния. " / Щека О. Л. – Владивосток, 1990. – 18 с.

18. G. Ahumada., M. Fuentealba. Novel Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes involving a 2-thienyl and trifluoromethyl containing symmetrically substituted tetradentate Schiff-base ligand: Syntheses, structures, electrochemical and computational studies // *Polyhedron*. 2018. Vol. 151. P. 279– 286.

19. N.A. Kryuchkova., P.A. Stabnikov., A.V. Kalinkin., E. Yu. Fursova. An X-ray photoelectron spectroscopy and quantum chemical study of copper(II) β -diketonates and $\text{Cu}(\text{HFA})_2$ complexes with imidazoline ligands// *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 2016. Vol. 212. P. 11– 20.

20. Иваха Н. Б. Синтез і властивості моно- та полімерних β -дикарбонільних комплексів Cu(II), Ni(II), Nd(III), Er(III), Yb(III) : дис. канд. хім. наук : 02. 00. 01 / Иваха Н. Б. – Київ, 2018. – 193 с.

21. Проблемы химии и применения β -дикетонатов металлов / Под ред. В. И. Спицына. – М. :Наука, 1982. – 263 с.

22. Теоретическая и прикладная химия β -дикетонатов металлов / Отв. ред. Л. И. Мартыненко, В. И. Спицын. – М.: Наука, 1985. – 271 с.
23. β -Дикетонаты металлов / Отв. ред. Л. И. Мартыненко. – Изд-во Дальневост. ун-та: Владивосток. 1990. Т. 1. 219 с.
24. Henecka H., Krutz P. in "Houben Weyl's Methoden der Organischen Chemie" (E. Muller, ed). – George Thieme Verlag: Stuttgart. 1952. Vol. 8. P. 600–610.
25. Скопенко В. В., Амирханов В. М., Слива Т. Ю. Различные типы металлокомплексов на основе хелатообразующих β -дикетонатов и их структурных аналогов // Успехи химии. 2004. Т. 73, № 8. С. 797–813.
26. Мовчан Т. И., Старикова А. Г., Ивлева И. Н. Комплексные соединения переходных металлов на основе метакроилацетона // Известия АН. Сер. хим. – 1992. № 3. С. 694–699.
27. Фролов В. Ю. Электрохимический синтез комплексных соединений d- и f-элементов с карбоксил- и карбонилсодержащими лигандами : дис. канд. хим. наук : 02. 00. 01 / Фролов В. Ю. Краснодар, 2001. 189 с.
28. Гарновский А. Д., Харисов Б. И., Гохон-Зоррилла Г. Прямой синтез координационных соединений из нульвалентных металлов и органических лигандов // Успехи химии. 1995. Т. 64, № 3. С. 215–236.
29. Bychkov A. N., Sokolov E. A., Deniskin Y. I., Kydralievа K. A., Dzhardimalieva G. I., Barinov V. S. Nanocomposite materials based on metal containing nanoparticles and thermoplastic polymer matrices: formulation and properties // International Journal of Nanomechanics Science and Technology. 2017. № 8. С. 7 – 25.
30. Помагайло А. Д. Макромолекулярные металлохелаты / А. Д. Помагайло, И. Е. Уфлянд. – М.: Химия, 1991. – 304 с.
31. Bunzli J. -C. G., Eliseeva S. V. Lanthanide NIR luminescence for telecommunications, bioanalyses and solar energy conversion // Journal of Rare Earths. 2010, Vol. 28, P. 824–842.
32. Zhuravlev K. P., Kudryashova V. A., Tsaryuk V. I. Luminescence and energy transfer processes in europium and terbium complexes with 2-substituted 95

cycloalkanones and 1,10-phenanthroline derivatives//Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2016, № 314. С. 14 – 21.

33. Яцимирский К. Б., Костромина Н. А., Шека З. А., Давиденко Н. К., Крисс Е. Е., Ермоленко В. И. ХИМИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ– Киев: Наукова думка, 1966. С. 493

34. De Silva C. R., Maeyer J. R., Dawson A., Zheng Z. Adducts of lanthanide β -diketonates with 2,4,6-tri(2-pyridyl)-1,3,5-triazine: Synthesis, structural characterization, and photoluminescence studies//Journal of Polyhedron. 2007, №26. С. 1229–1238.

35. Z. Ahmed, K. Iftikhar. Variant coordination sphere for efficient photo- and electroluminescence of 0. 4-1. 8 Im, of lanthanide(III) complexes containing α,β -diketone ligand with low vibrational frequency C—F bonds and a flexible 2,2'-bipyridine ligand//Journal of Polyhedron. 2015. №85. С. 570–592.

36. Voloshin A. I., Shavaleev N. M., Kazakov V. P. Mono-thio- β -diketonates — a new type of ligands suitable for sensitization of lanthanide luminescence. Infrared luminescence of an intensely colored neodymium and ytterbium mono-thio- β -diketonate chelates//Photochemistry and Photobiology. 2000. Vol. 93, №2. P. 115–118.

37. Voloshin A. I., Shavaleev N. M., Kazakov V. P. Water enhances quantum yield and lifetime of luminescence of europium(III) tris- β -diketonates in concentrated toluene and acetonitrile solutions//Journal of Luminescence. 2001. Vol. 93. № 3. P. 191 – 197.

38. Khalil k. Abid and David E. Fenton Lanthanide Complexes of Compartmental Ligands // Journal Inorganica Chimica Acta Reviews. 1984. Vol. 94. P. 73–74.

39. Cristévaó B., Osypiuk D., Mirosław B., Bartyzel A. Syntheses, crystal structures, thermal and magnetic properties of new heterotrinnuclear $\text{Cu}^{\text{II}} - \text{Ln}^{\text{III}} - \text{Cu}^{\text{II}}$ complexes incorporating N_2O_4 - donor Schiff base ligands // Journal of Polyhedron. 2018. Vol. 144. P. 225–233.

40. Bin Wu., Wei-Min Lu., Xiao-Ming Zheng. Crystal Structure and Magnetic Property of Heteronuclear Copper-Lanthanum Carboxylate Complex Chinese // Journal of Chemistry. 2002. Vol. P. 846–850.

41. Chen Z Q., Bian Z Q., Huang C H. Functional Ir-III complexes and their applications // *Journal of Advanced Materials*. 2010. Vol. 22. P. 1534.

42. Tan X., Che Y.-X., Zheng J.-M. Two tetranuclear $3d-4f$ complexes: Syntheses, structures and magnetic properties // *Journal of Inorganic Chemistry Communications*. 2013. Vol. 37. P. 17–20.

43. Eliseeva S V, Bünzli J C G. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences // *Journal of Chemical Society Reviews*. 2010. Vol. 39. P. 189.

44. Tan X., Ji X., Zheng J.-M. Heterometallic tetranuclear $3d-4f$ complexes: Syntheses, structures and magnetic properties // *Journal of Inorganic Chemistry Communications*. 2015. Vol. 60. P. 27–32.

45. Ward M D. Mechanisms of sensitization of lanthanide(III)-based luminescence in transition metal lanthanide and anthracene lanthanide dyads // *Journal of Coordination Chemistry Reviews*. 2010. Vol. 254. P. 2634.

46. Fang-Fang Chen., Zhu-Qi Chen., Zu-Qiang Bian., Chun-Hui Huang. Sensitized luminescence from lanthanides in $d-f$ bimetallic complexes // *Journal of Coordination Chemistry Reviews*. 2010. Vol. 254. P. 991–1010.

47. Bo Q B., Sun G X., Geng D L. Novel three-dimensional pillared-layer Ln(III)-Cu(I) coordination polymers featuring spindle-shaped heterometallic building units // *Journal of Inorganic Chemistry*. 2010. Vol. 49. P. 561.

48. Li X L., Zhang K J., Li J J., Cheng X X., Chen Z N. Dual luminescent dinuclear gold(I) complexes of terpyridyl-functionalized Alkyne ligands and their efficient sensitization of Eu^{III} and Yb^{III} luminescence // *Journal of Inorganic Chemistry*. 2010. Vol. 22. P. 3449 – 3457.

49. Bo Q B., Sun G X., Geng D L. Novel three-dimensional pillared-layer Ln(III)-Cu(I) coordination polymers featuring spindle-shaped heterometallic building units // *Journal of Inorganic Chemistry*. 2010. Vol. 49. P. 561.

50. Cheng X X., Chen Z N. Dual luminescent dinuclear gold(I) complexes of terpyridyl-functionalized Alkyne ligands and their efficient sensitization of Eu^{III} and Yb^{III} luminescence // *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2010. P. 3449.

51. Мешкова С.Б., Кузьмин В.Е., Топилова З.М., Огниченко Л.Н., Чеботарская И.И., Кириак А.В., Городнюк В.П. О связи люминесценции разнометалльных комплексов тербий-медь-поданд со структурой лигандов. ЖНХ. 2009. Том. 54, № 7. С. 1090–1096.

52. Nishide H., Izushi T., Arai H., Yoshioka N., Tsuchida E. Complexation Constants of Lanthanide Ions with Poly(Methacrylic Acid) and its Copolymers // Journal of Macromolecular Science. 2006. Vol. 24, № 3-4. P. 343–351.

53. Hou L. P., Su Y. B., Yang Y., Gao Y. P. Synthesis, characterization, and fluorescence properties of lanthanide complexes with the copolymers of 2-butenedioic acid (z)-mono-ethyl ester and styrene // Journal of Applied Polymer science. 2011. Vol. 123, № 1. P. 372–378.

54. Luo Ya., Yana Q., Zhanga Zh., Yua Xi. et al. White LED based on poly(N-vinylcarbazole) and lanthanide complexes ternary co-doping system // Journal of Photochemistry and Photobiology. 2009. Vol. 206, № 1. P. 102–108.

55. Chapin E. S., Twohig E. F., Keys L. D., Goraki K. U. The preparation and properties of chelates of transition metal ions with the homopolymers and copolymers of β -vinylbenzoylacetone // J. Applied Polymer Science. 1982. Vol. 112, № 3. P. 811–820.

56. Voloshanovsky I. S., Kitsenko N. A., Ishkov Yu. V., Merza A. Synthesis of vinylporphyrin metallocomplexes and their copolymerization with methylmethacrylate and acrylonitrile // Ukr. Polymer J. 1995. Vol. 4, № 1-2. P. 50–56.

57. Валуев Л.И., Зубов В.П., Кабанов В.А., Каргин В.А. Влияние неорганических комплексообразователей на радикальную сополимеризацию // ДАН СССР. 1969. Т. 185, № 2. С. 342–345

58. Гетьманчук Ю.П. Полімерна хімія. Частина I. Радикальна полімеризація / Гетьманчук Ю. П. – Київ: Київський університет. 1999. 143 с.

59. Tujii Y., Kikuchic K., Matsutani K. Template Synthesis of Polymer Schiff Base Cobalt(III) Complex and Formation of Specific Cavity for Chiral Amino Acid // Chem. Lett. 1984. Vol. 13, № 9. P. 1487–1490.

60. Мирочник А.Г. Фото-, механо- и термостимулированные процессы в комплексных соединениях лантаноидов и р-элементов : автореф. дис. на соискание науч. степени докт. хим. наук: спец. 02. 00. 04 "физическая химия" / Мирочник А.Г. – Владивосток, 2007. – 48 с.

61. Crosby G. A., Whan R. E., Freeman J. J. Spectroscopic studies of rare earth chelates // *Journal of Chemical Physics*. 1962. Vol. 66, № 12. P. 2493–2499.

62. Гайдук М.И. Спектры люминесценции европия / Гайдук М. И., Золин В. Ф., Гайгерова Л. С. – М. : Наука, 1974. – 195 с.

63. Туранова О.А., Туранов А.Н., Овчинников И.В., Галяметдинов Ю.Г. Жидкокристаллические и ориентационные свойства комплексов лантаноидов с 3-аминодикетоном // *Координационная химия*. 2005. Т. 31, № 10. С. 796-800.

64. Каткова М.А., Витухновский А.Г., Бочкарёв М.Н. Координационные соединения редкоземельных металлов с органическими лигандами для электролюминесцентных диодов // *Успехи химии*. 2005. Т. 74, № 12. С. 1193–1215.

65. Мартыненко Л.И. Особенности комплексообразования редкоземельных элементов (III) // *Успехи химии*. 1991. Т. 60, № 9. С. 1969–1998.

66. Weissman S.I. Intramolecular Energy Transfer The Fluorescence of Complexes of Europium // *Journal of Chemical Physics*. 1942. Vol. 10, № 4. P. 214–218.

67. Guo Y. L., Dou W., Wang Y. J., Zhou X. Y., Liu W. S. Synthesis, characterization and luminescence properties of rare earth complexes with a new biphenylamide // *Journal of Luminescence*. 2013. Vol. 135. P. 84–88.

68. Chen X., Li C., Ai F., Qu X., Liu K. Syntheses, crystal structures, and luminescence of two lanthanide coordination polymers based on 5-(3',4'-bis(tetrazol-5-yl)phenoxy)isophthalic acid and 1,10-phenanthroline // *Journal of Molecular Structure*. 2017. Vol. 1133, № 1. P. 1–30

69. Shen C.Q., Yan T.L., Wang Y.T., Ye Z.J., Xu C.J., Zhou W.J. Synthesis, structure and luminescence properties of binary and ternary complexes of lanthanide (Eu³⁺, Sm³⁺ and Tb³⁺) with salicylic acid and 1,10-phenanthroline // *Journal of Luminescence*. 2016. Vol. 184. P. 1–35.

70. Metlin M. T., Ambrozevich S. A., Metlina D. A., Vitukhovskiy A. G., Taydakov I. V. Luminescence of pyrazolic 1,3-diketone Pr^{3+} complex with 1,10-phenanthroline // *Journal of Luminescence*. 2017. Vol. 188, №34. P. 1–19.

71. Viana R. S., Oliveira C. A. F., Chojnacki J., Barros B. S., Alves-Jr S., Kulesza J. Structural and spectroscopic investigation of new luminescent hybrid materials based on calix[4]arene-tetracarboxylate and Ln^{3+} ions ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}$ or Eu) // *Journal of Solid State Chemistry*. 2017. Vol. 251. P. 1–25.

72. Heller A. Formation of hot OH bonds in the radiationless relaxations of excited rare earth ions in aqueous solutions // *Journal of the American Chemical Society* 1966. Vol. 88, № 9. P. 2058–2059.

73. Haas Y., Stein G. Pathways of radiative and radiationless transitions in europium(III) solutions: role of solvents and anions // *Journal Physical Chemistry* 1971. Vol. 75, № 24. P. 3668–3681.

74. Yan B., Zhang H., Wang S., Jiazuan Ni., Intramolecular energy transfer mechanism between ligands in ternary rare earth complexes with aromatic carboxylic acids and 1,10-phenanthroline // *Journal of Photochemistry and Photobiology*. 1998. Vol. 116. P. 209-214.

75. Ahmed Z., Iftikhar K. Synthesis, luminescence and NMR studies of lanthanide (II) complexes with hexafluoroacetylacetone and phenanthroline. Part II. *Inorg. Chim. Acta*. 2012. P. 165-176.

76. Pereira da Silva P. S., Martin-Ramos P., Silva M. R., Lavin V., Chamorro-Posada P., Martin-Gil J. X-ray analysis, molecular modeling and NIR-luminescence of erbium(III) 2,4-octanedionate complexes with N,N-donors // *Journal of Polyhedron*. 2014. Vol. 81. P. 485-492.

77. Eliseeva S. V., Bunzli J. -C. G. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences // *Journal of Chemical Society Reviews*. 2010. № 1. P. 189–227.

78. Каткова М. А., Витухновский А. Г., Бочкарев М. Н. Координацион-

ные соединения редкоземельных металлов с органическими лигандами для электролюминесцентных диодов // Успехи химии. 2005. Т. 74, № 18. С. 1193–1215.

79. Reyes R. et al. Growth and characterization of OLED with samarium complex as emitting and electron transporting layer // Thin Solid Films. 2002. Vol. 420. P. 23–29.

80. Xinwen Zhang. et al. Solution-processed white organic light-emitting diodes with mixed-host structures // Journal of Luminescence. 2012. Vol. 132, №3. P. 697–701.

81. De Leon-Rodriguez L.M. et al. Sherry Responsive MRI agents for sensing metabolism in vivo // Acc. Chem. Res. 2009. Vol. 42. P. 948–957.

82. Fan Y.H. et al. Synthesis, characterization, and antibacterial activity of new rare-earth ion complexes with unsymmetrical Schiff base ligand // Russian Journal of Coordination Chemistry. 2007. Vol. 33. P. 535–538.

83. Carter S. A., Angelopoulos M., Karg S. Polymeric anodes for improved polymer light-emitting diode performance // Appl. Phys. Lett. 1997. Vol. 70, № 16. P. 2067–2069.

84. Kido J., Nagai K., Ohashi Y. Electroluminescence in a Terbium Complex // Chem. Lett. 1990. Vol. 19, № 4. P. 657–660.

85. Kido J., Nagai K., Okamoto Y., Skothein T. Electroluminescence from Polysilane Film Doped with Europium Complex // Chem. Lett. 1991. № 7. P. 1267–1270.

86. Xiang N.J., Leung L.M., So S. K., Gong M.L. Preparation and photoluminescence of a novel β -diketone ligand containing electro-transporting group and its europium(III) ternary complex // Spectrochim. Acta, Part A: Mol. Biomol. Spectrosc. 2006. Vol. 65, № 3-4. P. 907–911.

87. Okada K., Wang Y. -F., Nakaya T. A novel red organic electroluminescent device using Eu complex as an emitting layer // *Synthetic Metals*. 1998. Vol. 97, №2. P. 113–116.

88. Okada K., Wang Y-F., Chen T-M., Kitamura M., Nakaya T., Inoue H. Bright red light-emitting organic electroluminescent devices based on a novel thiophene-containing europium complex as an emitting layer // *J. Mater. Chem.* 1999. Vol. 9, №12. P. 3023–3026.

89. Wang J., Wang R., Yang J., Zheng Z., Carducci M. D., Cayou T., Peyghambarian N., Jabbour G. E. First Oxadiazole-Functionalized Terbium(III) β -Diketonate for Organic Electroluminescence. // *J. Amer. Chem. Soc.* 2001. Vol. 123, №25. P. 6179–6180.

90. Okada K., Uekawa M., Wang Y-F. Red Organic Electroluminescent Devices Based on Novel Furan Contained Eu Complex as an Emitting Layer // *Chem. Lett.* 1998. Vol. 27, №8. P. 801–802.

91. Okada K., Wang Y-F., Nakaya T. A novel red organic electroluminescent device using Eu complex as an emitting layer // *Synth. Met.* 1998. Vol. 97, № 2. P. 113–118.

92. Okada K., Wang Y-F., Chen T-M. Bright red light-emitting organic electroluminescent devices based on a novel thiophene-containing europium complex as an emitting layer // *J. Mater. Chem.* 1999. Vol. 9, №12. P. 3023–3029.

93. Pyo S.W., Lee S.P., Lee H.S. White-light-emitting organic electroluminescent devices using new chelate metal complexes // *Thin Solid Films*. 2000. Vol. 363, № 1–2. P. 232–235.

94. Yu S., Zhou L., Zhang H. Lee Efficient Electroluminescence from New Lanthanide (Eu^{3+} , Sm^{3+}) Complexes // *Inorg. Chem.* 2005. Vol. 44, № 5. P. 1611–1618.

95. Еремина Н.С., Мешкова С.Б., Дегтяренко К.М. Фотоэлектр люминесценция разнолигандных комплексов $\text{Eu}(\text{III})$ // *Журн. прикл. спектроскопии*. 2012. Т. 79, №2. С. 214–219.

96. WangJ., WangR., YangJ. First Oxadiazole-Functionalized Terbium(III) β -Diketonate for Organic Electroluminescence // J. Amer. Chem. Soc. 2001. Vol .123, № 25. P. 6179–6180.

97. Liang F., ZhouQ., ChengY. Oxadiazole-Functionalized Europium(III) β -Diketonate Complex for Efficient Red Electroluminescence // Chem. Mater. 2003. Vol. 15, № 10. P. 1935–1937.

98. Sun P-P., DuanJ-P., ShihH-T., ChengC-H., Europium complex as a highly efficient red emitter in electroluminescent devices // Appl. Phys. Lett. 2002. Vol .81. P. 792 – 797.