

УДК 54.057+ 546.65+ 535.37

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНИДОВ(III) НА ОСНОВЕ 2-[[[(4-ХЛОРФЕНИЛ)АМИНО)МЕТИЛЕН]-5,5-ДИМЕТИЛ- ЦИКЛОГЕКСАН-1,3-ДИОНА

© 2024 г. К. С. Смирнова¹, Е. А. Санженикова¹, И. В. Ельцов², И. П. Поздняков³,
А. А. Русских⁴, В. В. Доценко⁴, Е. В. Лидер^{1,*}

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, Россия

³Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, Новосибирск, Россия

⁴Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

*e-mail: lisalider@gmail.com

Поступила в редакцию 03.11.2023 г.

После доработки 07.11.2023 г.

Принята для публикации 07.11.2023 г.

На основе 2-[[[(4-хлорфенил)амино)метилен]-5,5-диметил-циклогексан-1,3-диона (L) синтезированы пять координационных соединений с общей формулой $[\text{LnL}_2(\text{NO}_3)_3]_n$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu (I)}, \text{Sm (II)}, \text{Tb (III)}, \text{Dy (IV)} \text{ и } \text{Gd (V)}$). Кристаллические структуры лиганда и комплекса III установлены методом РСА монокристаллов (CCDC № 2298715 (L) и 2298716 (III)). Комплекс III является полимерным за счет бидентатно-мостиковой координации лиганда атомами кислорода фрагмента циклогександиона, координационное число центрального атома равно десяти. По данным РФА, все полученные поликристаллические соединения изоструктурны монокристаллам комплекса III. Исследованы фотолюминесцентные свойства лиганда и координационных соединений в поликристаллическом состоянии. Показано, что перенос энергии с лиганда на ион лантанида(III) по “антенному” механизму происходит в случае соединений европия(III), самария(III) и тербия(III). Наибольшее значение квантового выхода среди серии комплексов наблюдается для соединения I (21.9%), а значение эффективности сенсibilизации для комплекса европия(III) составляет 43.5%.

Ключевые слова: комплексы лантанидов(III), β-енаминдион, полимерные соединения, кристаллическая структура, фотолюминесценция

DOI: 10.31857/S0132344X24050026 EDN: NKMRCQ

Координационная химия редкоземельных элементов (РЗЭ) является активно развивающимся направлением в химии [1–10]. Данные соединения привлекают внимание своими люминесцентными свойствами: для каждого элемента характерен свой диапазон излучения, а суммарно люминесценция комплексов лантанидов(III) проявляется от ближней ультрафиолетовой до инфракрасной области электромагнитного излучения. В основном люминесценция координационных соединений РЗЭ происходит по “антенному” механизму, в основе которого лежит процесс передачи энергии с лиганда на ион лантанида(III) [11]. В качестве лигандов выступают различные кислород-, азот-, фосфор- и серосодержащие органические соединения, при этом список возможных лигандов для получения комплексных соединений РЗЭ с высокими люминесцентными характеристиками продолжает

расширяться. Одним из таких примеров “новых” малоизученных лигандов являются енамины – соединения с неароматическим звеном $\text{R}_2\text{N}-\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})-\text{C}(\text{H})=\text{O}$, где карбонильный и енаминовый $\text{R}_2\text{N}-\text{C}(\text{H})=\text{CH}_2$ фрагменты формируют сопряженную систему, допускающую образование внутримолекулярной водородной связи. Данные соединения являются универсальными прекурсорами для органического синтеза [12–21], а также привлекают внимание своими свойствами, такими как биологическая активность [22–27] и флуоресценция [28, 29].

В представленной работе в качестве лиганда использовался 2-[[[(4-хлорфенил)амино)метилен]-5,5-диметил-циклогексан-1,3-дион (L). Ранее уже были получены и структурно охарактеризованы комплексы лантанидов(III) на основе 2-[[[(фениламино)метилен]-5,5-диметил-цикло-

гексан-1,3-диона и его пара- и мета-метокси-замещенных производных [30–32]. Установлено, что лиганд без заместителей в бензольном кольце проявляет как монодентатный, так и бидентатно-мостиковый способ координации, что приводит к формированию комплексов цепочно-полимерного строения [30]. При этом комплексы РЗЭ с метоксизамещенными производными являются полимерными слоистыми соединениями за счет мостиковой координации лигандов. Наибольший квантовый выход среди этих лигандов достигается для пара-метокси-производного (41%), а среди комплексов – для соединения европия(III) с незамещенным производным (15%).

Синтез лиганда L ранее был описан в литературе в ряде работ. Например, реакцией 4-хлорфенилизонитрила с димедоном в присутствии ди(трет-бутил)пероксида в дихлорэтане при 80°C соединение L было синтезировано с выходом 84% [33]. С выходом 65% енаминодикетон может быть получен реакцией 5,5-диметил-2-(этоксиметил)циклогексан-1,3-диона с 4-хлоранилином при кипячении в 1,4-диоксане [34]. Помимо этого, лиганд может быть выделен с высокими выходами при кратковременном нагревании (120–130°C) смеси триэтилортоформиата, 4-хлоранилина и димедона [35–39] (схема 1). Подобные 2-(анилинометил)-1,3-дикетоны сами по себе представляют интерес как гербициды [37], потенциальные противотуберкулезные агенты [36], функциональные строительные блоки для тонкого органического синтеза [40–46] и пер-

спективные лиганды для получения координационных соединений переходных металлов [30–32, 47–49].

Настоящая статья посвящена дизайну, синтезу и характеристике координационных соединений ряда лантанидов(III) с 2-[[4-(4-хлорфенил)амино]метил]-5,5-диметил-циклогексан-1,3-дионом, а также детальному исследованию фотолюминесцентных свойств полученных комплексов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза координационных соединений использовали коммерчески доступные реактивы без дополнительной очистки: нитраты лантанидов(III) (99,9%; Sigma-Aldrich), пропанол-2 квалификации “х.ч.” и хлористый метилен квалификации “х.ч.”.

Синтез 2-[[4-(4-хлорфенил)амино]метил]-5,5-диметил-циклогексан-1,3-диона (L). Смесь 1.00 г (7.1 ммоль) димедона, 0.90 г (7.1 ммоль) 4-хлоранилина и 1.5 мл (9.0 ммоль) свежеперегнанного триэтилортоформиата нагревали в вialsе объемом 20 мл при интенсивном перемешивании до полной гомогенизации реакционной массы и начала кипения. Через 1–2 мин наблюдали кристаллизацию реакционной массы. Смесь охлаждали, осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из *n*-бутанола. Кристаллы в виде бесцветных игл отделяли, промывали бутанолом и петролейным эфиром, высушивали при 75°C. Выход после перекристаллизации 1.47 г (74%).

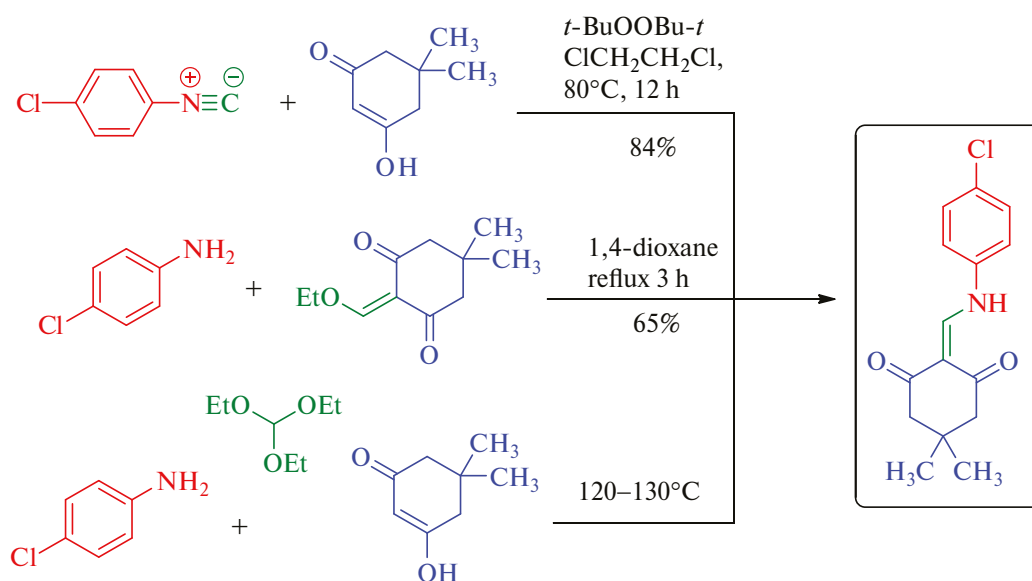


Схема 1. Возможные способы синтеза 2-[[4-(4-хлорфенил)амино]метил]-5,5-диметил-циклогексан-1,3-диона.

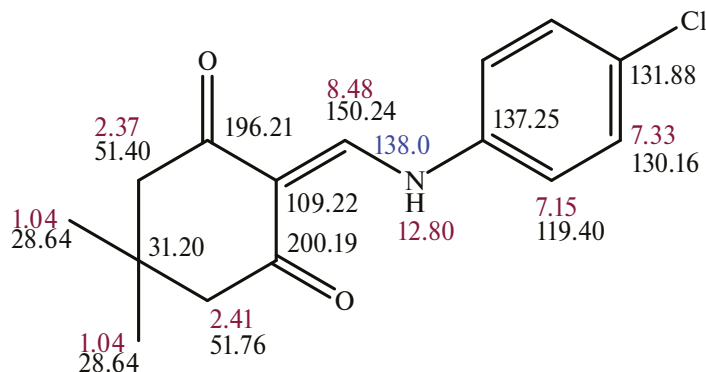


Схема 2. Структурная формула 2-(((4-хлорфенил)амино)метил)-5,5-диметил-циклогексан-1,3-диона (L) и соответствие полос лиганда по данным спектроскопии ЯМР.

Чистота органического лиганда подтверждена спектроскопией ЯМР (схема 2).

ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3 ; δ , м.д.): 1,04 (s, 6H, CH_3), 2,37 (s, 2H, 4- CH_2), 2,41 (s, 2H, 6- CH_2), 7,15 (d, 2H, $J = 8.8$ Гц, 2'-CH), 7,33 (d, 2H, 3'-CH), 8,48 (d, 1H, $J = 13.5$ Гц, 2-CH), 12,8 (br, d, 1H, NH). ЯМР ^{13}C (126 МГц, CDCl_3 ; δ , м.д.): 28,64 (CH_3), 31,20 (5-C), 51,40 (4-C), 51,76 (6-C), 109,22 (1-C), 119,40 (2'-C), 130,16 (3'-C), 131,88 (4'-C), 137,25 (1'-C), 150,24 (2-C), 196,21 (3-C); $^2J_{\text{CH}} = 6$ Гц, $^3J_{\text{цис-CH}} = 3$ Гц, 200,19 (7-C); $^2J_{\text{CH}} = ^3J_{\text{транс-CH}} = 6,4$ Гц). ЯМР ^{15}N (51 МГц, HCONH_2 ; δ , м.д.): 138,0 ($^1J_{\text{NH}} = 90$ Гц).

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

Синтез $[\text{EuL}_2(\text{NO}_3)_3]_n$ (I). Навеску лиганда (1,0 ммоль, 0,27 г) добавляли при перемешивании к раствору $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1,0 ммоль, 0,44 г) в изопропиловом спирте (5,0 мл). После растворения лиганда L в течение получаса наблюдалось образование белого осадка комплекса. Полученный осадок отфильтровывали через стеклянный фильтр, промывали изопропиловым спиртом и высушивали на воздухе. Выход I—0,39 г (87%).

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3237–3159 $\nu(\text{NH})$; 2957, 2926, 2872–2856 $\nu(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$; 1485, 1464, 1454, 1–1537, 1317, 1298, 1271, 1157, 1136, 1124, 862 $R_{\text{колец}}$, 1498, 1337, 816 $\nu(\text{NO}_3^-)$.

Найдено, %: C 40,0; H 3,9; N 7,8.
Для $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{N}_5\text{O}_{13}\text{Cl}_2\text{Eu}$
вычислено, %: C 40,3; H 3,6; N 7,8.

Синтез $[\text{SmL}_2(\text{NO}_3)_3]_n$ (II) выполняли по методике, аналогичной для I, с использованием гексагидрата нитрата самария(III) вместо европия(III). Мольное соотношение реагентов в синтезе составляло 1 : 1, загрузка уменьшена в 2 раза по сравнению с синтезом комплекса I (0,50 ммоль). Полученный осадок промывали хлористым метиленом. Выход II—0,17 г (77%).

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

Найдено, %: C 39,6; H 3,4; N 7,8.
Для $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{N}_5\text{O}_{13}\text{Cl}_2\text{Sm}$
вычислено, %: C 40,4; H 3,6; N 7,8.

Синтез $[\text{TbL}_2(\text{NO}_3)_3]_n$ (III) выполняли по методике, аналогичной для I, с использованием пентагидрата нитрата тербия(III) вместо гексагидрата нитрата европия(III). Маточный раствор оставляли для кристаллизации при температуре -4°C , через 2 недели образовались бесцветные монокристаллы. Выход III—0,15 г (82%).

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

Найдено, %: C 39,9; H 3,5; N 7,7.
Для $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{N}_5\text{O}_{13}\text{Cl}_2\text{Tb}$
вычислено, %: C 40,0; H 3,6; N 7,8.

Синтез $[\text{DyL}_2(\text{NO}_3)_3]_n$ (IV). Лиганд L (0.5 ммоль, 0.14 г), растворенный в 1,0 мл хлористого метилена, добавляли при перемешивании к изопропанольному раствору (3.0 мл) $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1.0 ммоль, 0.44 г). После длительного перемешивания наблюдалось образование белого осадка, который отфильтровывали через стеклянный фильтр, промывали изопропиловым спиртом и высушивали на воздухе. Выход IV—0.14 г (62%).

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

Найдено, %: C 39.8; H 3.4; N 7.9.

Для $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{N}_5\text{O}_{13}\text{Cl}_2\text{Dy}$

вычислено, %: C 39.9; H 3.6; N 7.7.

Синтез $[\text{GdL}_2(\text{NO}_3)_3]_n$ (V). Растворенный в 2.5 мл хлористого метилена лиганд (0.5 ммоль, 0.14 г) добавляли при перемешивании к изопропанольному раствору (2.0 мл) $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.5 ммоль, 0.22 г). После длительного перемешивания наблюдалось образование белого осадка, который отфильтровывали через стеклянный фильтр, промывали изопропиловым спиртом и высушивали на воздухе. Выход V 0.17 г (77%).

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3237–3159 $\nu(\text{NH})$; 2957, 2926, 2872–2856 $\nu(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$; 1485, 1464, 1454, 1–1537, 1317, 1298, 1271, 1157, 1136, 1124, 862 $R_{\text{кольца}}$, 1498, 1337, 816 $\nu(\text{NO}_3^-)$.

Найдено, %: C 39.8; H 3.4; N 7.9.

Для $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{N}_5\text{O}_{13}\text{Cl}_2\text{Gd}$

вычислено, %: C 40.1; H 3.6; N 7.8.

Элементный (C, H, N) анализ выполнен в Аналитической лаборатории Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН на анализаторе agio MICRO cube. ИК-спектры образцов, приготовленных в виде суспензий в вазелиновом и фторированном масле, записывали на Фурье-спектрометре Scimitar FTS 2000 в области 4000–400 см^{-1} . Рентгенофазовый анализ выполнен на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_α -излучение, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, Ni-фильтр, диапазон измерений 2θ от 5° до 40° , накопление 1 с в точке).

Спектры ЯМР регистрировали для лиганда (28 мг), растворенного в 0,6 мл CDCl_3 , при ком-

натной температуре на ФТ-спектрометре Bruker Avance III 500 с рабочими частотами 499.93; 125.71 и 50.66 МГц для ядер ^1H , ^{13}C и ^{15}N соответственно.

Спектры диффузного отражения поликристаллического лиганда и комплекса III регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV-3101PC в области 240–800 нм, ширина щели 5 нм. Точность калибровки оси длин волн равна ± 0.3 нм для ультрафиолетового и видимого диапазонов, погрешности измерения, связанные с рассеянным светом, составляли 0.01%. Сульфид бария использовали в качестве эталона. Спектры диффузного отражения снимали для расчета оптического поглощения в относительных единицах с использованием классической функции Кубелки–Мунка.

РСА монокристаллов лиганда L проведен на дифрактометре Agilent Xcalibur с детектором AtlasS2 при 288 К, а комплекса III – на дифрактометре Bruker D8 Venture при 150 К. В ходе эксперимента использовали монохроматического графитовое MoK_α -излучение ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Поправки на поглощение сделаны с помощью программ CrysAlisPro [50] для Agilent Xcalibur и SADABS [51] – для Bruker D8 Venture. Структуры расшифрованы и уточнены с использованием пакета программ SHELXT [52] и SHELXL [53] referred to simply as ‘a CIF’ в графическом интерфейсе OLEX2 [54]. Параметры атомного теплового смещения для неводородных атомов уточнены анизотропно. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены с помощью модели “наездника”. Кристаллографические данные и информация об уточненных структурах приведены в табл. 1.

Полная кристаллографическая информация депонирована в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2298715 (L) и 2298716 (III); http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Исследование фотолюминесцентных свойств проводили при комнатной температуре для поликристаллических образцов на спектрофлуориметре FLSP920 (Edinburg Instruments), который оснащен ксеноновой лампой и диодным лазером EPL-375. Для регистрации спектров излучения и возбуждения люминесценции использовали ксеноновую лампу, а в качестве источника возбуждения для регистрации кинетики флуоресценции лиганда – диодный лазер EPL-375 (Edinburg Instruments, $\lambda_{\text{возб}} = 375$ нм, длительность импуль-

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур L и III

Параметр	Значение	
	L	III
Брутто-формула	$C_{15}H_{16}NO_3Cl$	$C_{30}H_{32}N_5O_{13}Cl_2Tb$
<i>M</i>	277.74	900.42
Температура, К	288	150
Сингония	Триклинная	Моноклиная
Пространственная группа	$P\bar{1}$	$C2/c$
<i>a</i> , Å	5.7334(3)	14.3756(6)
<i>b</i> , Å	11.0450(7)	11.6235(4)
<i>c</i> , Å	11.3201(6)	20.8054(8)
α , град	103.111(5)	90
β , град	98.752(4)	92.691(2)
γ , град	97.149(5)	90
<i>V</i> , Å ³	680.56(7)	3472.6(2)
<i>Z</i>	2	4
ρ_{calc} , г/см ³	1.355	1.722
μ , мм ⁻¹	0.278	2.262
Размер кристалла, мм ³	0.12×0.06×0.05	0.06×0.05×0.03
Диапазон сканирования по 2 θ , град	3.76–57.91	4.86–55.01
Диапазон индексов <i>hkl</i>	$-7 \leq h \leq 7$, $-14 \leq k \leq 11$, $-13 \leq l \leq 14$	$-18 \leq h \leq 18$, $-15 \leq k \leq 15$, $-26 \leq l \leq 26$
Число отражений измеренных/независимых	5582/2961	18112/3969
R_{int} , R_{sigma}	0.0211, 0.0397	0.0712, 0.0623
Число ограничений /параметров	0/174	0/234
Добротность по F^2	1.068	1.057
R_1 , wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0454, 0.0986	0.0384, 0.0791
R_1 , wR_2 (для всех отражений)	0.0712, 0.1199	0.0484, 0.0826
Остаточная электронная плотность (max/min), e Å ⁻³	0.17/–0.23	1.63/–0.74

са 70 пс). Абсолютные значения квантовых выходов измеряли с помощью интегрирующей сферы Quanta-φ на спектрометре Fluorolog 3 (Horiba Jobin Yvon) с охлаждаемым модулем регистрации фотонов PC177CE-010 и фотоумножителем R2658. Fluorolog 3 использовали для регистрации кинетики фосфоресценции комплексов лантанидов(III) и фосфоресценции комплекса гадолиния(III) с задержкой импульса 0.15 мс ($\lambda_{возб} = 390$ нм, 77 К).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для синтеза органического лиганда L использовалась модифицированная методика, представленная в работах Вольфбайса [38, 39]. По этой методике к димедону добавляли 4-хлоранилин и триэтилортоформиат с последующим кипячением полученного раствора при перемешивании. Координационные соединения РЗЭ на основе L получали в изопропиловом спирте при мольном соотношении 1 : 1 или 2 : 1. Навеску

лиганда добавляли к нитрату лантанида(III), растворенного в изопропанолe. По данной методике, комплексы I–III были выделены в виде белых осадков. Добавление к нитрату лантанида(III) лиганда, растворенного в хлористом метиле, также приводит к образованию белого осадка аналогичного состава, который был выделен в ходе синтеза комплекса диспрозия(III) IV и гадолиния(III) V (схема 3). По данным элементного анализа, образуются координационные соединения с общей формулой $[LnL_2(NO_3)_3]$, при этом по рентгенофазовому анализу комплексы I–V являются изоморфными (рис. 1).

При комплексообразовании депротонирование лиганда не происходит, в ИК-спектрах лиганда и комплексов колебания NH-связи проявляются в виде широкой полосы в диапазоне 3240–3150 см⁻¹. Интенсивность полосы колебаний связи C=O при ~1661 см⁻¹ в спектрах комплексов увеличивается, при этом полосы при 1616, 1593, 1576 см⁻¹, наблюдающиеся в спек-

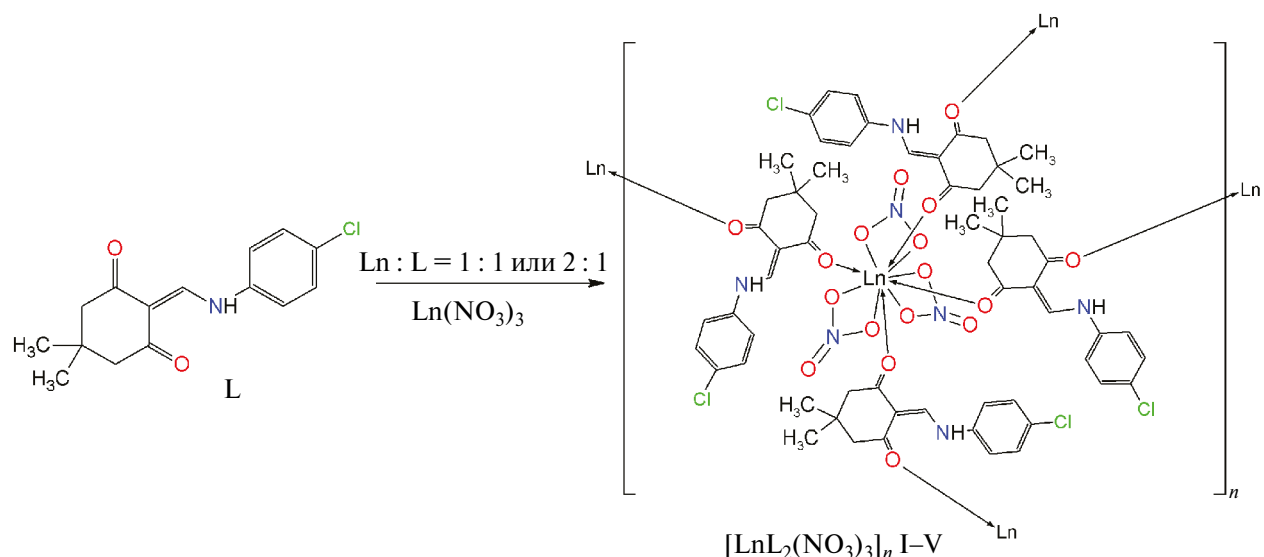


Схема 3. Схема синтеза комплексов I–V.

тре лиганда для связи C=O, проявляются в виде уширенной полосы в спектрах комплексов. Эти изменения для колебаний карбонильной группы указывают на участие этой группы в координации к ионам металла. Валентные колебания групп C–H проявляются в диапазоне 2960–2850 см⁻¹, деформационные – при 1480–830 см⁻¹,

а валентно-деформационные колебания фенильной группы наблюдаются при 1560–860 см⁻¹.

По данным рентгеноструктурного анализа, L кристаллизуется в centrosymmetric пространственной группе P $\bar{1}$ (триклинная сингония). Наблюдается внутримолекулярная водородная

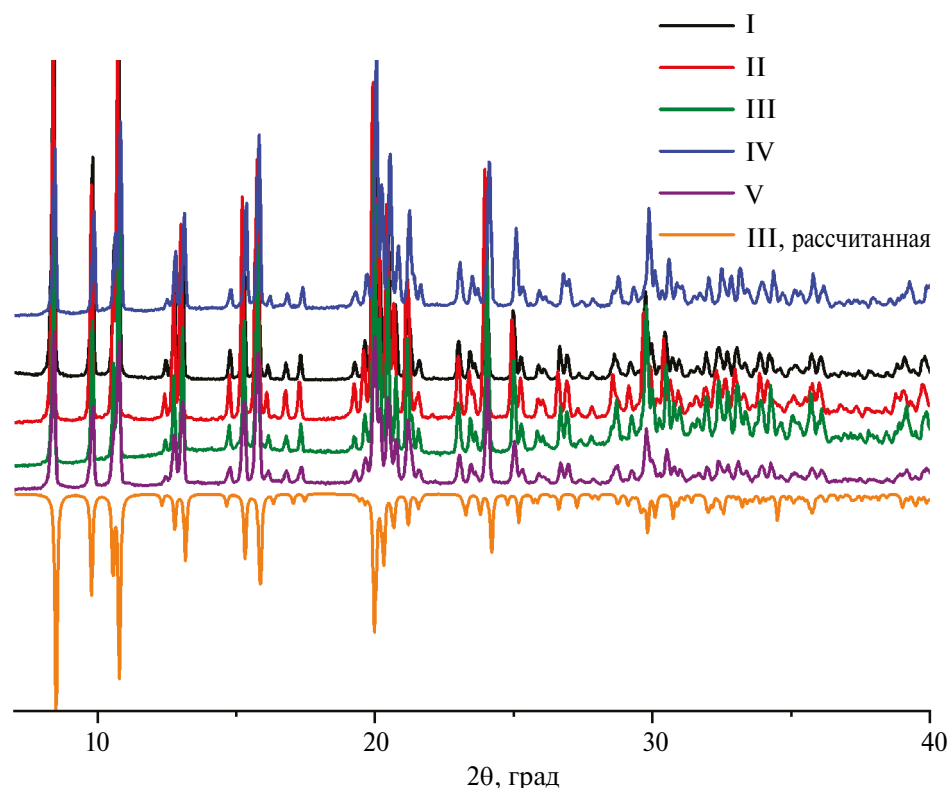


Рис. 1. Рассчитанная по структуре монокристалла (оранжевая линия) и экспериментальные порошковые дифрактограммы комплексов $[LnL_2(NO_3)_3]_n$.

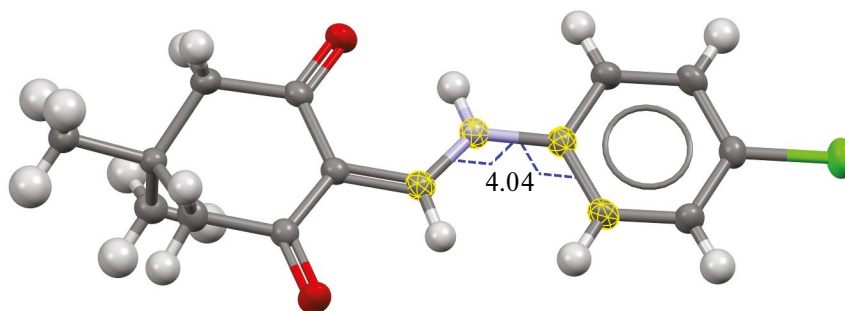


Рис. 2. Структура лиганда и торсионный угол C(H)–C–N–C(H) (φ_r) в L.

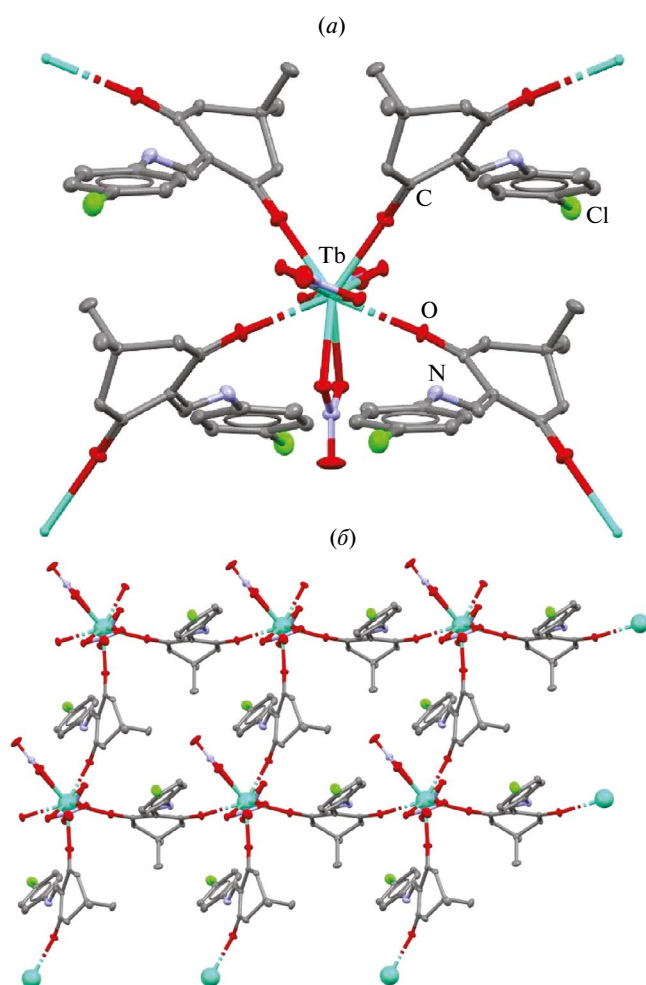


Рис. 3. Координационный узел комплекса $[\text{TbL}_2(\text{NO}_3)_3]_n$ (III) (a) и полимерная слоистая структура (б). Атомы водорода не показаны.

связь N–H $\cdots$ O с расстоянием между атомом водорода и кислорода 1.96 Å, которая сохраняется при комплексообразовании. Бензольное и циклогексановое кольца располагаются в одной плоскости, торсионный угол C(H)–C–N–C(H) (φ_r), проходящий через два атома углерода фенильной группы и атомы азота и углерода ена-

минонового фрагмента равен 4.04° (рис. 2). Присутствие атома хлора в системе приводит к образованию нековалентных взаимодействий Cl $\cdots$ Cl между соседними молекулами с расстоянием между атомами 3.42 Å.

Среди всей серии комплексов лантанидов(III) монокристаллы, подходящие для рентгеноструктурного анализа, получены только для соединения тербия(III). Комплекс кристаллизуется в пространственной группе $C2/c$ с моноклинной сингонией. Координационная сфера иона тербия(III) состоит из десяти атомов кислорода (рис. 3). В координации к центральному атому участвуют атомы кислорода фрагмента циклогександиона, лиганд демонстрирует бидентатно-мостиковый способ координации. Такая координация приводит к образованию полимерной слоистой структуры, которая располагается параллельно кристаллографической плоскости ab (см. рис. 3). По данным анализа SHAPE, координационный полиэдр близок к двухшапочной квадратной антипризме с параметром $S(D4d) = 2.73$. Как отмечалось выше, в некоординированном лиганде фенильная группа и енаминоновый фрагмент лежат в одной плоскости, при комплексообразовании наблюдается значительный поворот фенильной группы и торсионный угол увеличивается до 33.07°. Длины связи Tb–O(L) равны 2.44 и 2.34 Å, а Tb–O(NO_3) находятся в диапазоне 2.46–2.58 Å.

Комплекс III изоструктурен представленным ранее комплексным соединениям лантанидов(III) с 2-[[[(4-метокси)амино]метил]-5,5-диметил-циклогексан-1,3-дионом (L') [32]. Полимерные соединения идентичного состава $[\text{Ln}(\text{L}')_2(\text{NO}_3)_3]_n$ также кристаллизуются в моноклинной сингонии с пространственной группой $C2/c$, а торсионные углы лиганда увеличиваются при комплексообразовании и находятся в диапазоне 27.4°–28.4°. Длины связей Ln–O хорошо согласуются между двумя серия-

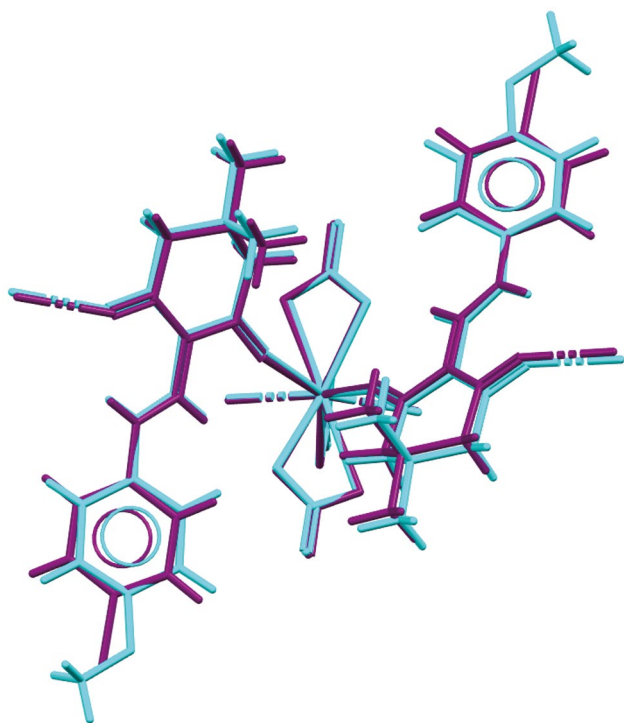


Рис. 4. Наложение кристаллических структур комплексов $[\text{TbL}_2(\text{NO}_3)_3]_n$ (III, фиолетовый цвет) и $[\text{Tb}(\text{L}')_2(\text{NO}_3)_3]_n$ (КБСД, бирюзовый цвет).

ми соединений, что отчетливо видно при наложении структур друг на друга (рис. 4).

Люминесценция лиганда L проявляется в синей области видимого диапазона электромагнитного излучения, при этом спектр эмиссии представлен в виде уширенной полосы (рис. 5). Квантовый выход люминесценции L составляет 22% при $\lambda_{\text{возб}} = 370$ нм. Кинетическая кривая затухания фотолюминесценции описывается биэкспоненциальной функцией, при этом времена жизни возбужденного состояния составляют 0.6 (52%) и 1.7 нс (48%) (рис. 6). Наличие и положение заместителя в бензольном кольце влияет на параметры фотолюминесценции органических соединений, что подтверждается работами с 2-[(фениламино)метил]-5,5-диметил-циклогексан-1,3-дионом [30], 2-[(4-метокси)амино]метил]-5,5-диметил-циклогексан-1,3-дионом [32] и с 2-[(3-метокси)амино]метил]-5,5-диметил-циклогексан-1,3-дионом [31]. Например, квантовый выход и времена жизни возбужденных состояний значительно больше у соединений с заместителями в *пара*-положении бензольного кольца по сравнению с незамещенным производным β -енаминдиона. Напротив, для

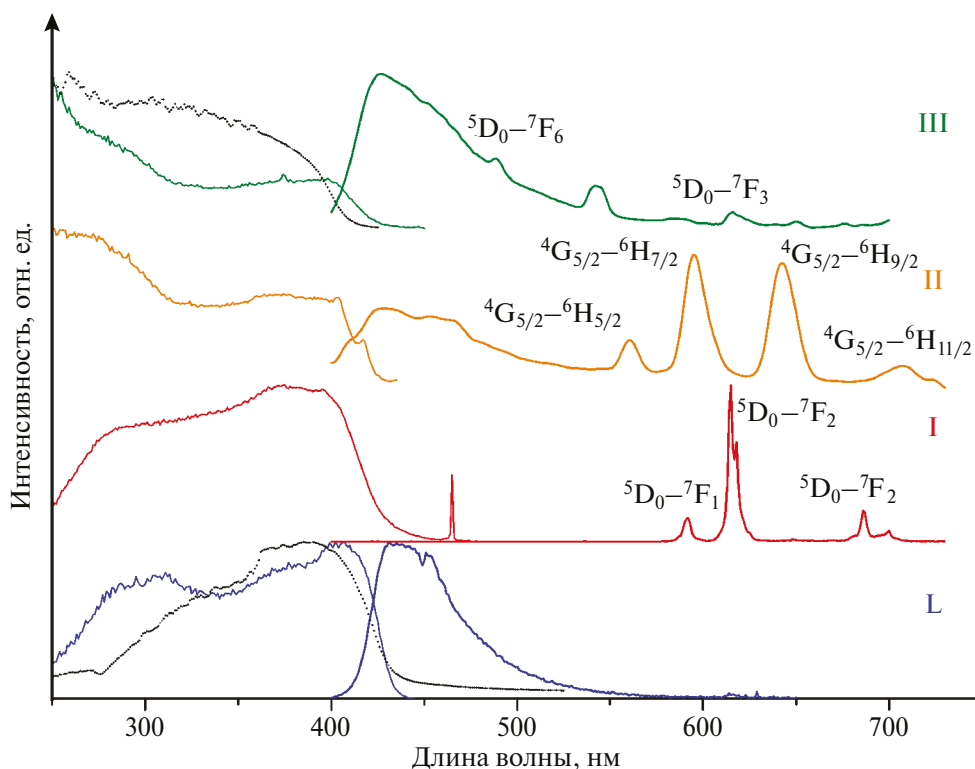


Рис. 5. Спектры диффузного отражения (пунктирные линии), возбуждения люминесценции и эмиссии для лиганда и комплексов I–II. Регистрация спектров излучения при $\lambda_{\text{возб}} = 370$ нм, а спектров возбуждения люминесценции при $\lambda_{\text{изл}} = 460$ нм для L, $\lambda_{\text{изл}} = 613$ нм для комплекса европия(III), $\lambda_{\text{изл}} = 594$ нм для комплекса самария(III) и $\lambda_{\text{изл}} = 545$ нм для комплекса тербия(III).

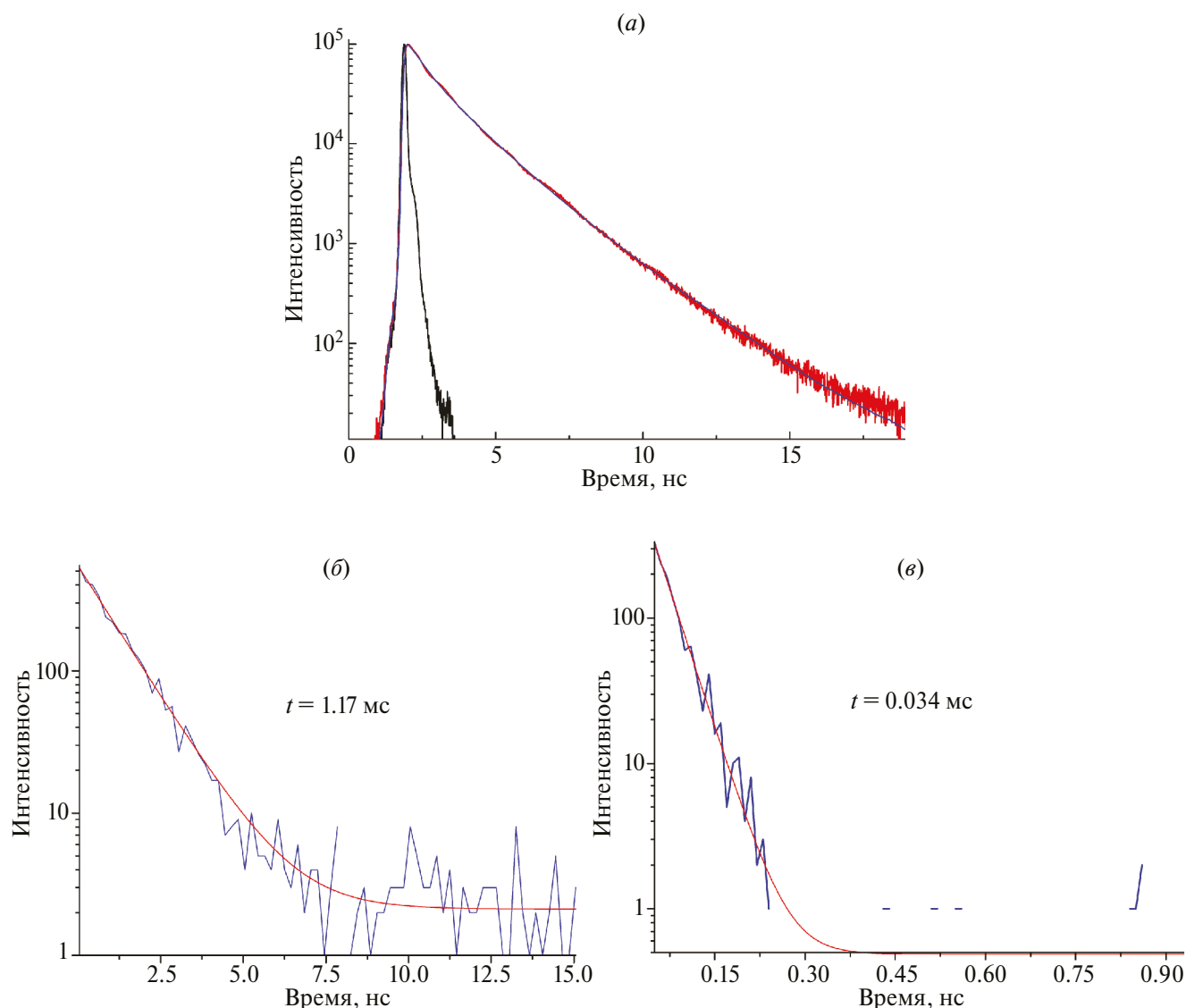
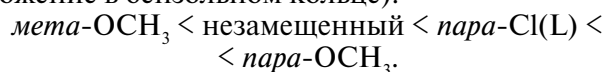


Рис. 6. Кинетические кривые люминесценции лиганда и комплексов: кинетическая кривая L обозначена красным цветом при $\lambda_{\text{возб}} = 375$ нм и $\lambda_{\text{изл}} = 470$ нм, биэкспоненциальная аппроксимация – синим со временами жизни 0.6 нс (52%) и 1.7 нс (48%), функция отклика прибора – черным (а); кинетическая кривая комплекса европия(III) обозначена синим цветом при $\lambda_{\text{возб}} = 370$ нм и $\lambda_{\text{изл}} = 615$ нм, аппроксимация – красным с характерным временем 1.17 мс (б); кинетическая кривая комплекса самария(III) обозначена синим цветом при $\lambda_{\text{возб}} = 370$ нм и $\lambda_{\text{изл}} = 595$ нм, аппроксимация – красным с характерным временем 0.034 мс (в).

лиганда с метоксигруппой в *мета*-положении бензольного кольца наблюдается значительное уменьшение как интенсивности излучения, так и квантового выхода. Таким образом, квантовый выход увеличивается в следующем ряду (для краткости обозначены только заместители и их положение в бензольном кольце):



При комплексообразовании спектры возбуждения люминесценции аналогичны спектру лиганда и хорошо согласуются со спектра-

ми диффузного отражения (рис. 5). В спектре эмиссии комплекса европия(III) I наблюдаются только узкие полосы переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 1, 2$ и 4), в отличие от спектров излучения комплексов самария(III) II и тербия(III) III. Для соединения II наблюдается малоинтенсивная полоса флуоресценции лиганда, а также узкие полосы, соответствующие переходам ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_J$ ($J = 5/2-11/2$). Спектр эмиссии комплекса III хорошо согласуется со спектром лиганда, при этом проявляются несколько полос с низкой интенсивностью, которые относятся к переходам ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$, где $J = 6-3$ (рис. 5). Квантовый

выход комплекса европия(III) равен 21.9% ($\lambda_{\text{возб}} = 375$ нм), а комплекса самария(III) – меньше 1%. Время жизни возбужденного состояния соединения I равно 1.17 мс, а для комплекса II – 0.034 мс (рис. 6).

Спектр эмиссии комплекса диспрозия(III) IV похож на спектр люминесценции лиганда. Исследование фосфоресценции комплекса гадолиния(III) V при 77 К и разложение полученного спектра на гауссовы функции показало, что энергия триплетного уровня лиганда составляет $20\,325\text{ см}^{-1}$ (рис. 7). Таким образом, “антенный” механизм для комплекса диспрозия(III) не проявляется, поскольку излучательный уровень иона Dy(III) находится выше, чем триплетный уровень лиганда.

Преобразование полученных спектров эмиссии в цветовые координаты (CIE) позволяет увидеть итоговый цвет излучения лиганда и комплексов (рис. 8). Кроме того, с помощью цветовых координат можно определить чистоту цвета излучения (насыщенность). Этот параметр демонстрирует, насколько близко исследуемый цвет находится к монохроматическому и вычисляется по формуле:

$$\text{Чистота цвета} = \frac{\sqrt{(x - x_6)^2 + (y - y_6)^2}}{\sqrt{(x_d - x_6)^2 + (y_d - y_6)^2}} \times 100\%,$$

где x и y являются координатами CIE исходного спектра, x_6 и y_6 – координаты CIE белого цвета, а x_d и y_d – координаты CIE доминирующей длины волны (красный, зеленый или синий). В качестве доминирующей длины волны для лиганда выбрано значение 450 нм (синий цвет), для комплексов европия(III) и самария(III) – 615 нм (красный цвет). Для лиганда данный параметр достигает значения 84.79%, а для соединений I и II – 92.01 и 18.68%. Таким образом, для характеристики цветового стимула необходимы значения координаты цветности CIE и чистоты цвета, а по данным ГОСТ Р 52870–2007 “Средства отображения информации коллективного пользования. Требования к визуальному отображению информации и способы измерения” чистота цвета основных цветных излучений должна быть больше 90%.

Процент поглощенных фотонов, приводящих к передаче энергии на ион РЗЭ, отражается в па-

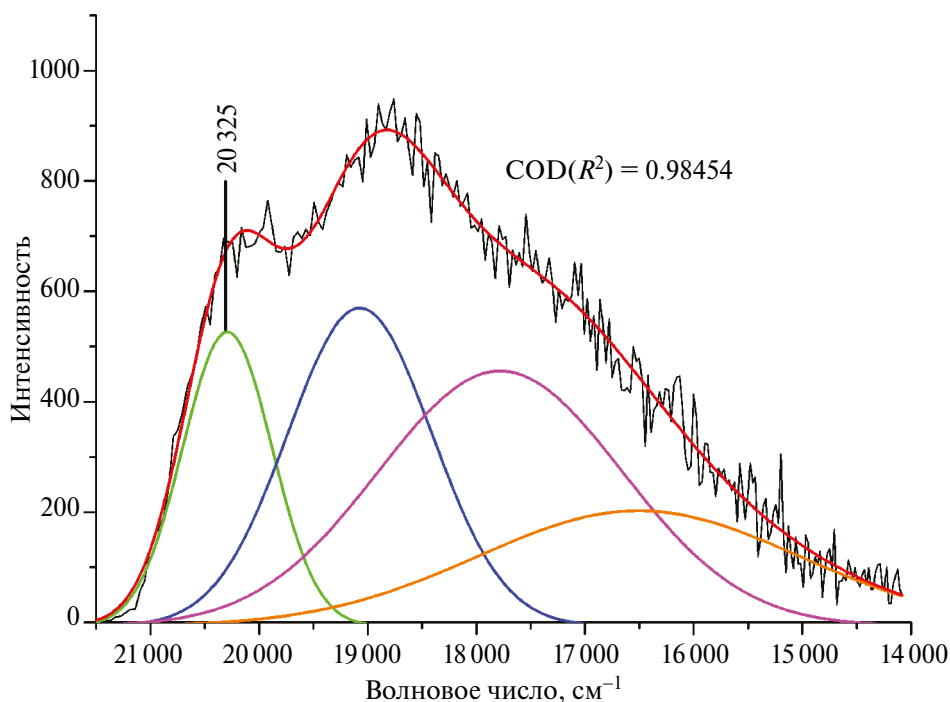


Рис. 7. Спектр фосфоресценции комплекса V при 77 К и разложение спектра на гауссовы составляющие.

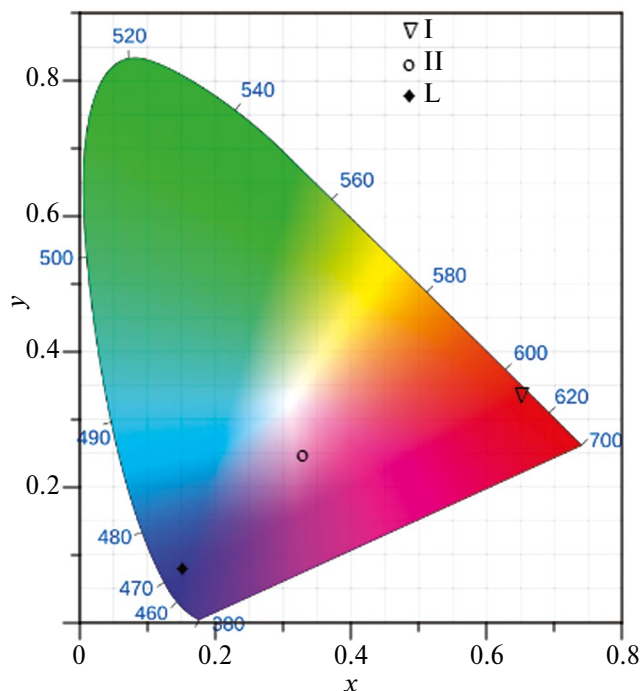


Рис. 8. Цветовое пространство CIE1931, отражающее цвет излучения лиганда и комплексов I и II.

параметре эффективности сенсibilизации (η), который определяется как отношение общего квантового выхода (Φ_L^{Ln}) к внутреннему (Φ_{Ln}^{Ln}).

Параметр Φ_L^{Ln} непосредственно можно измерить при изучении фотолюминесцентных свойств соединений, а Φ_{Ln}^{Ln} рассчитывается, исходя из значений измеренного времени жизни возбужденного состояния ($\tau_{набл}$) и излучательного времени жизни ($\tau_{изл}$): $\Phi_L^{Ln} = \frac{\tau_{набл}}{\tau_{изл}}$. В случае с ионом евро-

пия(III) расчет $\tau_{изл}$ сводится к достаточно простой расчетной формуле, поскольку для этого иона характерен переход магнитного диполя $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, интенсивность которого практически не зависит от координационного окружения. В результате для расчета $\tau_{изл}$ нужны интегральные значения всего спектра излучения ($I_{общ}$) и полосы перехода $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ($I_{мд}$):

$$\frac{1}{\tau_{изл}} = A_{мд,0}^3 \frac{I_{общ}}{I_{мд}},$$

параметр $A_{мд,0}$ отражает вероятность спонтанного излучения для $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ в вакууме, а n — показатель преломления среды. По данным литературы известно, что $A_{мд,0}$ соответствует $14,65 \text{ с}^{-1}$ [55–59]. Исходя из измеренных $\tau_{набл}$ и Φ_L^{Ln} , значение Φ_{Ln}^{Ln} для комплекса I составляет 50%, а η — 43.5%. Параметр эффективности сенсibilизации для сое-

динения I является наибольшим среди представленных ранее комплексов европия(III) [30–32].

Таким образом, в работе получены пять полимерных комплексов лантанидов(III) на основе 2-[[[(4-хлорфенил)амино)метил]-5,5-диметил-циклогексан-1,3-диона с общей формулой $[LnL_2(NO_3)_3]_n$. Строение новых соединений установлено с помощью рентгеноструктурного анализа, проведенного для монокристаллов комплекса тербия(III) III. Органический лиганд проявляет бидентатно-мостиковый способ координации, что приводит к формированию полимерных слоистых соединений, нитрат-ионы координируются хелатно. Рентгенофазовый анализ подтвердил изоструктурность полученных поликристаллических соединений и монокристаллов комплекса III. Органический лиганд демонстрирует флуоресценцию в синей области электромагнитного излучения с наносекундными временами жизни возбужденных состояний. При комплексообразовании перенос энергии с лиганда на ион лантанида(III) происходит для соединения европия(III) I, самария(III) II и тербия(III) III. Наибольший квантовый выход наблюдается для комплекса I (21.9%), а эффективность сенсibilизации составляет 43.5%.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность А.П. Зубаревой и Н.Н. Комардиной за данные элементного анализа, В.Н. Юдину — за предоставление данных, измеренных в рентгенодифракционном ЦКП ИНХ СО РАН, М.О. Матвеевой — за выполнение рентгенофазового анализа, А.А. Шаповаловой — за регистрацию ИК-спектров, А.А. Рядуну — за регистрацию квантовых выходов и длительных времен жизни возбужденных состояний, А.С. Березину — за регистрацию спектра фосфоресценции. Авторы благодарят Министерство науки и высшего образования Российской Федерации (проекты № 121031700321-3 и FWGF-2021-0005).

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (соглашение № 23-23-10028 от 20.04.2023) и Правительства Новосибирской области РФ (соглашение № р-65 от 03.04.2023), проект № 23-23-10028.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Bünzli J.C.G. // Chem. Rev. 2010. V. 110. № 5. P. 2729.
- Aspinall H.C. // Chem. Rev. 2002. V. 102, № 6. P. 1807.
- Hasegawa Y., Kitagawa Y., Nakanishi T. // NPG Asia Mater. 2018. V. 10. № 4. P. 52.
- Bao G., Wen S., Lin G. et al. // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 429. Art. 213642.
- Wei C., Ma L., Wei H.B. et al. // Sci. China Technol. Sci. 2018. V. 61. № 9. P. 1265.
- Armélao L., Quici S. // Coord. Chem. Rev. 2010. V. 254. № 5–6. P. 48705.
- Bryleva Y.A., Komarov V.Y., Glinskaya L.A. et al. // New J. Chem. 2023. V. 47. № 21. P. 10446.
- Bryleva Y.A., Artem'ev A.V., Glinskaya L.A. et al. // J. Struct. Chem. 2021. V. 62. № 2. P. 265.
- Bryleva Y.A., Artem'ev A.V., Glinskaya L.A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2021. V. 516. Art. 120097.
- Artem'ev A.V., Gusarova N.K., Malysheva S.F. et al. // Mendeleev Commun. 2012. V. 22 № 6. P. 294.
- Crosby G.A., Whan R.E., Freeman J.J. // J. Phys. Chem. 1962. V. 6, № 12. P. 2493.
- Rao V.S., Sauve G. // Comprehensive Organic Functional Group Transformations. 1995. V. 2. P. 737.
- Chiara J.L. // Comprehensive Organic Functional Group Transformations II. 2005. P. 709.
- Lue P., Greenhill J.V. // Adv. Heterocycl. Chem. 1996. V. 67. № C. P. 207.
- Aly A.A., Hassan A.A. // Adv. Heterocycl. Chem. 2014. V. 112. P. 145.
- Ebenezer W.J., Wight P. // ChemInform. 1996. P. 20576.
- Liu T., Wan J.P., Liu Y. // Chem. Commun. 2021. V. 57. № 72. P. 9112.
- Yu T., Ji F., Huang D. et al. // Org. Chem. Front. 2021. V. 8. № 20. P. 5716.
- Wan J.P., Cao S., Liu Y. // Org. Lett. 2016. V. 18. № 23. P. 6034.
- Stanovnik B. // Eur. J. Org. Chem. 2019. V. 2019. № 31–32. P. 5120.
- Gao Y., Liu Y., Wan J.P. // J. Org. Chem. 2019. V. 84. № 4. P. 2243.
- Edafigho I.O., Kombian S.B. // J. Pharm. Sci. 2007. V. 96. № 10. P. 2509.
- Bimoussa A., Oubella A., Hachim M.E. et al. // J. Mol. Struct. 2021. V. 1241. Art. 130622.
- Masaret G.S. // ChemistrySelect. 2021. V. 6. № 5. P. 974.
- Eddington N.D., Cox D.S., Khurana M. et al. // Eur. J. Med. Chem. 2003. V. 38. № 1. P. 49.
- Anderson A.J., Nicholson J.M., Bakare O. et al. // Bioorg. Med. Chem. 2006. V. 14. № 4. P. 997.
- Amaye I.J., Harper T.L., Jackson-Ayotunde P. // J. Fluor. Chem. 2021. V. 251. Art. 109886.
- Li H., Shu H., Wang X. et al. // Org. Mater. 2020. V. 02. № 1. P. 033.
- Li H., Shu H., Liu Y. et al. // Adv. Opt. Mater. 2019. V. 7. № 8. Art. 1801719.
- Smirnova K.S., Ivanova E.A., Sukhikh T.S. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2021. V. 525. Art. 120490.
- Smirnova K.S., Ivanova E.A., Eltsov I.V. et al. // Polyhedron. 2022. V. 227. Art. 116122.
- Smirnova K.S., Ivanova E.A., Pozdnyakov I.P. et al. // Inorganica Chim. Acta. 2022. V. 542. Art. 121107.
- Jiang H., Li Y., Sun M. et al. // Arkivoc. Arkat. 2020. V. 2020. № 6. P. 1.
- Mohareb R.M., Manhi F.M., Mahmoud M.A.A. et al. // Med. Chem. Res. 2020. V. 29. № 8. P. 1536.
- Van Tinh D., Fischer M., Stadlbauer W. // J. Heterocycl. Chem. 1996. V. 33. № 3. P. 905.
- Rather M.A., Lone A.M., Teli B. et al. // Medchemcomm. 2017. V. 8. № 11. P. 2133.
- Wang J.M., Asami T., Che F.S. et al. // J. Agric. Food Chem. 1997. V. 45. № 7. P. 2728.
- Wolfbeis O.S., Erich Ziegler E.Z. // Z. Naturforsch. B. 1976. V. 31. № 11. P. 1519.
- Zacharias G., Wolfbeis O.S., Junek H. // Monatsh. Chem. 1974. V. 105. № 6. P. 1283.
- Fossa P., Menozzi G., Dorigo P. et al. // Bioorg. Med. Chem. 2003. V. 11. № 22. P. 4749.
- Frolov K.A., Dotsenko V.V., Krivokolysko S.G. // Chem. Heterocycl. Compd. 2013. V. 49. № 9. P. 1301.
- Komkov A. V., Prezent M.A., Ignatenko A. V. et al. // Russ. Chem. Bull. 2006. V. 55. № 11. P. 2085.
- Dotsenko V.V., Krivokolysko S.G., Chernega A.N. et al. // Russ. Chem. Bull. 2002. V. 51. № 8. P. 1556.
- Dotsenko V.V., Krivokolysko S.G. // Chem. Heterocycl. Compd. 2013. V. 48. № 10. P. 1568.
- Dotsenko V.V., Frolov K.A., Krivokolysko S.G. et al. // Chem. Heterocycl. Compd. 2013. V. 49. № 3. P. 440.
- Grannik V.G., Shanazarov A.K., Solov'eva N.P. et al. // Chem. Heterocycl. Compd. 1987. V. 23. № 11. P. 1171.
- Qin J.H., Han X.D. // Z. Krist. New Cryst. Struct. 2012. V. 227. № 1. P. 7.
- Eremina Y.A., Ermakova E.A., Sukhikh T.S. et al. // J. Struct. Chem. 2021. V. 62. № 2. P. 309.
- Yang L.W., Liu S., Rettig S.J. et al. // Inorg. Chem. 1995. V. 34. № 19. P. 4921.
- CrysAlisPro 1.171.38.46. The Woodlands (TX, USA): Rigaku Oxford Diffraction, 2015.
- APEX2 (version 2.0), SAINT (version 8.18c) and SADABS (version 2.11), Madison (WI, USA): Bruker Advanced X-ray Solutions, 2000–2012.
- Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
- Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
- Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., et al. // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. № 2. P. 339.
- Werts M.H.V., Jukes R.T.F., Verhoeven J.W. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. V. 4. № 9. P. 1542.

56. Werts M.H.V. Luminescent Lanthanide Complexes: Visible Light Sensitised Red and Near-infrared Luminescence. Univ. of Amsterdam, 2000. 147 p.
57. Andres J., Chauvin A.-S. // *Encycl. Inorg. Bioinorg. Chem.* 2012. P. 1.
58. Klink S.I., Hebbink G.A., Grave L. et al. // *J. Phys. Chem. A*. 2002. V. 106 № 15. P. 3681.
59. Bünzli J.-C.G., Eliseeva S.V. // *Lanthanide Luminescence* / Hänninen P., Härmä H. (eds). 2010. V. 7. P. 1.

Photoluminescent Lanthanide(III) Complexes Based on 2-[[((4-Chlorophenyl)amino)methylene]-5,5-dimethylcyclohexane-1,3-dione

K. S. Smirnova^a, E. A. Sanzhenakova^a, I. V. El'tsov^b, I. P. Pozdnyakov^c,
A. A. Russkikh^d, V. V. Dotsenko^d, and E. V. Lider^{a, *}

^a Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia

^b Novosibirsk National Research State University, Novosibirsk, Russia

^c Voevodskii Institute of Chemical Kinetics and Consumption, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia

^d Kuban State University, Krasnodar, Russia

*e-mail: lisalider@gmail.com

Five coordination compounds of the general formula $[\text{LnL}_2(\text{NO}_3)_3]n$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}$ (I), Sm (II), Tb(III), Dy (IV), and Gd (V)) are synthesized from 2-[[((4-chlorophenyl)amino)methylene]-5,5-dimethylcyclohexane-1,3-dione (L). The crystal structures of the ligand and complex III are determined by X-ray diffraction (XRD) of single crystals (CIF files CCDC nos. 2298715 (L) and 2298716 (III)). Complex III is polymeric due to the bidentate-bridging coordination of the ligand by the oxygen atoms of the cyclohexanedione fragment, and the coordination number of the central atom is ten. According to the phase XRD data, all synthesized polycrystalline compounds are isostructural to the single crystals of complex III. The photoluminescence properties of the ligand and coordination compounds in the polycrystalline state are studied. The energy transfer from the ligand to lanthanide(III) ion is shown to proceed via the “antenna” mechanism in the case of the europium(III), samarium(III), and terbium(III) compounds. Among the series of the complexes, the highest quantum yield is observed for compound I (21.9%), and the sensibilization efficiency of the europium(III) complex is 43.5%.

Keywords: lanthanide(III) complexes, β -enaminedione, polymeric compounds, crystal structure, photoluminescence

REFERENCES

1. Bünzli, J.C.G., *Chem. Rev.*, 2010, vol. 110, no. 5, p. 2729.
2. Aspinall, H.C., *Chem. Rev.*, 2002, vol. 102, no. 6, p. 1807.
3. Hasegawa, Y., Kitagawa, Y., and Nakanishi, T., *NPG Asia Mater.*, 2018, vol. 10, no. 4, p. 52.
4. Bao, G., Wen, S., Lin, G., et al., *Coord. Chem. Rev.*, 2021, vol. 429, p. 213642.
5. Wei, C., Ma, L., Wei, H.B., et al., *Sci. China Technol. Sci.*, 2018, vol. 61, no. 9, p. 1265.
6. Armelao, L., and Quici, S., *Coord. Chem. Rev.*, 2010, vol. 254, nos. 5–6, p. 48705.
7. Bryleva, Y.A., Komarov, V.Y., Glinskaya, L.A., et al., *New J. Chem.*, 2023, vol. 47, no. 21, p. 10446.
8. Bryleva, Y.A., Artem'ev, A.V., Glinskaya, L.A., et al., *J. Struct. Chem.*, 2021, vol. 62, no. 2, p. 265.
9. Bryleva, Y.A., Artem'ev, A.V., Glinskaya, L.A., et al., *Inorg. Chim. Acta*, 2021, vol. 516.
10. Artem'ev, A.V., Gusarova, N.K., Malysheva, S.F., et al., *Mendeleev Commun.*, 2012, vol. 22, no. 6, p. 294.
11. Crosby, G.A., Whan, R.E., and Freeman, J.J., *J. Phys. Chem.*, 1962, vol. 6, no. 12, p. 2493.
12. Rao, V.S. and Sauve, G., *Comprehensive Organic Functional Group Transformations*, 1995, vol. 2, p. 737.
13. Chiara, J.L., *Comprehensive Organic Functional Group Transformations II*, 2005, p. 709.
14. Lue, P., and Greenhill, J.V., *Adv. Heterocycl. Chem.*, 1996, vol. 67, p. 207.
15. Aly, A.A., and Hassan, A.A., *Adv. Heterocycl. Chem.*, 2014, vol. 112, p. 145.
16. Ebenezer, W.J. and Wight, P., *ChemInform*, 1996, p. 20576.
17. Liu, T., Wan, J.P., and Liu, Y., *Chem. Commun.*, 2021, vol. 57, no. 72, p. 9112.
18. Yu, T., Ji, F., Huang, D., et al., *Org. Chem. Front.*, 2021, vol. 8, no. 20, p. 5716.
19. Wan, J.P., Cao, S., and Liu, Y., *Org. Lett.*, 2016, vol. 18, no. 23, p. 6034.
20. Stanovnik, B., *Eur. J. Org. Chem.*, 2019, vol. 2019, no. 31–32, p. 5120.
21. Gao, Y., Liu, Y., and Wan, J.P., *Org. Chem.*, 2019, vol. 84, no. 4, p. 2243.
22. Edafigho, I.O. and Kombian, S.B., *J. Pharm. Sci.*, 2021, vol. 110, no. 1, p. 1.

- 2007, vol. 96, no. 10, p. 2509.
23. Bimoussa, A., Oubella, A., Hachim, M.E., et al., J. Mol. Struct., 2021, vol. 1241, 130622.
24. Masaret, G.S., ChemistrySelect, 2021, vol. 6, no. 5, p. 974.
25. Eddington, N.D., Cox, D.S., Khurana, M., et al., Eur. J. Med. Chem., 2003, vol. 38, no. 1, p. 49.
26. Anderson, A.J., Nicholson, J.M., Bakare, O., et al., Bioorg. Med. Chem., 2006, vol. 14, no. 4, p. 997.
27. Amaye, I.J., Harper, T.L., and Jackson-Ayotunde, P., J. Fluorine Chem., 2021, vol. 251, p. 109886.
28. Li, H., Shu, H., Wang, X., et al., Org. Mater., 2020, vol. 02, no. 1, p. 033.
29. Li, H., Shu, H., Liu, Y., et al., Adv. Opt. Mater., 2019, vol. 7, no. 8, p. 1801719.
30. Smirnova, K.S., Ivanova, E.A., Sukhikh, T.S., et al., Inorg. Chim. Acta, 2021, vol. 525, p. 120490.
31. Smirnova, K.S., Ivanova, E.A., Eltsov, I.V., et al., Polyhedron, 2022, vol. 227, p. 116122.
32. Smirnova, K.S., Ivanova, E.A., Pozdnyakov, I.P., et al., Inorganica Chim. Acta, 2022, vol. 542, p. 121107.
33. Jiang, H., Li, Y., Sun, M., et al., Arkivoc. Arkat., 2020, vol. 2020, no. 6, p. 1.
34. Mohareb, R.M., Manhi, F.M., Mahmoud, M.A.A., et al., Med. Chem. Res., 2020, vol. 29, no. 8, p. 1536.
35. Van Tinh, D., Fischer, M., and Stadlbauer, W., J. Heterocycl. Chem., 1996, vol. 33, no. 3, p. 905.
36. Rather, M.A., Lone, A.M., Teli, B., et al., Medchem-comm, 2017, vol. 8, no. 11, p. 2133.
37. Wang, J.M., Asami, T., Che, F.S., et al., J. Agric. Food Chem., 1997, vol. 45, no. 7, p. 2728.
38. Wolfbeis, O.S. and Erich Ziegler, E.Z., Z. Naturforsch., A: Phys. Sci., 1976, vol. 31, no. 11, p. 1519.
39. Zacharias, G., Wolfbeis, O.S., and Junek, H., Monatsh. Chem., 1974, vol. 105, no. 6, p. 1283.
40. Fossa, P., Menozzi, G., Dorigo, P., et al., Bioorg. Med. Chem., 2003, vol. 11, no. 22, p. 4749.
41. Frolov, K.A., Dotsenko, V.V., and Krivokolysko, S.G., Chem. Heterocycl. Compd., 2013, vol. 49, no. 9, p. 1301.
42. Komkov, A.V., Prezent, M.A., Ignatenko, A.V., et al., Russ. Chem. Bull., 2006, vol. 55, no. 11, p. 2085.
43. Dotsenko, V.V., Krivokolysko, S.G., Chernega, A.N., et al., Russ. Chem. Bull., 2002, vol. 51, no. 8, p. 1556.
44. Dotsenko, V.V. and Krivokolysko, S.G., Chem. Heterocycl. Compd., 2013, vol. 48, no. 10, p. 1568.
45. Dotsenko, V.V., Frolov, K.A., Krivokolysko, S.G., et al., Chem. Heterocycl. Compd., 2013, vol. 49, no. 3, p. 440.
46. Grannik, V.G., Shanazarov, A.K., Solov'eva, N.P., et al., Chem. Heterocycl. Compd., 1987, vol. 23, no. 11, p. 1171.
47. Qin, J.H. and Han, X.D., Z. Krist. New Cryst. Struct., 2012, vol. 227, no. 1, p. 7.
48. Eremina, Y.A., Ermakova, E.A., Sukhikh, T.S., et al., J. Struct. Chem., 2021, vol. 62, no. 2, p. 309.
49. Yang, L.W., Liu, S., Rettig, S.J., et al., Inorg. Chem., 1995, vol. 34, no. 19, p. 4921.
50. CrysAlisPro 1.171.38.46, The Woodlands: Rigaku Oxford Diffraction, 2015.
51. APEX2 (version 2.0), SAINT (version 8.18c) and SADABS (version 2.11), Madison: Bruker Advanced X-ray Solutions, 2000–2012.
52. Sheldrick, G.M., Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv., 2015, vol. 71, p. 3.
53. Sheldrick, G.M., Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem., 2015, vol. 71, p. 3.
54. Dolomanov, O.V., Bourhis, L.J., Gildea, R.J., et al., J. Appl. Crystallogr., 2009, vol. 42, no. 2, p. 339.
55. Werts, M.H.V., Jukes, R.T.F., and Verhoeven, J.W., Phys. Chem. Chem. Phys., 2002, vol. 4, no. 9, p. 1542.
56. Werts, M.H.V., Luminescent Lanthanide Complexes: Visible Light Sensitised Red and Near-Infrared Luminescence, Univ. of Amsterdam, 2000.
57. Andres, J. and Chauvin, A.-S., Encycl. Inorg. Bioinorg. Chem., 2012, p. 1.
58. Klink, S.I., Hebbink, G.A., Grave, L., et al., J. Phys. Chem. A, 2002, vol. 106, no. 15, p. 3681.
59. Bunzli, J.-C.G. and Eliseeva, S.V., Lanthanide Luminescence, Hanninen, P. and Harma, H. (Eds), 2010, vol. 7, p. 1.