

**КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНОИДОВ
С БЕНЗОТИАЗОЛЯТНЫМИ ЛИГАНДАМИ:
СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА:
ОБЗОР****В.А. Ильичев, Л.И. Силантьева, А.Ф. Рогожин, М.Н. Бочкарев***Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: ilichev@iomc.ras.ru*Статья поступила*
25.04.2024*С доработки*
16.05.2024*Принята к публикации*
16.05.2024

Обобщены сведения до начала 2024 г. о синтезе и строении координационных соединений лантаноидов с лигандами, содержащими в структуре бензотиазольный фрагмент. Особое внимание уделено фото- и электролюминесцентным свойствам этих соединений.

DOI: 10.26902/JSC_id132865
EDN: YXEBKL

Ключевые слова: лантаноид, фотолюминесценция, электролюминесценция, 2-меркаптобензотиазол, координационные соединения.

ВВЕДЕНИЕ

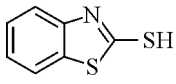
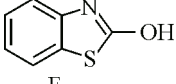
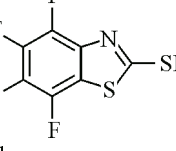
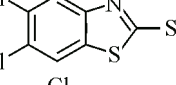
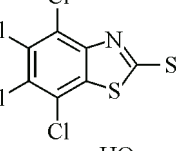
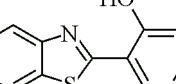
Отличительная особенность трехвалентных ионов лантаноидов – узкополосная фотолюминесценция (ФЛ), которая может проявляться в широком спектральном интервале от ультрафиолета (УФ) до среднего инфракрасного (ИК) диапазона и является характерной для каждого иона [1]. Поскольку лантаноидная ФЛ обуславливается электронными переходами внутри $4f$ подоболочки ионов, помимо специфичности и узости эмиссионных линий, ей присущи и некоторые другие аспекты. В частности, неотъемлемое свойство $f-f$ переходов – это запрет по четности, делающий коэффициенты молярной экстинкции для них крайне низкими – единицы или десятки литров на моль·см [2]. Неэффективное поглощение приводит к низкой интенсивности люминесценции и необходимости использования высоких мощностей накачки для заселения возбужденных $4f$ состояний лантаноидов в неорганических соединениях [3]. С тех пор как Вайсман в 1942 г. открыл явление переноса энергии с органических лигандов на ионы лантаноидов в их комплексах [4], интерес к люминесцентным органолантаноидным соединениям только нарастает. Связан он с широким применением люминесцентных органолантаноидных комплексов во многих современных технологиях, таких как органические светоизлучающие диоды (OLED), люминесцентные метки для биоимиджинга, оптоволоконные лазеры и усилители и др. [5–10]. Несмотря на то, что механизм передачи энергии от лиганда к металлу в комплексах не до конца понятен, разработаны несколько теоретических подходов к его описанию [11, 12] и количество органических лигандов, способных эффективно передавать энергию возбуждения на ионы лантаноидов, непрерывно растет. Такие лиганды принято называть «антенными». Процесс поглощения энергии возбуждения в органолантаноидных комплексах, который приводит к люминесценции ионов лантаноидов, описывается схемой Яблонского – Кросби [13],

при этом принято считать, что возбуждение лантаноидов происходит преимущественно с триплетных уровней лигандов.

Число люминесцентных лантаноидных комплексов столь велико, что их всеобъемлющее обозрение – чрезвычайно трудная задача. Более продуктивно составление обзоров люминесцентных комплексов по области, где они имеют практические приложения. В рамках такой концепции опубликованы обзоры о лантаноидных комплексах, применяющихся в биомедицинских исследованиях [14, 15] или OLED-устройствах [16]. Недостаток указанного подхода в том, что не во всех случаях потенциально эффективные соединения доходят до прикладных исследований. Альтернативный подход при анализе комплексов лантаноидов с антенными лигандами может опираться на наличие тех или иных структурных фрагментов. В данном ключе выполнен обзор М. Латва [17], в котором проанализирована зависимость квантового выхода ФЛ комплексов Eu и Tb от триплетного уровня карбоксилатных лигандов. Более свежая обзорная работа [18] посвящена люминесцентным дикетонатным комплексам. Исследование С. Фолкнера и соавторов рассматривает соединения, содержащие, помимо лантаноидов, *d*-металлы [19]. В обзоре И. Эрнандеса [5] проведен анализ люминесцентных комплексов с полигалогенированными лигандами. В настоящей работе нами обобщены сведения о синтезе, люминесценции, строении и некоторых других свойствах координационных соединений лантаноидов с гетероциклическим бензотиазольным структурным фрагментом в составе лиганда. Так как производные бензотиазола используются во многих областях, в том числе в сорбентах для экстракции микропримесей меди, свинца и кадмия [20, 21], ускорителях вулканизации резины [22, 23], и обладают биологической активностью [24–27], сведения о бензотиазолилсодержащих комплексах лантаноидов будут полезны многим исследователям.

Лиганды, содержащие бензотиазольный фрагмент и участвующие в синтезе комплексов лантаноидов, представлены в таблице.

Протонированные формы бензотиазолсодержащих лигандов, использованные для создания комплексов лантаноидов

Протонированный лиганд	Название	Сокращение {энергия триплет, см ⁻¹ }	Источник
1	2	3	4
	2-Меркаптобензотиазол	H(mbt) {20400}	28–34
	2-Гидроксобензотиазол	H(obt) {–}	35, 36
	Перфтор-2-меркаптобензотиазол	H(mbt ^F) {21500}	37–41
	5,6-Дихлор-2-меркаптобензотиазол	H(mbt ^{Cl2}) {21800}	42
	Перхлор-2-меркаптобензотиазол	H(mbt ^{Cl4}) {19400}	42
	2-(2'-Бензотиазолил)фенол	H(SON) {19800}	34, 43–45

О к о н ч а н и е т а б л и ц ы

1	2	3	4
	2-(2'-Бензотиазолил)тиофенол	H(SSN) {20400}	46, 47
	2-(2'-Бензотиазолил)селенофенол	H(SeSN) {19200}	48
	3-(2'-Бензотиазолил)нафталин-2-ол	H(NpSON) {16700}	44, 49–53
	Перфтор-2-(2'-бензотиазолил)фенол	H(SON ^F) {20060}	54
	2-(Бензотиазол-2-ил-гидразонометил)- 6-метоксифенол	— {—}	55
	2-(Бензотиазол-2'-ил)-хинолин-8-ол	H(btQ) {—}	56
	<i>N,N'</i> -бис(2,2'-(бензотиазолил)фенил)- 1,1'-диметилсиландиамин	SiMe ₂ (H(NPbt)) ₂ {16900}	57, 58
	<i>N,N'</i> -бис(2-(бензотиазолил)фенил) <i>P,P</i> -дифенилфосфинимидовый амин	Ph ₂ P(HNPbt)(NPbt) {—}	59
	Бензо[1,2- <i>d</i> :4,5- <i>d'</i>] бистиазол-2,6-дитиол	H ₂ (Dmbt ¹) {21600}	60

КОМПЛЕКСЫ С ЛИГАНДАМИ НА ОСНОВЕ 2-МЕРКАПТОБЕНЗОТИАЗОЛА

Первым примером комплексов лантаноидов с лигандами, включающими бензотиазольный фрагмент, стали соединения на основе 2-меркаптобензотиазола. Гетеролигандные комплексы, содержащие, помимо mbt, два аниона хлора, получены в 1975 г. по реакции водного раствора хлоридов лантаноидов с раствором H(mbt) в ацетоне (схема 1) [28].

В указанной работе связывание N=C—SH (NH—C=S) группы mbt лиганда с ионом лантаноида исследовали методом ИК спектроскопии, а состав соединений – методом элементного

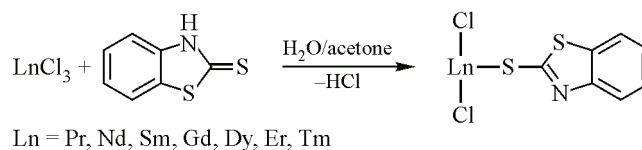


Схема 1. Синтез комплексов [LnCl₂(mbt)]

анализа. Авторы считали, что образование связи происходит за счет замены одного водорода ионом металла, а формирование хелатной структуры маловероятно. Сильная полоса в ИК спектрах при 1500 см⁻¹ отнесена к связям —NH—C=S в свободном лиганде. Однако в комплексах такой полосы не наблюдалось, что, по мнению исследователей, обусловлено изменением природы и формы лиганда с тионной (C=S) на тиольную (C—S—H). Сделан вывод, что в комплексах лантаноидов при образовании связи металл–лиганд участвует только атом тиольной серы.

В более поздних работах природа связывания mbt лиганда с ионом лантаноида изучена методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Реакцией циклопентадиенидов (Cp) лантаноидов LnCp₃ с эквимольным количеством H(mbt) в среде THF при комнатной температуре получены комплексы состава [LnCp₂(mbt)(THF)], где Ln = Yb, Dy, Sm, Y (схема 2) [29].

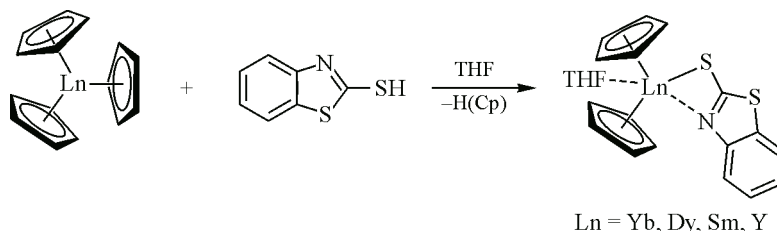


Схема 2. Синтез комплексов [LnCp₂(mbt)(THF)]

Как показал РСА полученных комплексов, mbt лиганд связан с ионом Ln³⁺ хелатно (рис. 1). Молекула имеет вид искаженной тригональной бипирамиды, в которой группы η⁵-C₅H₅ находятся в аксиальном положении относительно катиона металла. Длина связи Yb³⁺—N составляет 2.390 Å, это среднее значение между ковалентным Yb³⁺—N и донорно-акцепторным Yb³⁺ ← :N типом связывания. Авторы предположили, что удлиненная Ln—S и укороченная Ln—N связи обусловлены тем, что H(mbt) лиганд имеет резонансные структуры, в которых отрицатель-

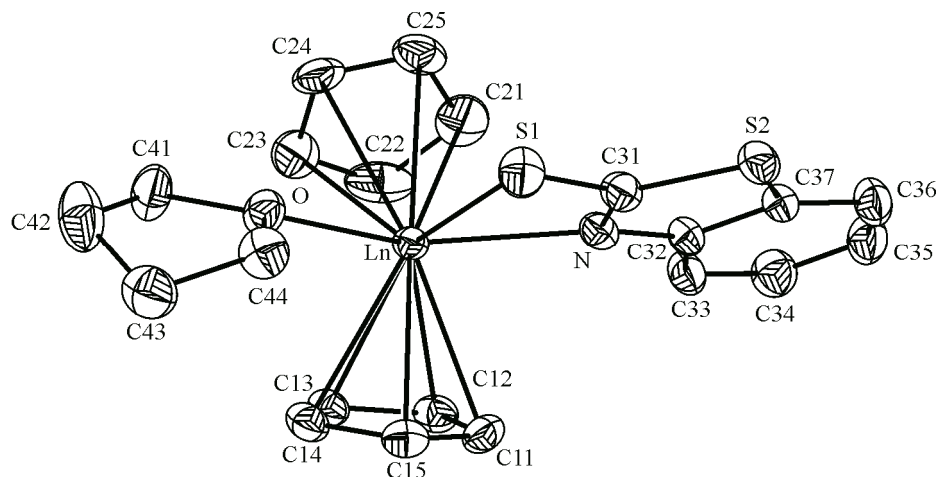


Рис. 1. Молекулярное строение комплексов [LnCp₂(mbt)(THF)]. (Ln = Dy, Yb).
Адаптировано из [29] с разрешения Elsevier

ный заряд тиольной серы частично делокализован и на атоме азота тиазольного гетероцикла (схема 3).

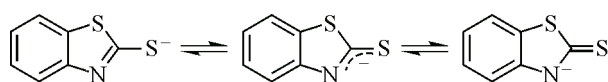


Схема 3. Резонансные структуры в 2-меркаптобензотиазолятном анионе

В упомянутых публикациях не сообщается о наличии или отсутствии ФЛ у комплексов лантаноидов с одним mbt лигандом. Люминесцентные комплексы лантаноидов с тремя координированными на металл mbt лигандами впервые получены в 2006 г. [30]. Эти соединения синтезированы реакциями силиламидов лантаноидов $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ с тремя эквивалентами $\text{H}(\text{mbt})$ в среде THF (схема 4).

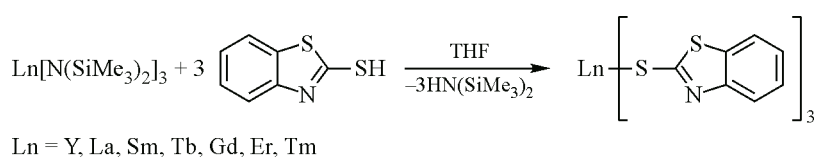


Схема 4. Синтез комплексов $[\text{Ln}(\text{mbt})_3]$

Данные элементного анализа и ИК спектроскопии приведенных соединений хорошо согласовывались с формулой $\text{Ln}(\text{mbt})_3$. Все комплексы выделены в виде окрашенных микрокристаллических порошков. Комплекс Eu обладал темно-вишневой окраской, которая ранее наблюдалась для пиридинтиолатов и объяснялась переносом заряда с серы на европий [61]. Продемонстрировано, что у комплексов Eu и Tb интенсивная металлцентрированная ФЛ с переходами $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (591 нм), $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (615 нм), $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ (651 нм), $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ (696 нм) для Eu и $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ (490 нм), $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (544 нм), $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ (585 нм), $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ (620 нм) для Tb (рис. 2), что свидетельствует об эффективных сенсibiliзирующих свойствах mbt лигандов по отношению к указанным лантаноидам. Как полагают авторы, отсутствие ФЛ комплексов других лантаноидов связано с мультифононным тушением их возбужденных состояний.

Альтернативный способ получения меркаптобензотиазолятных комплексов лантаноидов описан в [31]. Реакция трех мольных эквивалентов калийной соли $\text{K}(\text{mbt})$ с боргидридными комплексами лантаноидов $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ в среде THF приводила к образованию продуктов состава $\text{Ln}(\text{mbt})_3(\text{THF})$ (схема 5).

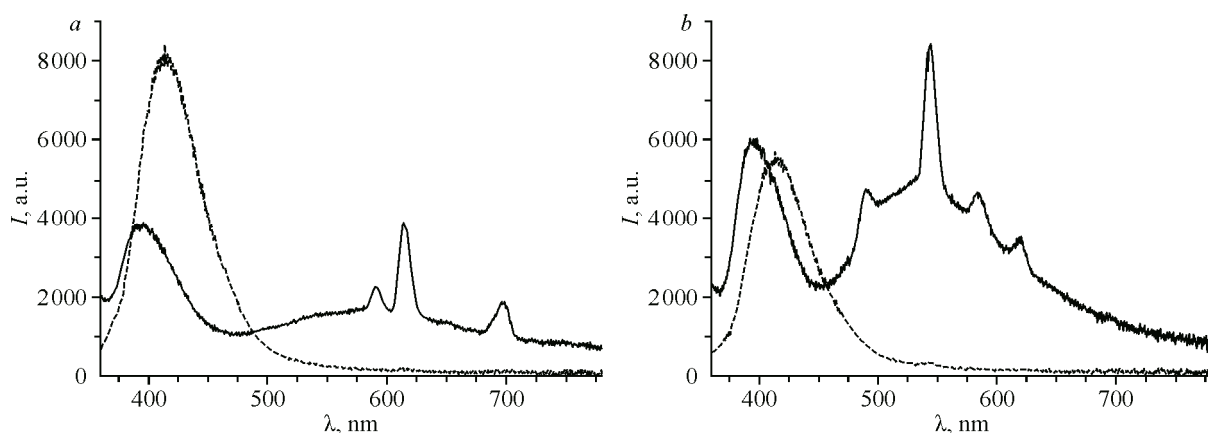


Рис. 2. Спектры ФЛ и возбуждения ФЛ комплексов $[\text{Eu}(\text{mbt})_3]$ (a) и $[\text{Tb}(\text{mbt})_3]$ (b) в DMF ($\lambda_{\text{ex}} = 337$ нм). Адаптировано из [30] с разрешения Elsevier

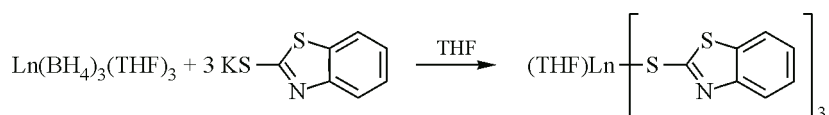


Схема 5. Синтез комплексов $[\text{Ln}(\text{mbt})_3(\text{THF})]$

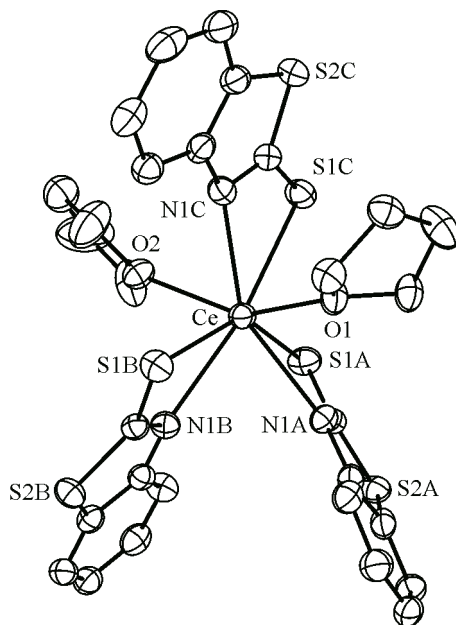


Рис. 3. Молекулярное строение $[\text{Ce}(\text{mbt})_3(\text{THF})_2]$.
Адаптировано с разрешения из [31].
Copyright 2008, American Chemical Society

Полученные продукты $[\text{Ln}(\text{mbt})_3(\text{THF})]$ нерастворимы в THF, что, как полагают авторы, определяется возможным их полимерным и/или полиядерным строением. Для того, чтобы сформировать растворимые в THF продукты, полученные соединения обработаны в пиридине (py). После удаления растворителя образовались окрашенные хорошо растворимые в THF продукты в виде порошка состава $[\text{Ln}(\text{mbt})_3(\text{py})_4]$. Путем медленной диффузии пентана в свежеприготовленный раствор $[\text{Ln}(\text{mbt})_3(\text{py})_4]$ в THF выделены кристаллы $[\text{Ln}(\text{mbt})_3(\text{THF})_2]$. Строение производных церия и неодима установлено методом РСА, который показал, что комплексы изоструктурны. Металлоцентр в них связан с двумя mbt лигандами через атомы серы и азота, также в координационной сфере металла находятся две молекулы THF (рис. 3).

В той же публикации [31] реакцией калиевых солей меркаптобензотиазола с соответствующими гидроборидами впервые синтезированы *am*-комплексы лантаноидов $[\text{K}(\text{THF})\text{Ln}(\text{mbt})_4]$ и $[\text{K}(\text{py})_4\text{Ln}(\text{mbt})_4]$, а также $[\text{K}(\text{15-crown-5})_2][\text{Nd}(\text{mbt})_4]$ (схема 6), строение которого установлено методом РСА (рис. 4).

Am-комплексы также могут быть получены при взаимодействии четырех эквивалентов $\text{H}(\text{mbt})$ с литиевыми производными силиламидами лантаноидов. В частности, при реакции

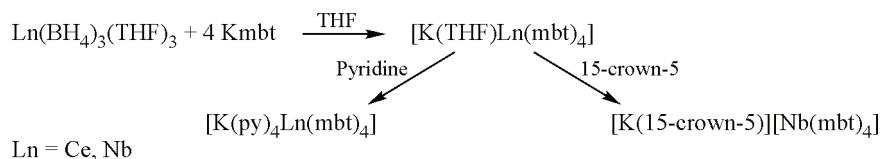


Схема 6. Синтез *am*-комплексов $[\text{K}(\text{THF})\text{Ln}(\text{mbt})_4]$, $[\text{K}(\text{py})_4\text{Ln}(\text{mbt})_4]$ и $[\text{K}(\text{15-crown-5})_2][\text{Nd}(\text{mbt})_4]$

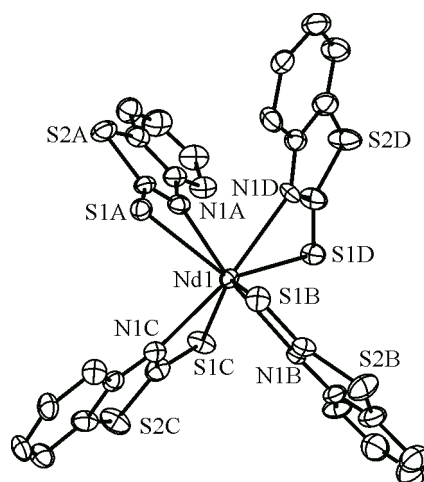


Рис. 4. Молекулярное строение аниона в *am*-комплексе $[K(15\text{-crown-}5)_2][Nd(mbt)_4]$. Адаптировано из [31]. Copyright 2008, American Chemical Society

с $[(Me_3Si)_2N]_3Tb(\mu\text{-Cl})Li(THF)_3$ выделены кристаллические бесцветные ионные *am*-комплексы композиции $[Li(DME)_3][Tb(mbt)_4]$ (схема 7) [32].

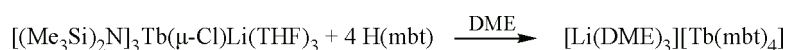


Схема 7. Синтез ионного комплекса $[Li(DME)_3][Tb(mbt)_4]$

Структурно охарактеризован ионный комплекс тербия (рис. 5). Его анионная часть состоит из иона лантаноида, на который хелатно координированы четыре *mbt* лиганда. Строение лантаноидсодержащих анионов $[Ln(mbt)_4]^-$ из [30] и [31].

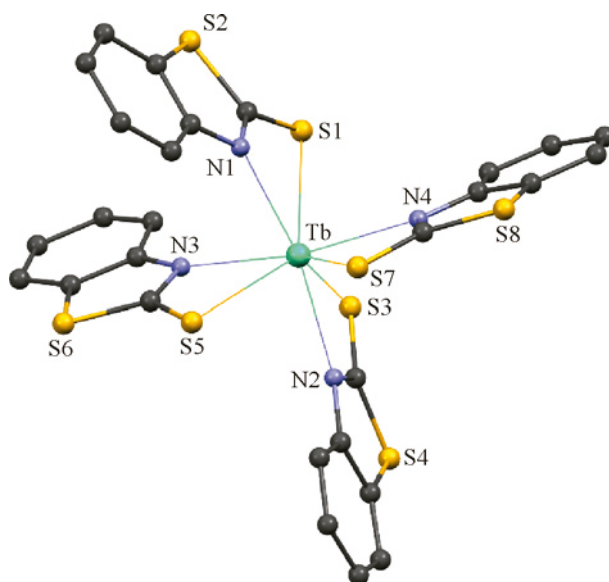


Рис. 5. Молекулярное строение аниона *am*-комплекса $[Li(DME)_3][Tb(mbt)_4]$. Адаптировано из [32] с разрешения Elsevier

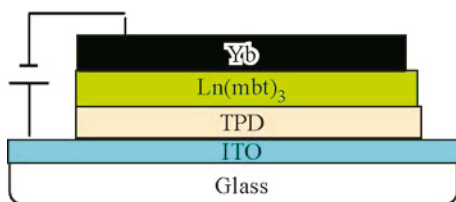


Рис. 6. Структура модельных OLED-ячеек на основе меркаптобензотиазолятных комплексов лантаноидов. Адаптировано из [32] с разрешения Elsevier

В [32] впервые показано, что комплексы лантаноидов с mbt лигандами обладают не только фото-, но и электролюминесцентными (ЭЛ) свойствами. Авторами сконструированы модельные OLED-ячейки с конфигурацией ITO/TPD/Ln-комплекс/Yb, в которых ITO (окись индия–олова) выполняло роль анода, TPD (N,N'-бис(3-метилфенил)-N,N'-дифенилбензидин) – дырочно-проводящего слоя, комплекс лантаноида – эмиссионный слой, а иттербий выступал в качестве катода (рис. 6).

Обнаружено, что комплексы $[Y(mbt)_3]$ и $[Gd(mbt)_3]$, полученные по описанной в [30] методике, в OLED-устройствах при напряжении 8–12 В демонстрируют широкополосную лигандную эмиссию с максимумом около 600 нм, в то время как $[Dy(mbt)_3]$, $[Tb(mbt)_3]$ и $[Tm(mbt)_3]$ генерируют узкополосную эмиссию, спектр которой соответствует $f-f$ переходам соответствующих ионов – Tb^{3+} : $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ (492 нм), $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (547 нм), $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ (589 нм), $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ (624 нм); Dy^{3+} : $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ (575 нм) и Tm^{3+} : $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ (795 нм) (рис. 7).

Трис-(2-меркаптобензотиазолятные) комплексы лантаноидов, содержащие в координационной сфере диэтиловый эфир, синтезированы в [33] (схема 8).

Методом PCA показано, что в комплексе $[Yb(mbt)_3(Et_2O)]$ на атом иттербия координирована одна молекула диэтилового эфира и три плоских хелатных mbt лиганда, координированных

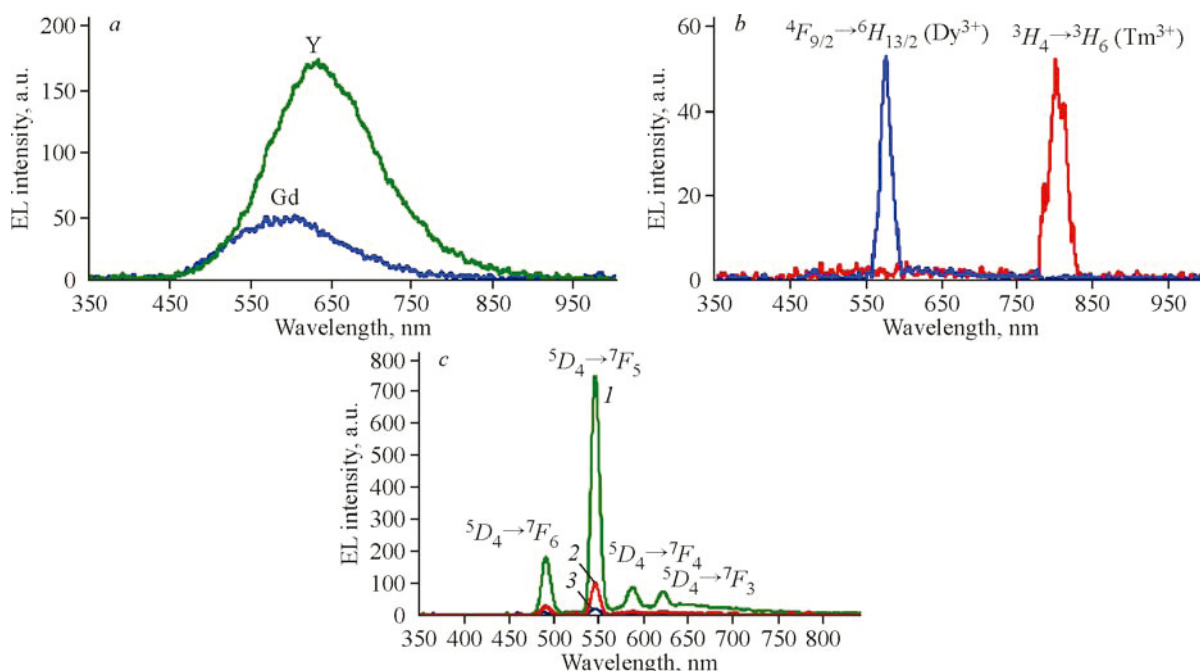
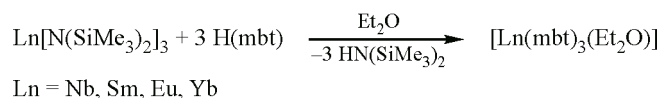


Рис. 7. Спектры ЭЛ OLED-устройств на основе $[Y(mbt)_3]$ и $[Gd(mbt)_3]$ (a); $[Dy(mbt)_3]$ и $[Tm(mbt)_3]$ (b); $[Tb(mbt)_3]$ (1), $[Tb(mbt)_3(THF)_2]$ (2) и $[Li(DME)_3][Tb(mbt)_4]$ (3) (c) при 12 В. Адаптировано из [32] с разрешения Elsevier

Схема 8. Синтез комплексов $[\text{Ln}(\text{mbt})_3(\text{Et}_2\text{O})]$

на металл через атомы серы и азота (рис. 8). Структурные отличия комплекса $[\text{Yb}(\text{mbt})_3(\text{Et}_2\text{O})]$ от родственных комплексов $[\text{Ln}(\text{mbt})_3(\text{THF})_2]$ (Ln = Eu, Tb, Er), в которых на ион лантаноида, помимо лигандов, координированы две молекулы THF, заключаются в понижении координационного числа лантаноидов до семи.

В [33] на основании низкотемпературного спектра флуоресценции комплекса $[\text{Gd}(\text{mbt})_3(\text{Et}_2\text{O})]$ установлено, что триплетный уровень mbt лиганда составляет 20400 см^{-1} . Кроме того, в комплексах Eu и Yb обнаружены полосы переходов в состоянии с переносом заряда с лиганда на металл – LMCT (Ligand to Metal Charge Transfer) (рис. 9).

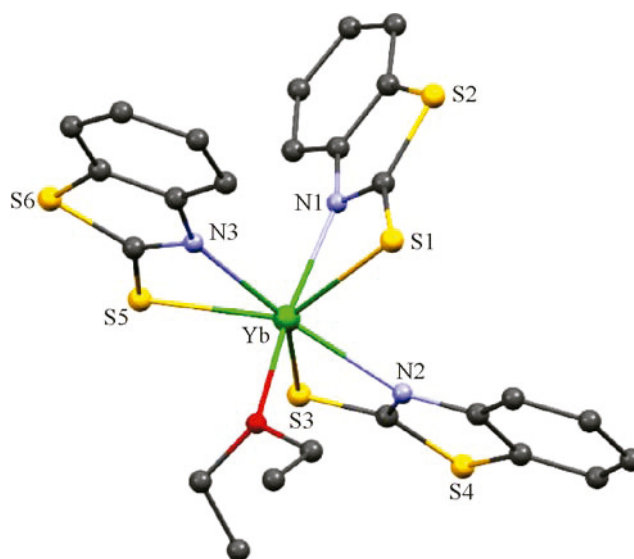


Рис. 8. Структура комплекса $[\text{Yb}(\text{mbt})_3(\text{Et}_2\text{O})]$.
Адаптировано из [33] с разрешения RSC на правах автора

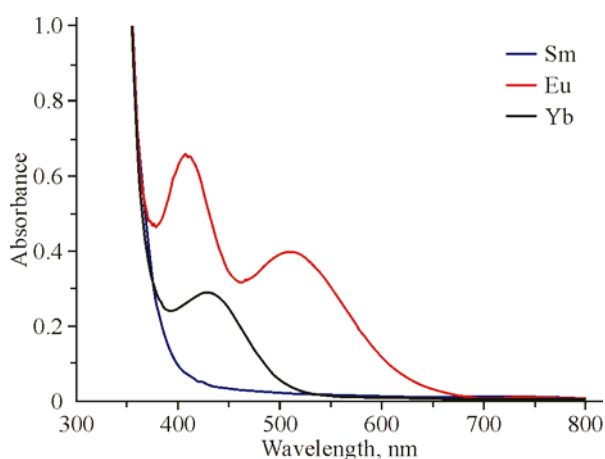


Рис. 9. Спектры поглощения комплексов $[\text{Ln}(\text{mbt})_3(\text{Et}_2\text{O})]$ (Ln = Sm, Eu, Yb) в растворе THF. Адаптировано из [33] с разрешения RSC на правах автора

Меркаптобензотиазолятные комплексы лантаноидов $[\text{Ln}(\text{mbt})_3(\text{Et}_2\text{O})]$ и $[\text{Ln}(\text{mbt})_3(\text{THF})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Yb}$) в твердом состоянии проявили интенсивную характеристичную металлцентрированную ФЛ в видимом и ближнем ИК диапазонах, за исключением нелюминесцентного комплекса $[\text{Sm}(\text{mbt})_3(\text{Et}_2\text{O})]$, а комплекс $[\text{Gd}(\text{mbt})_3(\text{THF})_2]$ – лигандную фосфоресценцию при 77 К (рис. 10).

Приняв во внимание относительное положение LMCT полос в комплексах Eu и Yb, а также положение триплетного уровня mbt лиганда, авторы пришли к выводу, что сенсбилизация $f-f$

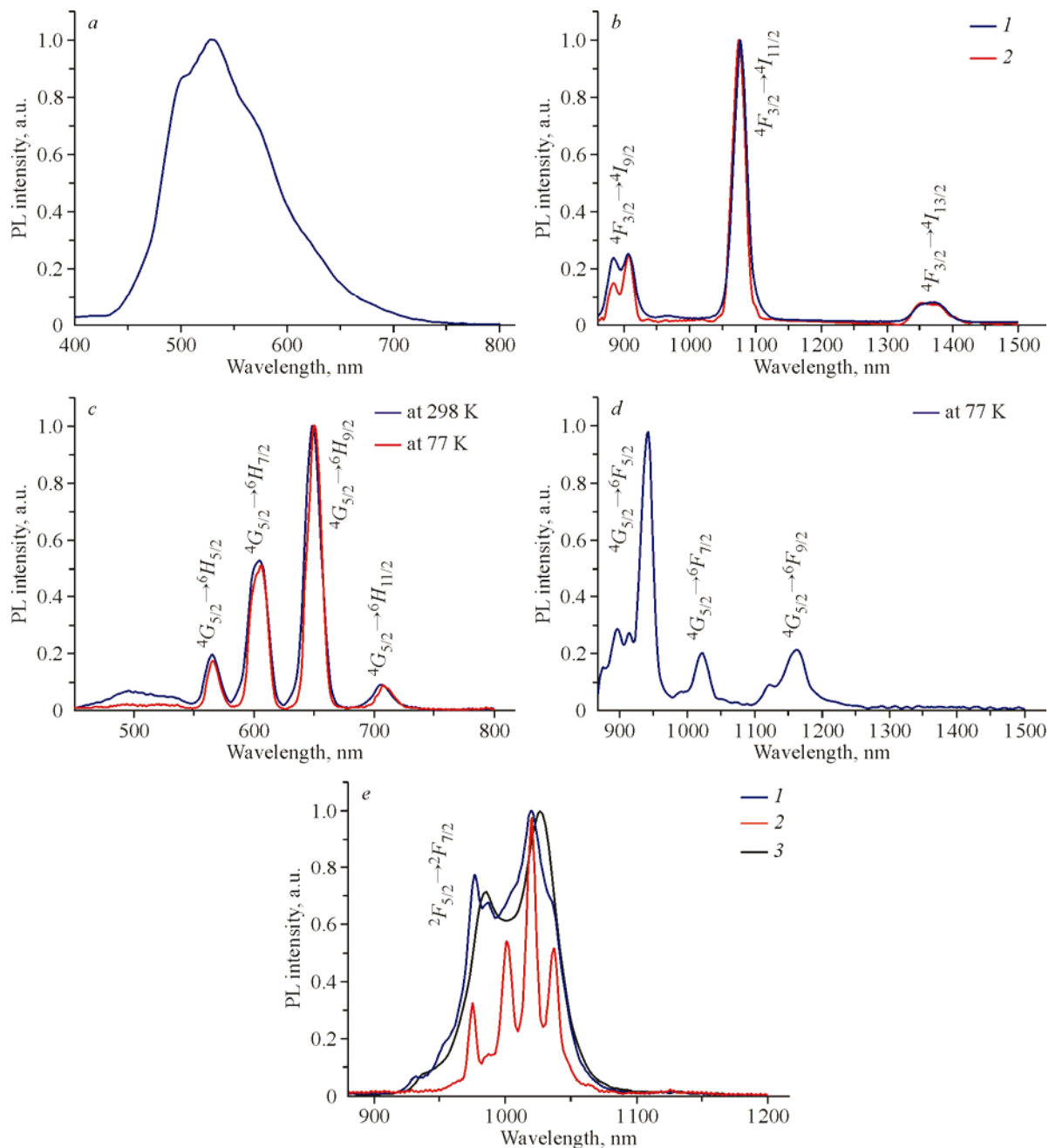


Рис. 10. Спектры ФЛ твердых комплексов $[\text{Gd}(\text{mbt})_3(\text{THF})_2]$ (a); $[\text{Nd}(\text{mbt})_3(\text{THF})_2]$ (1), $[\text{Nd}(\text{mbt})_3(\text{Et}_2\text{O})]$ (2) (b); $[\text{Sm}(\text{mbt})_3(\text{THF})_2]$ (c, d); $[\text{Yb}(\text{mbt})_3(\text{THF})_2]$ (1, 2), $[\text{Yb}(\text{mbt})_3(\text{Et}_2\text{O})]$ (3) (e) ($\lambda_{\text{ex}} = 405$ нм). Адаптировано из [33] с разрешения RSC на правах автора

люминесценции лантаноидов в комплексах Yb и остальных лантаноидов осуществляется по-разному. Для большинства лантаноидов происходит резонансный перенос энергии с триплетного состояния mbt лиганда, тогда как в случае иттербия – нерезонансная передача энергии с лиганда на металл по окислительно-восстановительному механизму, предложенному ранее Хорроксом [62], с отличием в том, что в нем задействованы анионные лиганды-восстановители.

Гетеролигандный комплекс самария [SmPc(mbt)(DME)](THF), содержащий, помимо mbt лиганда, фталоцианиновый лиганд Pc, получен реакцией $\text{Sm}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ с $\text{H}_2(\text{Pc})$ и $\text{H}(\text{mbt})$ (схема 9) [34]. Методом РСА установлено, что mbt лиганд значительно удален от Pc лиганда и внутримолекулярное $\pi \cdots \pi$ взаимодействие в комплексе отсутствует, в то время как короткое расстояние между фталоцианиновыми фрагментами соседних молекул указывает на реализацию $\pi \cdots \pi$ взаимодействий между ними (рис. 11) [63].

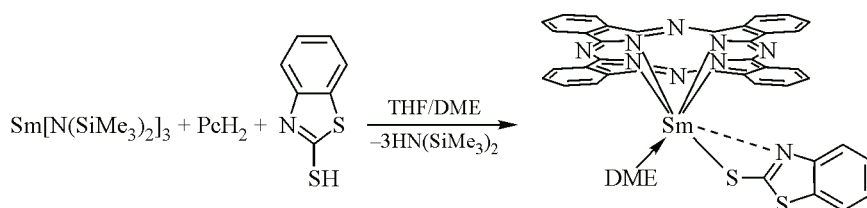


Схема 9. Синтез комплекса [SmPc(mbt)(DME)](THF)

Комплекс [SmPc(mbt)(DME)](THF) не проявил металлцентрированную ФЛ, что могло быть обусловлено неоптимальной величиной энергетической щели между триплетным уровнем фталоцианинового лиганда и резонансным уровнем самария. Вместе с тем, соединение демонстрировало фото- и электролюминесценцию, характерную для фталоцианинового фрагмента [64].

Комплекс иттербия $[\text{YbCr}_2(\text{obt})]_2$ на основе бензотиазолятного лиганда, содержащего в положении 2 гидроксигруппу – $\text{H}(\text{obt})$, синтезирован реакцией $[\text{YbCr}_2(o\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{S})]_2 \cdot 2\text{THF}$ с фенилизотионатом (схема 10) [35]. Взаимодействие комплекса $[\text{YbCr}_2(o\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{S})]_2 \cdot 2\text{THF}$ с одним эквивалентом PhNCO сопровождается внедрением PhNCO по связи $\text{Yb}-\text{S}$ и внутримолекулярным гидроаминированием с отщеплением PhNH_2 .

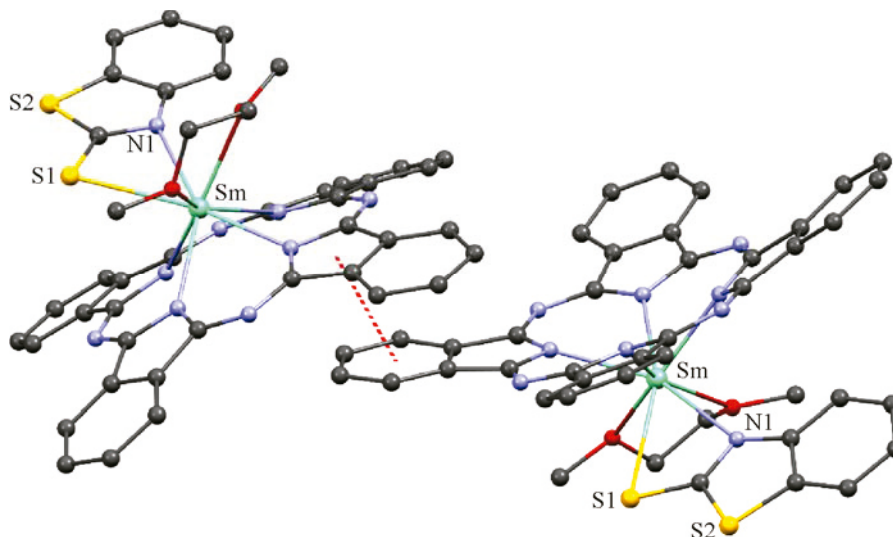


Рис. 11. Фрагмент упаковки кристалла комплекса [SmPc(mbt)(DME)](THF).
Адаптировано из [34] с разрешения Elsevier

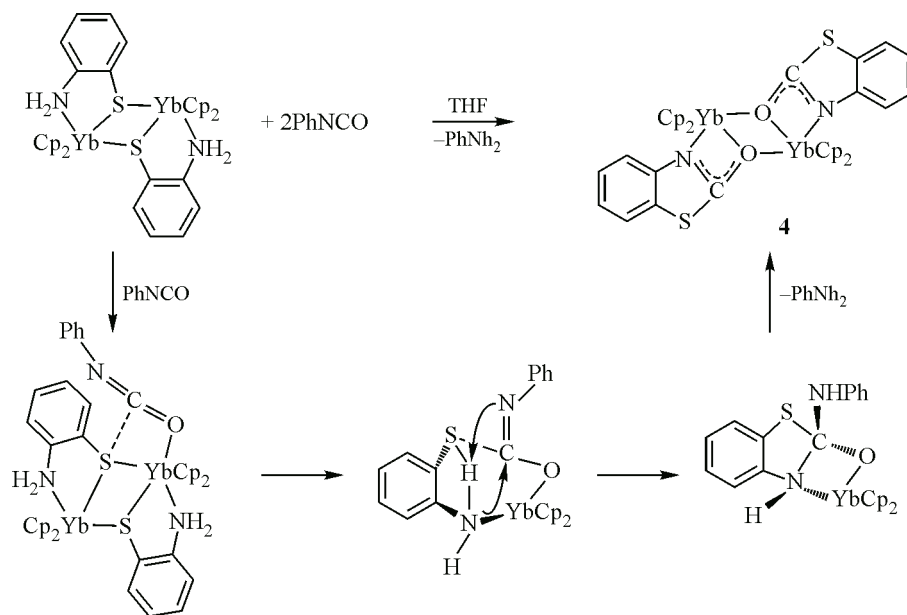


Схема 10. Образование комплекса $[YbCp_2(obt)]_2$ в реакции PhNCO с $[YbCp_2(o-H_2NC_6H_4S)]_2 \cdot 2THF$

Тот же продукт получен при обработке пиразолонатного комплекса иттербия $[YbCp_2OC(PzMe_2)NPh(THF)]$ *o*-аминотиофенолом (схема 11) [36]. В обеих публикациях сведения о люминесцентных свойствах $[YbCp_2(obt)]_2$ отсутствуют.

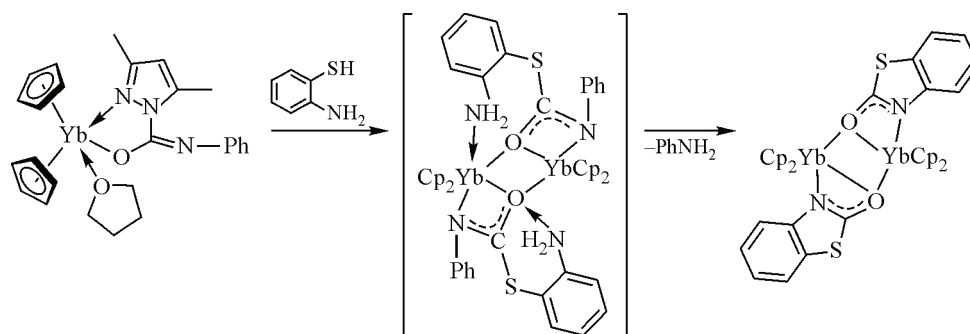
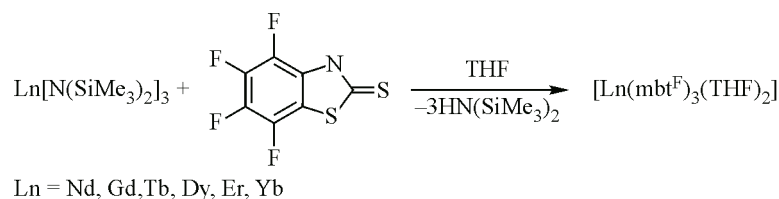
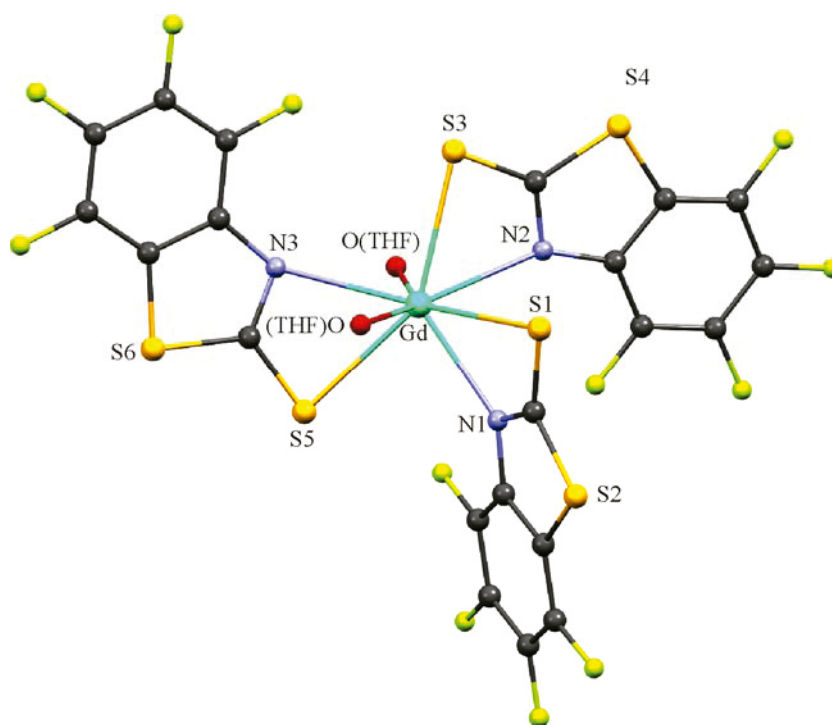


Схема 11. Образование комплекса $[YbCp_2(obt)]_2$ в реакции $[YbCp_2OC(PzMe_2)NPh(THF)]$ с *o*-аминотиофенолом

КОМПЛЕКСЫ С ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫМИ 2-МЕРКАПТОБЕНЗОТИАЗОЛЯТНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Хорошо известно, что замещение атомов водорода на галогены в структуре органических лигандов – действенная стратегия для увеличения эффективности люминесценции комплексов лантаноидов, излучающих в ИК диапазоне [5, 65]. Несмотря на то, что перфторированный аналог 2-меркаптобензотиазола $H(mbt^F)$ синтезирован в 2004 г. [66] первые комплексы на его основе получены только в 2017 г. [37]. В соответствии со схемой 12 комплексы состава $[Ln(mbt^F)_3(THF)_2]$, синтезированный с высокими выходами реакцией $H(mbt^F)$ с силиламидами лантаноидов в растворе THF.

РСА комплекса гадолиния показал, что ион лантаноида окружен тремя анионными хелатными mbt^F лигандами и двумя нейтральными молекулами THF (рис. 12). Как и в случае его нефторированного аналога mbt , в координации на металл участвуют атомы азота и тиольной (тионной) серы.

Схема 12. Синтез комплексов $[\text{Ln}(\text{mbt}^{\text{F}})_3(\text{THF})_2]$ Рис. 12. Молекулярное строение комплекса $[\text{Gd}(\text{mbt}^{\text{F}})_3(\text{THF})_2]$. Адаптировано из [37] с разрешения Elsevier

Атом гадолиния в комплексе имеет координационное число 8. Взаимное расположение трех mbt^{F} лигандов в координационной сфере гадолиния в комплексе значительно отличается от подобных восьмикоординированных комплексов Eu, Er и Nd с нефторированными mbt лигандами [30, 31]. Два mbt^{F} лиганда лежат практически в одной плоскости (двугранный угол между ними 11.1°), в то время как двугранные углы между ними и третьим лигандом составляют 77.0° и 78.4° соответственно. В ранее полученных комплексах Eu, Er и Nd с аналогичными нефторированными лигандами двугранные углы между лигандами варьируются в пределах от 36.0° до 86.0° [30, 31]. Такое строение комплекса гадолиния подобно строению восьмикоординированного комплекса церия с нефторированными mbt лигандами и семикоординированных комплексов иттербия [33].

На основании низкотемпературного спектра фосфоресценции комплекса $[\text{Gd}(\text{mbt}^{\text{F}})_3(\text{THF})_2]$ установлен триплетный уровень лиганда, составляющий 21500 см^{-1} . Комплекс $[\text{Tb}(\text{mbt}^{\text{F}})_3(\text{THF})_2]$ проявил интенсивную металлцентрированную ФЛ в твердом состоянии и в растворах, квантовый выход которой в растворе диэтилового эфира составил 22 %. В комплексе $[\text{Dy}(\text{mbt}^{\text{F}})_3(\text{THF})_2]$ люминесценция наблюдалась только при низкой температуре.

Комплексы $[\text{Nd}(\text{mbt}^{\text{F}})_3(\text{THF})_2]$ и $[\text{Yb}(\text{mbt}^{\text{F}})_3(\text{THF})_2]$ продемонстрировали металлцентрированную эмиссию в ближнем ИК диапазоне (рис. 13). Отмечено, что наблюдаемая ИК люминесценция металла в комплексе $[\text{Nd}(\text{mbt}^{\text{F}})_3(\text{THF})_2]$ сенсibilизируется лигандом резонансно, в то

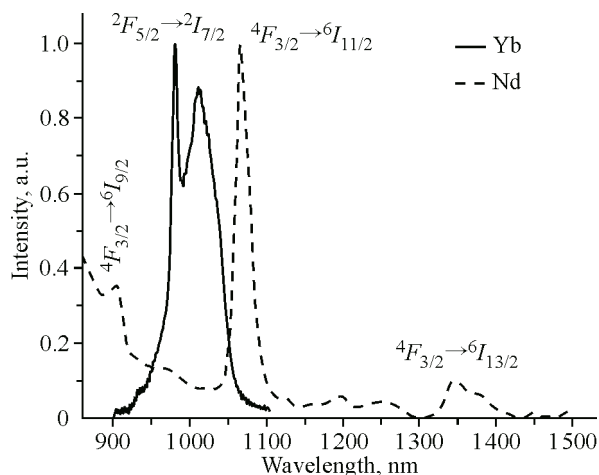


Рис. 13. Спектры ФЛ комплексов $[\text{Ln}(\text{mbt}^{\text{F}})_3(\text{THF})_2]$ в ИК диапазоне ($\lambda_{\text{ex}} = 405 \text{ nm}$). Адаптировано из [37] с разрешения Elsevier

время как в комплексе Yb перенос энергии реализуется по альтернативному механизму, предложенному ранее для комплексов иттербия с mbt лигандами [33].

Комплексы тербия и эрбия, содержащие, помимо mbt^{F} лиганда, 1,10-фенантролин (phen), синтезированы в работе [38] реакцией phen с $[\text{Ln}(\text{mbt}^{\text{F}})_3(\text{THF})_2]$ в среде DME (схема 13).

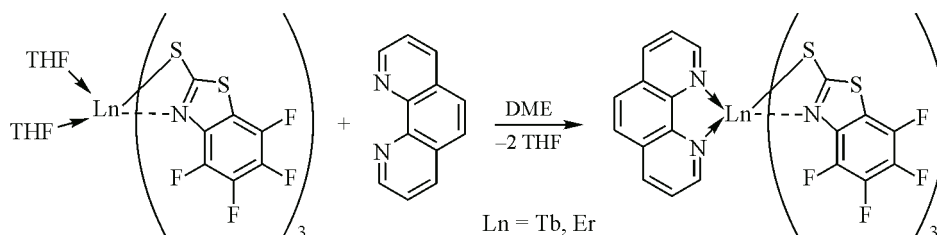


Схема 13. Синтез комплексов $[\text{Ln}(\text{mbt}^{\text{F}})_3(\text{phen})]$

Рентгеноструктурные исследования показали, что комплекс $[\text{Er}(\text{mbt}^{\text{F}})_3\text{phen}]$ имеет мономерное строение (рис. 14). Катионы Er^{3+} в нем связаны с тремя бидентатно-координированными анионными mbt^{F} лигандами и одной нейтральной молекулой фенантролина.

В [38] реакцией моногидратного фенантролина с $[\text{Tb}(\text{mbt}^{\text{F}})_3(\text{THF})_2]$ в соответствии со схемой 14 получен биядерный комплекс тербия $[\text{Tb}_2(\text{mbt}^{\text{F}})_4(\text{phen})_2(\text{OH})_2]$.



Схема 14. Синтез биядерного комплекса $[\text{Tb}_2(\text{mbt}^{\text{F}})_4(\text{phen})_2(\text{OH})_2]$

По данным РСА молекула комплекса $[\text{Tb}_2(\text{mbt}^{\text{F}})_4(\text{phen})_2(\text{OH})_2]$ представляет собой центросимметричный димер. Два катиона Tb^{3+} соединены посредством двух мостиковых $\mu_2\text{-OH}$ групп. Кроме того, каждый катион Tb^{3+} координирован нейтральным фенантролиновым и двумя терминальными mbt^{F} лигандами (рис. 15).

Отмечено, что расстояние между катионами тербия в $[\text{Tb}_2(\text{mbt}^{\text{F}})_4(\text{phen})_2(\text{OH})_2]$ составляет $3.6712(2) \text{ \AA}$. Короткие внутримолекулярные расстояния $\text{Tb}^{3+} \cdots \text{Tb}^{3+}$ характерны для димерных комплексов тербия, соединенных двумя мостиковыми $\mu_2\text{-OH}$ группами ($3.707\text{--}3.764 \text{ \AA}$) [68, 69], однако расстояние в данном комплексе является кратчайшим среди всех соединений подобного рода.

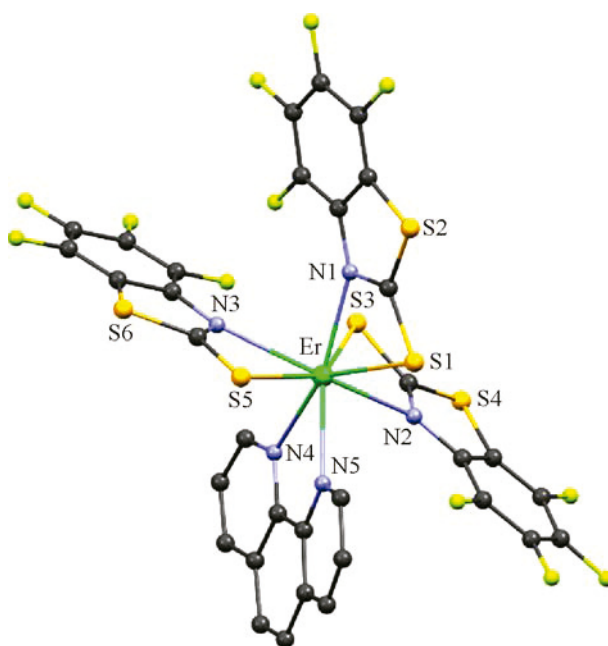


Рис. 14. Молекулярное строение комплекса $[\text{Er}(\text{mbt}^{\text{F}})_3\text{phen}]$. Адаптировано из [38] с разрешения Springer

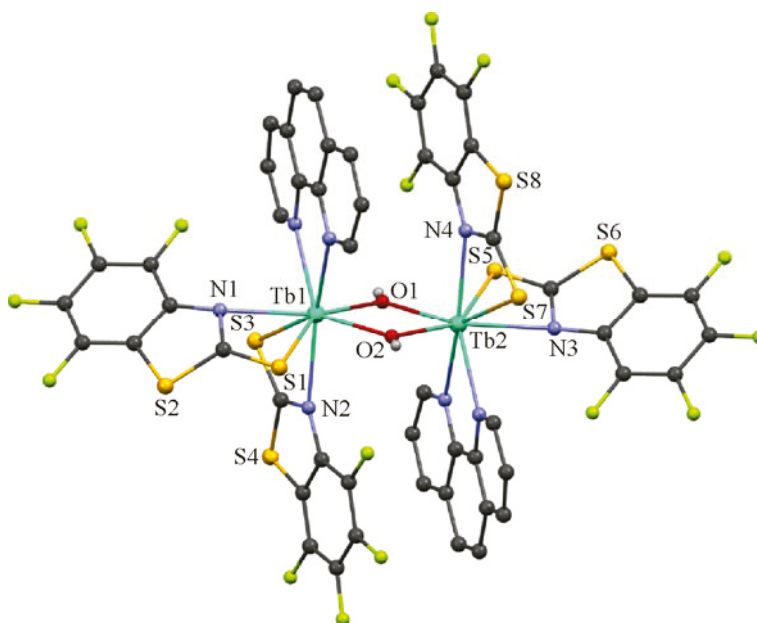


Рис. 15. Молекулярное строение комплекса $[\text{Tb}_2(\text{mbt}^{\text{F}})_4(\text{phen})_2(\text{OH})_2]$. Адаптировано из [38] с разрешения Springer

Комплексы $[\text{Tb}(\text{mbt}^{\text{F}})_3\text{phen}]$ и $[\text{Er}(\text{mbt}^{\text{F}})_3\text{phen}]$ проявили металлцентрированную ФЛ в твердом состоянии с характерными для Tb^{3+} (рис. 16a) и Er^{3+} (рис. 16b) спектрами.

Комплексы $[\text{Tb}(\text{mbt}^{\text{F}})_3\text{phen}]$ и $[\text{Er}(\text{mbt}^{\text{F}})_3\text{phen}]$ оказались летучими в высоком вакууме, что позволило сконструировать на их основе методом терморезистивного напыления с конфигурацией слоев ИТО/TPD(45 нм)/комплекс (40 нм)/Yb OLED-устройства. Спектр ЭЛ OLED-устройства на основе $[\text{Tb}(\text{mbt}^{\text{F}})_3\text{phen}]$ (рис. 17) представляет собой широкую полосу с максимумом

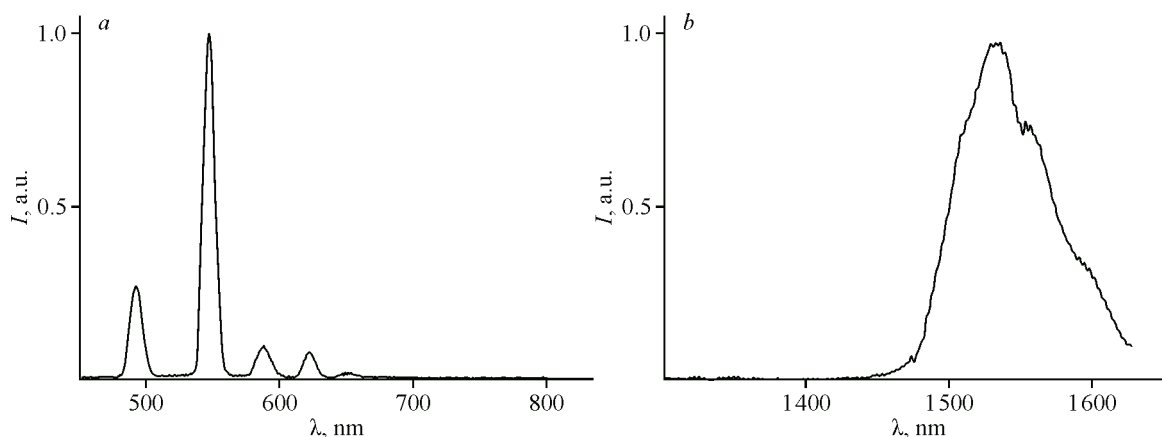


Рис. 16. Спектры ФЛ комплексов $[Tb(mbt^F)_3phen]$ (a) и $[Er(mbt^F)_3phen]$ (b) в твердом состоянии ($\lambda_{exc} = 405$ нм). Адаптировано из [38] с разрешения Springer

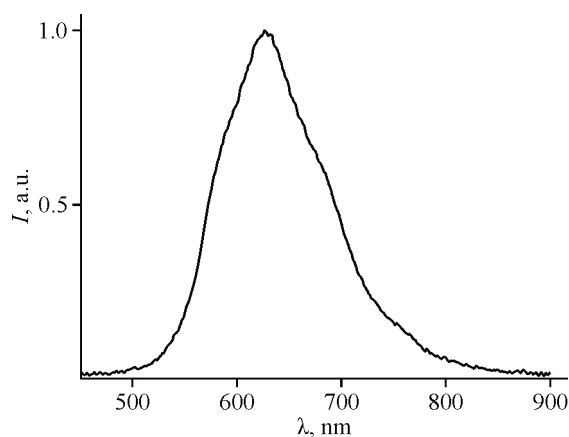


Рис. 17. Спектр ЭЛ OLED-устройства ИТО/TPD/ $[Tb(mbt^F)_3phen]/Yb$. Адаптировано из [38] с разрешения Springer

630 нм. Максимальная яркость этого устройства составила 5 кд/м^2 при 30 В. Устройство на основе $[Er(mbt^F)_3phen]$ обладало тем же спектром ЭЛ, однако со значительно меньшей яркостью – менее 1 кд/м^2 при 30 В. Наиболее вероятно, что эмиссия обоих образцов обусловлена свечением электроплексов [67], формирующихся на границе между TPD и комплексом.

Am-комплексы лантаноидов с mbt^F лигандами описаны в [39]. Синтез целевых соединений осуществлялся реакцией силиламидных комплексов лантаноидов и щелочных металлов с $H(mbt^F)$ в соотношении 1:1:4 в среде DME (схема 15).

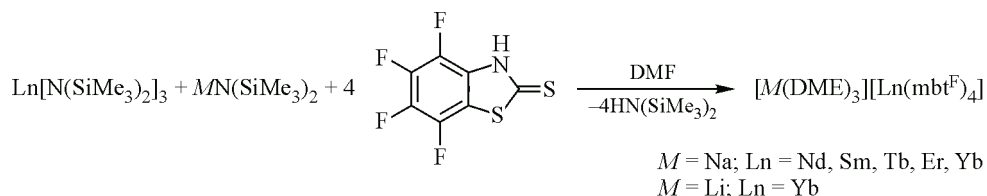


Схема 15. Синтез *am*-комплексов $[M(DME)_3][Ln(mbt^F)_4]$

Молекулярное строение комплексов $[Na(DME)_3][Nd(mbt^F)_4]$, $[Na(DME)_3][Sm(mbt^F)_4]$, $[Na(DME)_3][Tb(mbt^F)_4]$ и $[Li(DME)_3][Yb(mbt^F)_4]$ установлено методом РСА, соединения состоят

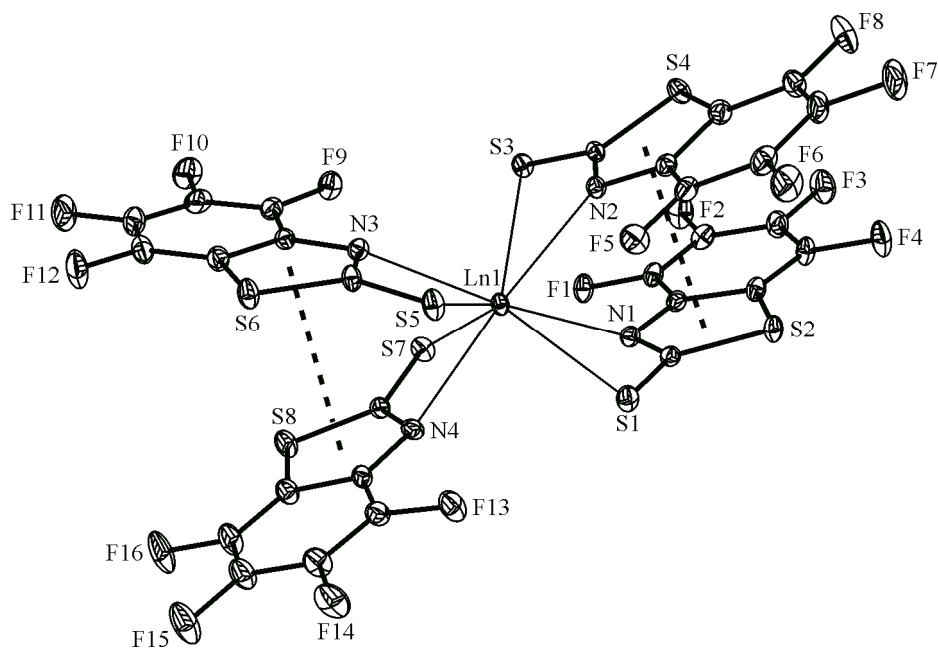


Рис. 18. Молекулярное строение анионных частей *am*-комплексов $[\text{Na}(\text{DME})_3][\text{Ln}(\text{mbt}^{\text{F}})_4]$, $[\text{Na}(\text{DME})_3][\text{Sm}(\text{mbt}^{\text{F}})_4]$ и $[\text{Li}(\text{DME})_3][\text{Yb}(\text{mbt}^{\text{F}})_4]$. Адаптировано из [39] с разрешения RSC на правах автора

из анионной $\text{Ln}(\text{mbt}^{\text{F}})_4^-$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Yb}$) и катионной $M(\text{DME})_3^+$ ($M = \text{Na}, \text{Li}$) частей (рис. 18).

Синтезированные *am*-комплексы проявили интенсивную ФЛ в видимом и ИК диапазонах. Комплекс тербия люминесцировал только в видимом диапазоне, комплексы неодима, эрбия и иттербия – только в ИК диапазоне, в то время как комплекс самария люминесцировал как в видимой, так и в ИК области (рис. 19).

Кинетические параметры люминесценции *am*-комплексов с mbt^{F} лигандами изучены методом времяразрешенной ФЛ спектроскопии для кристаллических образцов комплексов

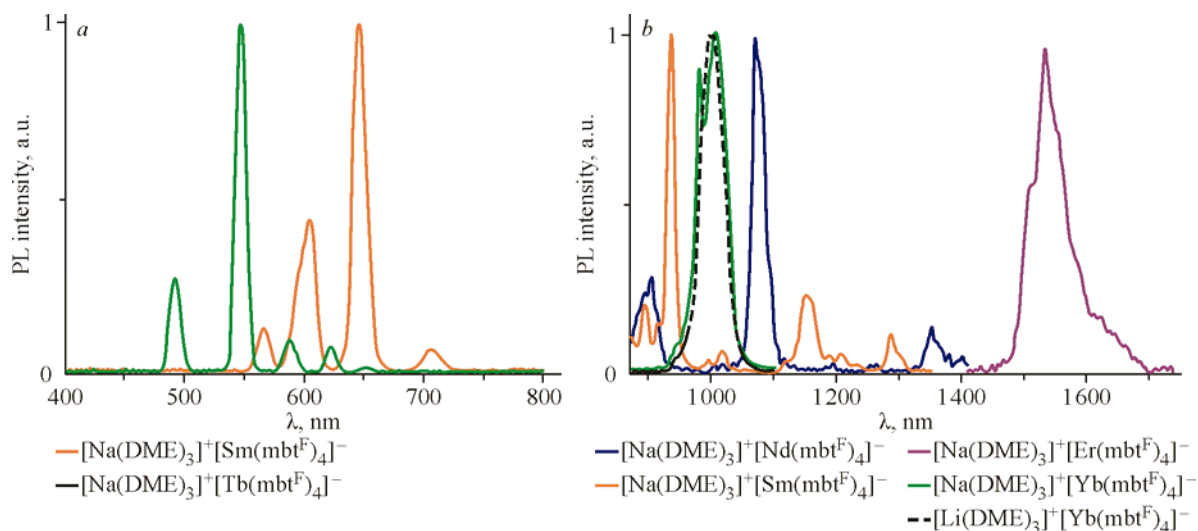


Рис. 19. Нормализованные спектры ФЛ (PL) твердых образцов *am*-комплексов $[\text{M}(\text{DME})_3][\text{Ln}(\text{mbt}^{\text{F}})_4]$ в видимом (a) и ближнем ИК (b) диапазонах ($\lambda_{\text{ex}} = 405 \text{ nm}$). Адаптировано из [39] с разрешения RSC на правах автора

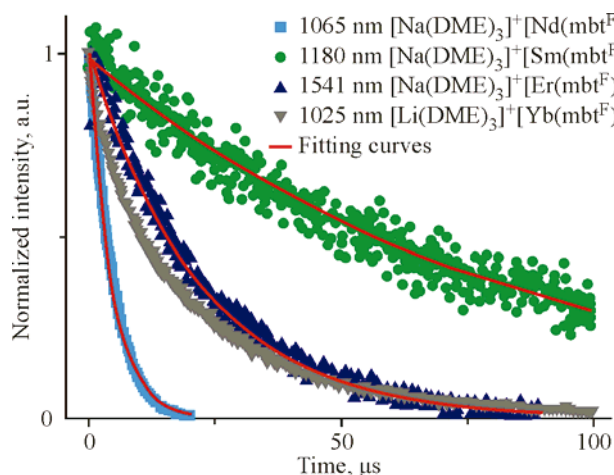


Рис. 20. Нормализованные кинетические зависимости интенсивности ФЛ твердых комплексов $[\text{Na}(\text{DME})_3][\text{Nd}(\text{mbt}^{\text{F}})_4]$, $[\text{Na}(\text{DME})_3][\text{Sm}(\text{mbt}^{\text{F}})_4]$, $[\text{Na}(\text{DME})_3][\text{Er}(\text{mbt}^{\text{F}})_4]$ и $[\text{Li}(\text{DME})_3][\text{Yb}(\text{mbt}^{\text{F}})_4]$ при выбранных длинах волн в микросекундной временной шкале ($\lambda_{\text{ex}} = 355 \text{ нм}$, Nd:YAG лазер, длительность импульса $\sim 5 \text{ нс}$). Адаптировано из [39] с разрешения RSC на правах автора

$[\text{Na}(\text{DME})_3][\text{Nd}(\text{mbt}^{\text{F}})_4]$, $[\text{Na}(\text{DME})_3][\text{Sm}(\text{mbt}^{\text{F}})_4]$, $[\text{Na}(\text{DME})_3][\text{Er}(\text{mbt}^{\text{F}})_4]$ и $[\text{Li}(\text{DME})_3][\text{Yb}(\text{mbt}^{\text{F}})_4]$. Применение времяразрешенной ФЛ спектроскопии для комплекса $[\text{Na}(\text{DME})_3][\text{Er}(\text{mbt}^{\text{F}})_4]$ позволило подтвердить участие триплетного состояния mbt^{F} лиганда в сенсбилизации люминесценции иона Er^{3+} .

Кинетические кривые ИК люминесценции комплексов неодима, самария эрбия и иттербия в области электронных переходов ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (Nd, 1065 нм), ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6F_{11/2}$ (Sm, 1180 нм), ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (Er, 1540 нм) и ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ (Yb, 1025 нм) приведены на рис. 20. Время жизни ИК люминесценции (τ) для соединений $[\text{Na}(\text{DME})_3][\text{Nd}(\text{mbt}^{\text{F}})_4]$, $[\text{Na}(\text{DME})_3][\text{Sm}(\text{mbt}^{\text{F}})_4]$ и $[\text{Na}(\text{DME})_3][\text{Er}(\text{mbt}^{\text{F}})_4]$ составило 4.65 мкс, 83.4 мкс и 25.2 мкс соответственно. В работе отме-

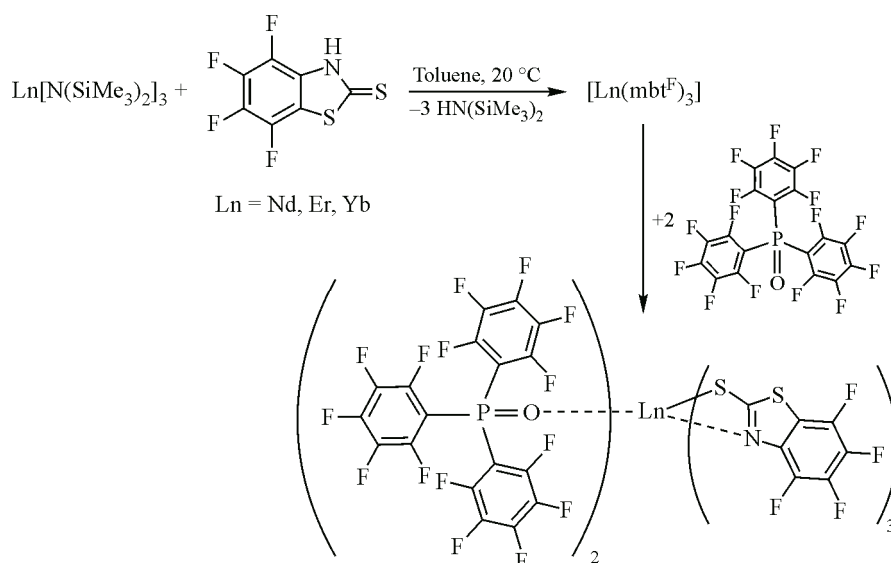


Схема 16. Синтез комплексов состава $[\text{Ln}(\text{mbt}^{\text{F}})_3](\text{TPPO}^{\text{F}})_2$

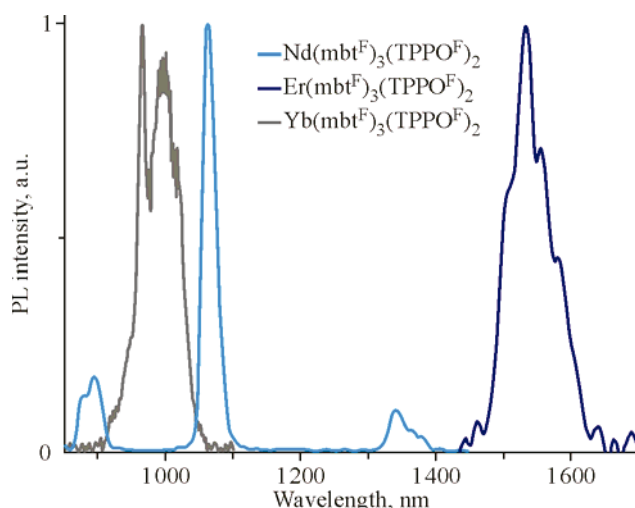


Рис. 21. Спектры ФЛ (PL) твердых образцов $[\text{Ln}(\text{mbt}^{\text{F}})_3(\text{TPPO}^{\text{F}})_2]$ в ближнем ИК диапазоне ($\lambda_{\text{ex}} = 365$ нм). Адаптировано из [40] с разрешения Elsevier

чено, что из-за отсутствия координированных на лантаноид атомов кислорода время жизни ИК ФЛ эрбия при 1540 нм в комплексе $[\text{Na}(\text{DME})_3][\text{Er}(\text{mbt}^{\text{F}})_4]$ в 2 раза больше, чем в комплексах эрбия с перфторированными органическими лигандами, содержащими фрагменты С—О—Ln (11–17 мкс) [68–70], однако меньше, чем в комплексах эрбия с перфторированными лигандами фосфонатного типа (150–750 мкс) [71, 72].

С целью увеличения эффективности ИК люминесценции в работе [40] синтезированы комплексы $[\text{Ln}(\text{mbt}^{\text{F}})_3(\text{TPPO}^{\text{F}})_2]$ с нейтральными перфторированными трифенилфосиноксидными (TPPO^{F}) и анионными mbt^{F} лигандами (схема 16).

Соединения $[\text{Ln}(\text{mbt}^{\text{F}})_3(\text{TPPO}^{\text{F}})_2]$ охарактеризованы данными элементного анализа, ИК спектроскопии и MALDI MS спектрометрии. Комплексы неодима, эрбия и иттербия проявили интенсивную металлцентрированную ФЛ в ближнем ИК диапазоне (рис. 21).

Согласно данным времязрешенной ФЛ спектроскопии комплекс $[\text{Er}(\text{mbt}^{\text{F}})_3(\text{TPPO}^{\text{F}})_2]$ продемонстрировал интенсивную ИК люминесценцию с максимумом эмиссии 1533 нм и временем жизни возбужденного состояния эрбия 53.5 мкс. Комплексы $[\text{Nd}(\text{mbt}^{\text{F}})_3(\text{TPPO}^{\text{F}})_2]$ и $[\text{Yb}(\text{mbt}^{\text{F}})_3(\text{TPPO}^{\text{F}})_2]$ продемонстрировали длительную металлцентрированную эмиссию в ИК диапазоне с τ 39.5 мкс и 30–60 мкс для ионов Nd^{3+} и Yb^{3+} соответственно. Время жизни ИК ФЛ неодима в комплексе $[\text{Nd}(\text{mbt}^{\text{F}})_3(\text{TPPO}^{\text{F}})_2]$ оказалось близко к рекордному и уступало по длительности только комплексу с перфторированными имидодифосфонатными лигандами [73].

Единственный пример комплексов двухвалентных лантаноидов, содержащих бензотиазолятный фрагмент, – это соединения европия и иттербия $[\text{Ln}(\text{mbt}^{\text{F}})_2(\text{DME})_2]$, полученные в работе [41]. Синтез комплексов осуществлялся реакцией метатезиса $[\text{LnI}_2(\text{THF})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Yb}$) с $\text{K}(\text{mbt}^{\text{F}})$ в среде DME (схема 17).

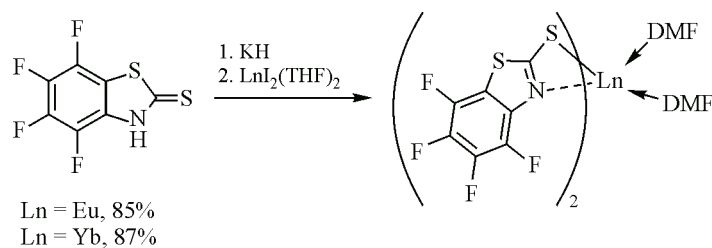


Схема 17. Синтез комплексов $[\text{Ln}(\text{mbt}^{\text{F}})_2(\text{DME})_2]$

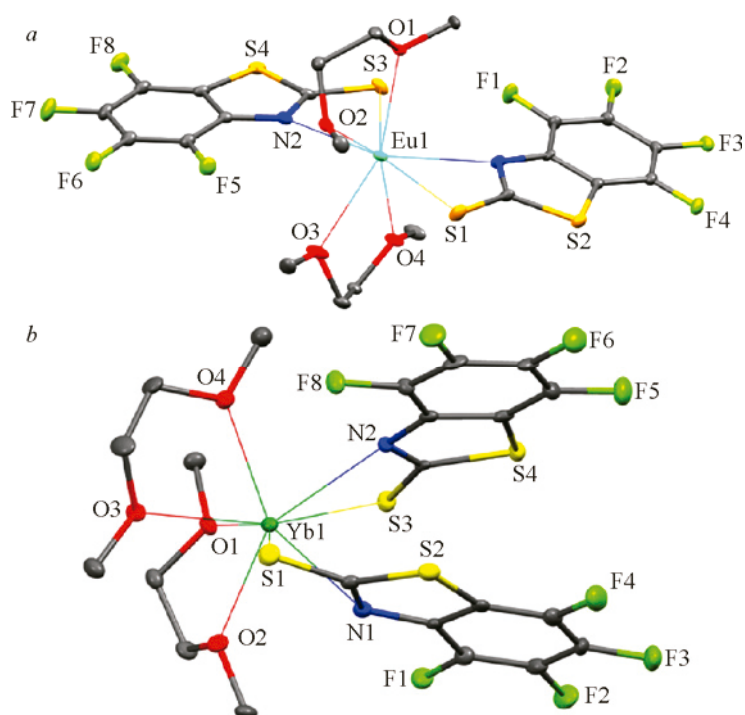


Рис. 22. Молекулярное строение комплексов $[\text{Eu}(\text{mbt}^{\text{F}})_2(\text{DME})_2]$ (a) и $[\text{Yb}(\text{mbt}^{\text{F}})_2(\text{DME})_2]$ (b). Адаптировано с разрешения из [41]. Copyright 2020, American Chemical Society

Молекулярные структуры соединений $[\text{Eu}(\text{mbt}^{\text{F}})_2(\text{DME})_2]$ и $[\text{Yb}(\text{mbt}^{\text{F}})_2(\text{DME})_2]$ установлены методом РСА (рис. 22). Атомы европия и иттербия в соединениях $[\text{Ln}(\text{mbt}^{\text{F}})_2(\text{DME})_2]$ координированы двумя анионными mbt^{F} лигандами и двумя нейтральными молекулами DME.

Несмотря на то, что комплексы $[\text{Yb}(\text{mbt}^{\text{F}})_2(\text{DME})_2]$ и $[\text{Eu}(\text{mbt}^{\text{F}})_2(\text{DME})_2]$ имеют одинаковый лигандный состав, их молекулярные структуры значительно различаются (рис. 22). В комплексе $[\text{Yb}(\text{mbt}^{\text{F}})_2(\text{DME})_2]$ mbt^{F} лиганды располагаются по одну сторону относительно металлоцентра Yb^{2+} (*цис*-расположение), тогда как в $[\text{Eu}(\text{mbt}^{\text{F}})_2(\text{DME})_2]$ эти лиганды расположены по разные стороны от иона европия (*транс*-расположение), что связано, по-видимому, с различием в ионных радиусах лантаноидов.

В отличие от трехвалентных лантаноидов, обладающих характеристичной $4f-4f$ эмиссией с узкими полосами в строго определенном диапазоне спектра, люминесценция ионов Ln^{2+} – результат разрешенных по четности $4f-5d$ переходов и может наблюдаться в широком диапазоне спектра от УФ до красной границы видимой области включительно, в зависимости от окружения металла [73]. Тем не менее, комплексы $[\text{Ln}(\text{mbt}^{\text{F}})_2(\text{DME})_2]$ не проявили люминесценции как в случае европия, так и иттербия [41].

Ионные комплексы лантаноидов на основе частично и полностью хлорзамещенных 2-меркаптобензотиазольных лигандов $\text{H}(\text{mbt}^{\text{Cl}2})$ и $\text{H}(\text{mbt}^{\text{Cl}4})$ изучены в работе [42]. Синтез комплек-

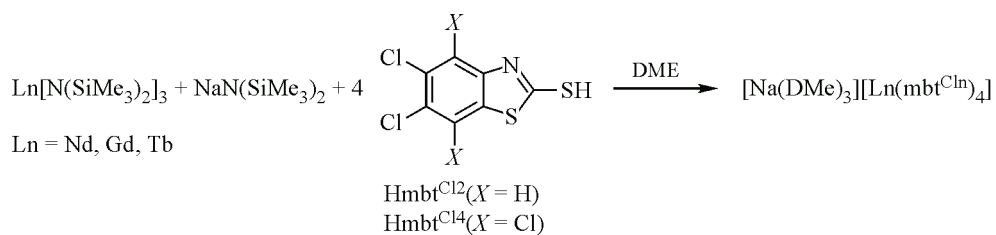


Схема 18. Синтез ионных комплексов $[\text{Na}(\text{DME})_3][\text{Ln}(\text{mbt}^{\text{Cl}n})_4]$

сов Nd, Gd и Tb осуществлен одностадийно при взаимодействии одного эквивалента силиламинов лантаноидов и натрия с четырьмя эквивалентами протонированных лигандов в соответствии со схемой 18.

Методом РСА показано, что строение анионов целевых комплексов зависит от числа хлорных заместителей в лиганде и не зависит от типа лантаноида. На рис. 23 представлено строение анионной части *am*-комплексов неодима с частично и полностью хлорированными 2-меркаптобензотиазолятными лигандами. В комплексах, содержащих $\text{mbt}^{\text{Cl}2}$ лиганды, отсутствует внутримолекулярное взаимодействие между ними (рис. 23а). Напротив, короткие расстояния между плоскостями $\text{mbt}^{\text{Cl}4}$ лигандов указывают на образование π - π стэкинга (рис. 23b) [63].

Отмечено, что, как и все производные 2-меркаптобензотиазола, их хлорные производные $\text{mbt}^{\text{Cl}2}$ и $\text{mbt}^{\text{Cl}4}$ также антенные лиганды с триплетными уровнями 21800 см^{-1} и 19400 см^{-1} соответственно. При исследовании ФЛ свойств твердых образцов обнаружено, что интенсивность металлцентрированной ИК ФЛ в комплексе неодима с перхлорированным 2-меркаптобензотиазолом более чем в 20 раз превышает аналогичный показатель в комплексе с частично хлорированным аналогом (рис. 24). Это объяснялось эффективным экранированием металла от связей-тушителей и оптимальным триплетным уровнем $\text{mbt}^{\text{Cl}4}$ лиганда.

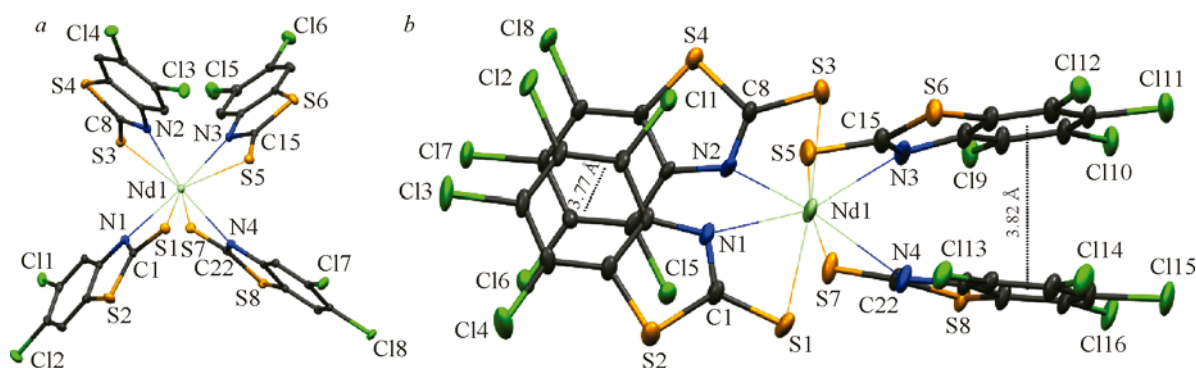


Рис. 23. Молекулярное строение анионной части *am*-комплексов $[\text{Na}(\text{DME})_3][\text{Nd}(\text{mbt}^{\text{Cl}2})_4]$ (а) и $[\text{Na}(\text{DME})_3][\text{Nd}(\text{mbt}^{\text{Cl}4})_4]$ (b).

Адаптировано с разрешения из [42]. Copyright 2023, American Chemical Society

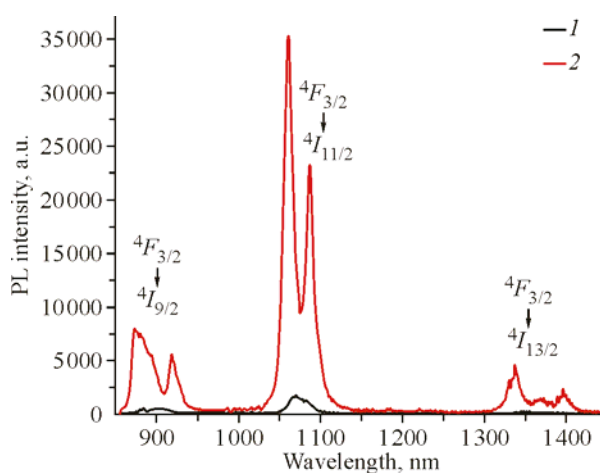


Рис. 24. Спектры ФЛ (PL) твердых образцов комплексов $[\text{Na}(\text{DME})_3][\text{Nd}(\text{mbt}^{\text{Cl}2})_4]$ (1) и $[\text{Na}(\text{DME})_3][\text{Nd}(\text{mbt}^{\text{Cl}4})_4]$ (2) в ИК диапазоне ($\lambda_{\text{ex}} = 405\text{ нм}$). Адаптировано с разрешения из [42]. Copyright 2023, American Chemical Society

КОМПЛЕКСЫ С ЛИГАНДАМИ НА ОСНОВЕ 2-АРИЛЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОТИАЗОЛОВ

Оксифенилбензотиазолятные лиганды H(SON) родственны с меркаптобензотиазольными лигандами по способности хелатно координироваться на ионы лантаноидов. Соединения $[Ln_2(SON)_6]$ получены взаимодействием силиламидов лантаноидов $Ln[N(SiMe_3)_2]_3$ с протонированным лигандом H(SON) (схема 19) [43]. Методом PCA установлено, что SON лиганды образуют с лантаноидами биядерные комплексы, в которых два иона лантаноидов связаны посредством атомов кислорода двух мостиковых SON лигандов (рис. 25).

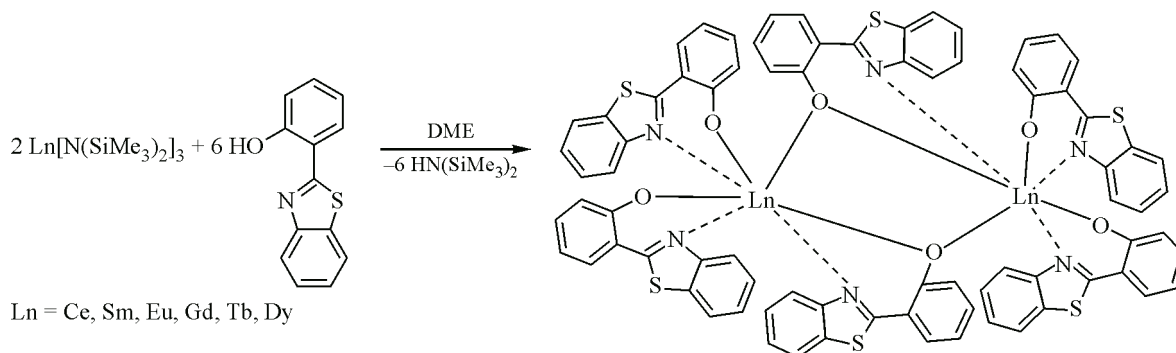


Схема 19. Синтез комплексов $[Ln_2(SON)_6]$

Комплексы $[Sm_2(SON)_6]$ и $[Tb_2(SON)_6]$ продемонстрировали фото- и электролюминесценцию. При этом самариевый комплекс показал металлцентрированную эмиссию, в то время как тербиевый – лигандцентрированную (рис. 26). Такое различие, по мнению авторов, обусловлено энергией триплетного уровня SON лиганда, которая позволяет возбуждать ион Sm^{3+} , но недостаточна для возбуждения Tb^{3+} . Действительно, при замене в гетероцикле лиганда атома серы

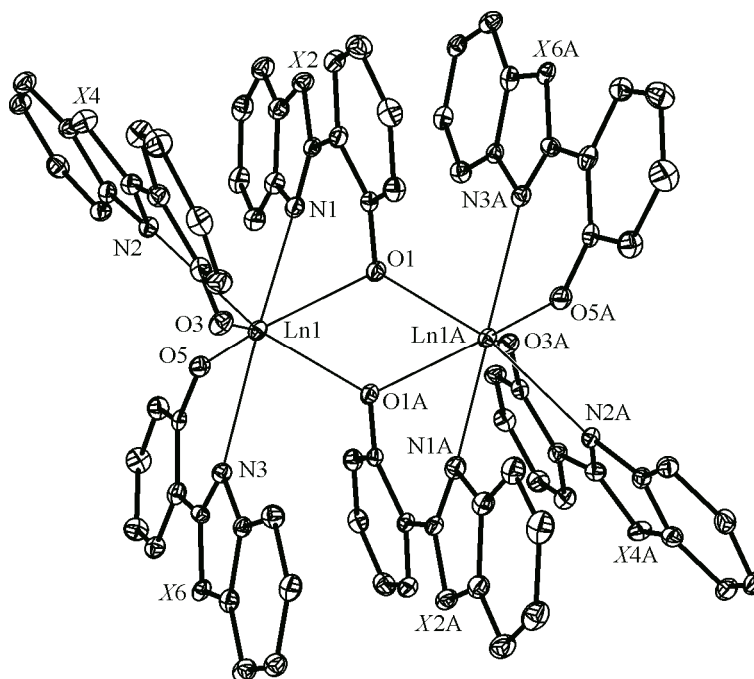


Рис. 25. Молекулярное строение комплекса $[Sm_2(SON)_6]$ ($X = S$).
Адаптировано из [43] с разрешения Elsevier

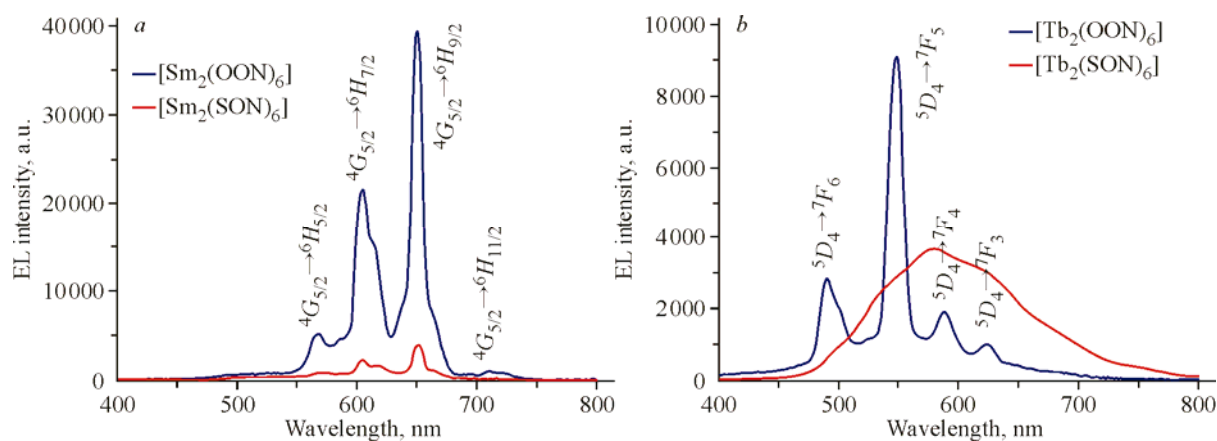


Рис. 26. Спектры электролюминесценции комплексов $[\text{Ln}_2(\text{SON})_6]$. Адаптировано из [43] с разрешения Elsevier

на кислород (2-(2'-бензоксазолил)фенолят – OON) и связанном с этим увеличении энергии триплета в комплексе появлялась люминесценция Tb^{3+} .

Комплекс тербия на основе SON лиганда, содержащий также фталоцианиновый лиганд $[\text{TbPc}(\text{SON})(\text{THF})]$, синтезирован авторами работы [34] (схема 20).

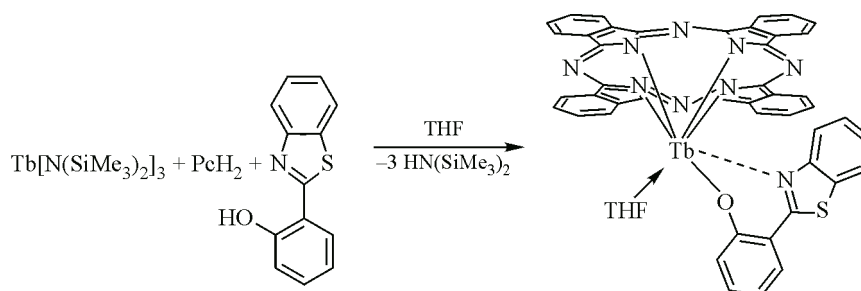


Схема 20. Синтез комплекса $[\text{TbPc}(\text{SON})(\text{THF})]$

Соединение $[\text{TbPc}(\text{SON})(\text{THF})]$ продемонстрировало ФЛ фталоцианинового фрагмента, обладало летучестью в высоком вакууме и высокой электропроводностью, что позволило исполь-

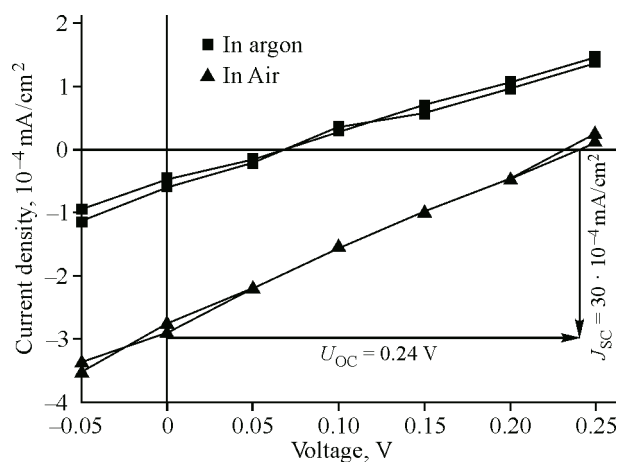


Рис. 27. Вольтамперные характеристики OPV-ячейки ИТО/ $[\text{TbPc}(\text{SON})(\text{THF})]/\text{C}_{60}/\text{Alq}_3/\text{Al}$. Адаптировано из [34] с разрешения Elsevier

зывать его в качестве донорного материала в фотовольтаической ячейке конфигурации ИТО/[ТbPc(SON)(THF)]/C₆₀/Alq₃/Al. Это устройство показало ток короткого замыкания (I_{SC}) 0.3 мкА/см² и напряжение открытой цепи (V_{OC}) 0.24 В (рис. 27).

Родственный SON лиганду бензотиазолятный лиганд на основе замещенного тиофенола Н(SSN) использован в работах [46, 47]. Соединения [Ln(SSN)₃(DME)_n] (Ln = Ce, $n = 1$; Ln = Gd, Yb, $n = 0$) получены реакцией соответствующих силиламидных комплексов лантаноидов со свободным тиофенолом в среде DME (схема 21).

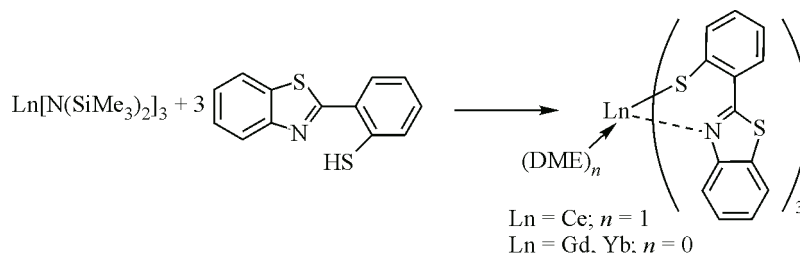


Схема 21. Синтез комплексов [Ln(SSN)₃(DME)_n]

В отличие от SON – лиганда фенолятной природы, образующего с лантаноидами димерные комплексы, – координация его тиофенолятного аналога SSN на ион лантаноида приводит к формированию мооядерных комплексов, в которых координационное число лантаноида равно шести для комплексов [Gd(SSN)₃] и [Yb(SSN)₃] и восьми для комплекса [Ce(SSN)₃(DME)] (рис. 28).

Комплекс [Ce(SSN)₃(DME)] обнаружил металлцентрированную $f-d$ люминесценцию (уширенная полоса с максимумом при 620 нм). Комплекс гадолиния [Gd(SSN)₃] демонстрировал фосфоресценцию лиганда уже при комнатной температуре, что позволило создать на его основе фосфоресцентное OLED-устройство конфигурации ИТО/CuPc/2-TNATA/NPD/[Gd(SSN)₃] (10%):CBP/3ТРУМВ/LiF/Al, где CBP – 4,4'-бис(N-карбазолил)-1,1'-бифенил, CuPc – фталоцианин меди, NPD – N,N'-бис(нафталин-1-ил)-N,N'-бис(фенил)бензидин, 2-TNATA – 4,4',4''-трис[2-нафтил(фенил)амино]трифениламин и 3ТРУМВ – трис(2,4,6-триметил-3-(пиридин-3-ил)фенил)боран. Это устройство продемонстрировало желтое свечение с максимальной яркостью 640 кд/м² при 9 В, а его эффективность по току при 100 кд/м² составила 0.4 кд/А [46].

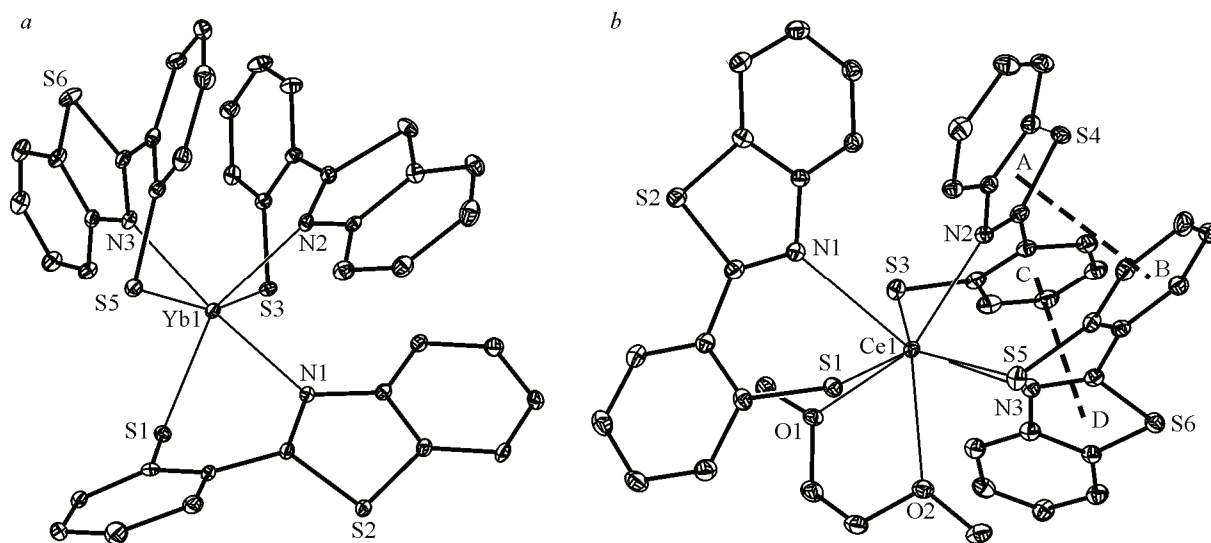


Рис. 28. Молекулярное строение комплексов [Yb(SSN)₃] (a) и [Ce(SSN)₃(DME)] (b). Адаптировано из [46, 47] с разрешения RSC на правах автора

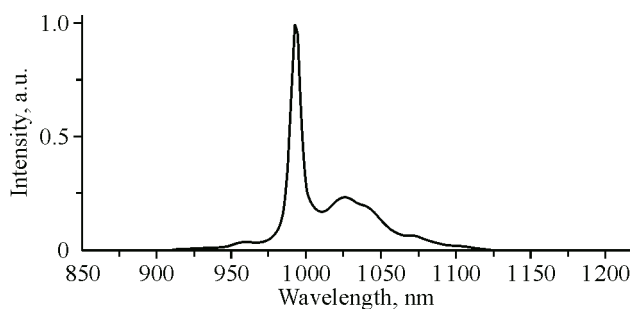


Рис. 29. Спектр ЭЛ OLED-устройства ITO/TPD/
[Yb(SSN)₃]/BATH/Yb при 20 В. Адаптировано из [46]
с разрешения RSC на правах автора

Иттербиевый комплекс [Yb(SSN)₃] проявил интенсивную металлцентрированную ФЛ в твердом состоянии и ЭЛ инфракрасного диапазона в устройстве конфигурации ITO/TPD/Yb(SSN)₃/BATH/Yb (рис. 29). Максимальная интенсивность ИК ЭЛ с максимумом при 990 нм составила 415 мкВт/см², а эффективность по мощности при 100 мкВт/см² – 0.6 мВт/Вт [46].

Родственный по строению SSN лиганду селенофенолятный лиганд SeSN использован для получения люминесцентных комплексов иттербия [Yb(SeSN)₃] [48]. Синтез целевого комплекса проводили реакцией восстановительного гомолитического расщепления связи Se—Se диселенидного производного лиганда раствором иттербия в жидком аммиаке (схема 22).

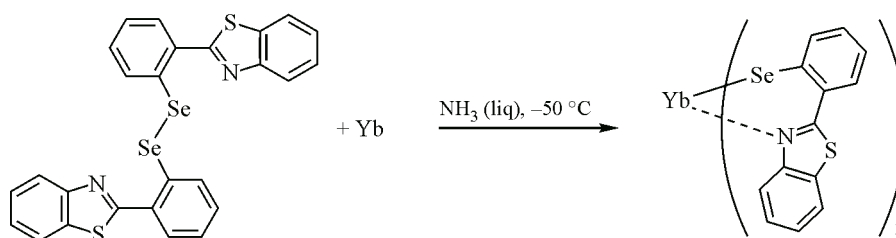


Схема 22. Синтез комплекса [Yb(SeSN)₃]

По данным PCA (рис. 30), [Yb(SeSN)₃] представляет собой мономер, в котором атом иттербия окружен тремя бидентатными лигандами SeSN, координированными через атомы селена и азота тиазольного гетероцикла. В кристалле молекулы комплекса формируют квазibesконечные цепочки за счет реализации слабых межмолекулярных π···π взаимодействий.

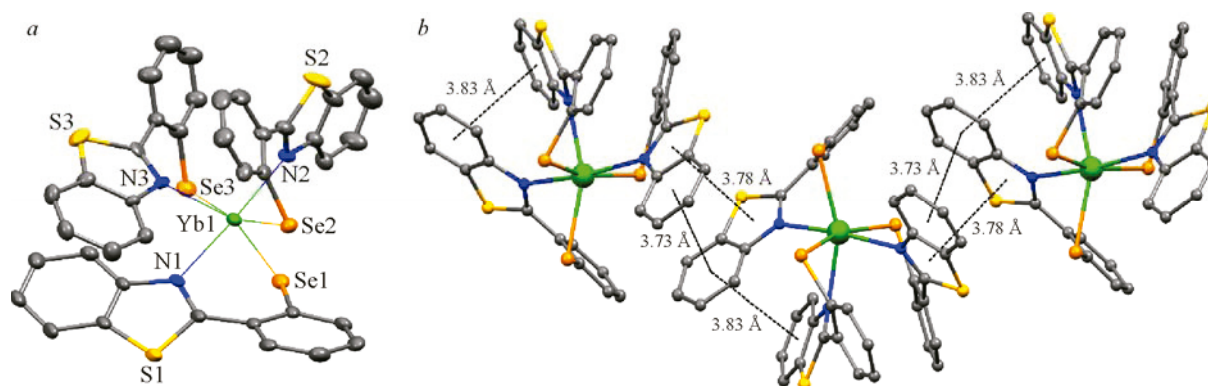


Рис. 30. Молекулярное строение (a) и фрагмент кристаллической упаковки комплекса [Yb(SeSN)₃] (b).
Адаптировано из [48] с разрешения Springer

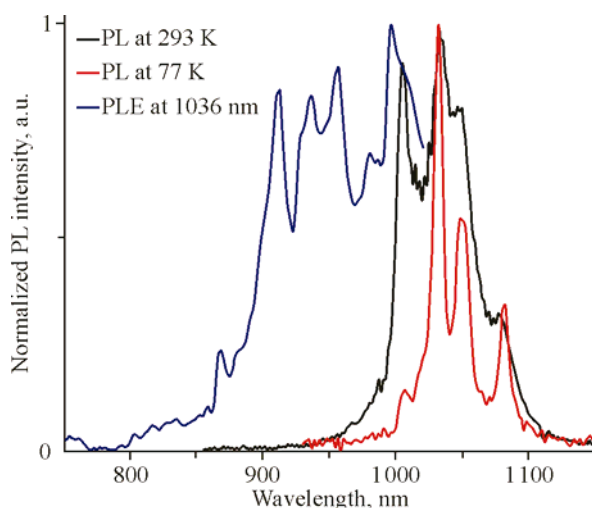


Рис. 31. Спектр ФЛ (PL) и возбуждения ФЛ (PLE) кристаллов $[\text{Yb}(\text{SeSN})_3]$ в ИК диапазоне. Адаптировано из [48] с разрешения Springer

Установлен триплетный уровень бензотиазолилзамещенного селенофенолятного лиганда SeSN, который составил 19200 cm^{-1} . Соединение $[\text{Yb}(\text{SeSN})_3]$ продемонстрировало интенсивную металлцентрированную ФЛ в ближнем ИК диапазоне (рис. 31), которая может быть возбуждена как мягким УФ, так и видимым светом вплоть до красного. Такая специфика, вероятнее всего, обусловлена высокой восстановительной способностью SeSN лиганда, что приводило к высокой эффективности передачи энергии на иону иттербия по окислительно-восстановительному механизму.

Комплексы лантаноидов с лигандами, содержащими расширенную π -электронную систему, получены в работе [50]. Реакции бензотиазолилзамещенного нафтола $\text{H}(\text{NpSON})$ с силиламидами лантаноидов $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) приводили к образованию целевых комплексов состава $[\text{Ln}(\text{NpSON})_3]$ в виде желтых и оранжевых мелкокристаллических продуктов, ограниченно растворимых в диэтиловом эфире, диметоксиэтаноле и ацетонитриле (схема 23).

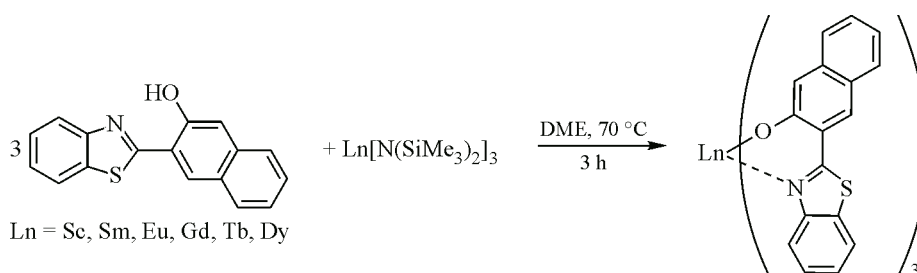


Схема 23. Синтез комплексов лантаноидов с NpSON лигандом

На основании спектра флуоресценции комплекса $[\text{Gd}(\text{NpSON})_3]$ при 77 К установлен триплетный уровень NpSON лиганда, составивший 16700 cm^{-1} . Синтезированные комплексы $[\text{Sc}(\text{NpSON})_3]$ и $[\text{Sm}(\text{NpSON})_3]$ проявили яркую желто-зеленую лигандную ЭЛ (рис. 32). Максимальная яркость устройств конфигурации ИТО/TPD/ $[\text{Ln}(\text{NpSON})_3]$ /BATH/Yb составила для $[\text{Sc}(\text{NpSON})_3]$ – 830 кд/м^2 , $[\text{Sm}(\text{NpSON})_3]$ – 102 кд/м^2 , $[\text{Tb}(\text{NpSON})_3]$ – 10 кд/м^2 и $[\text{Dy}(\text{NpSON})_3]$ – 65 кд/м^2 при 20 В [50].

В работах [49, 51] с использованием аналогичного синтетического подхода (схема 23) получены также комплексы ИК-излучающих лантаноидов (Nd, Tm, Er, Yb) с лигандами NpSON.

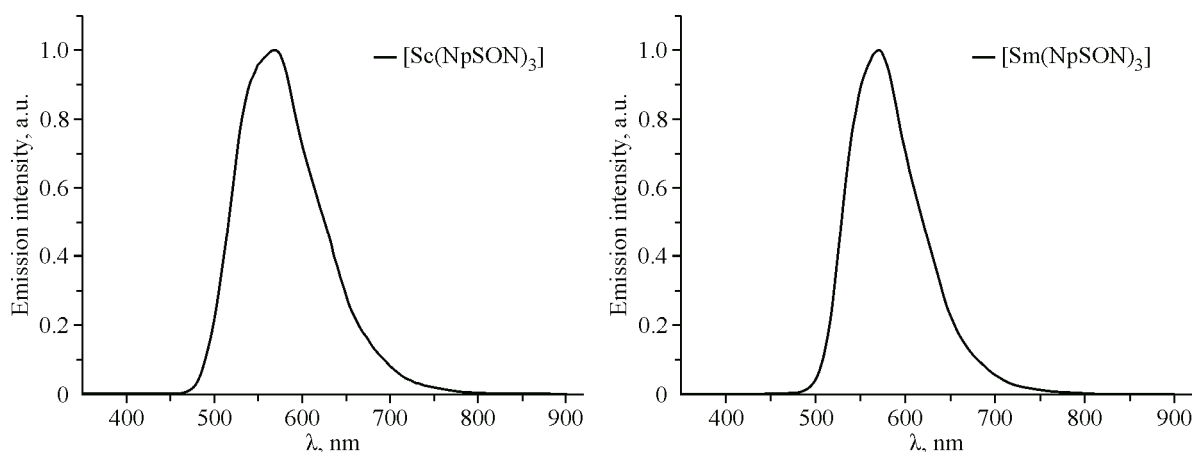


Рис. 32. Спектры EL OLED-устройств ИТО/TPD/[Ln(NpSON)₃]/BATH/Yb. Адаптировано из [50] с разрешения Elsevier

Энергия триплетного уровня лиганда NpSON позволила использовать этот лиганд для сенсibilизации металлцентрированной ИК ФЛ неодима, эрбия и иттербия. Кроме того, установлено, что в OLED устройствах конфигурации ИТО/TPD/[Ln(NpSON)₃]/BATH/Yb соединения неодима и иттербия проявляют ЭЛ в ИК диапазоне с максимальной интенсивностью 80 мкВт/см² и 889 мкВт/см² для комплексов [Nd(NpSON)₃] и [Yb(NpSON)₃] соответственно. Среди OLED устройств на основе иттербиевых комплексов данный показатель интенсивности ИК ЭЛ остается рекордным до сегодняшнего дня.

Авторами [57] синтезированы координационные соединения лантаноидов с силандиамидными лигандами SiMe₂(NPbt)₂. В зависимости от способа синтеза и иона лантаноида получены ионные мономерные комплексы и координационные полимеры (КП) в соответствии со схемой 24.

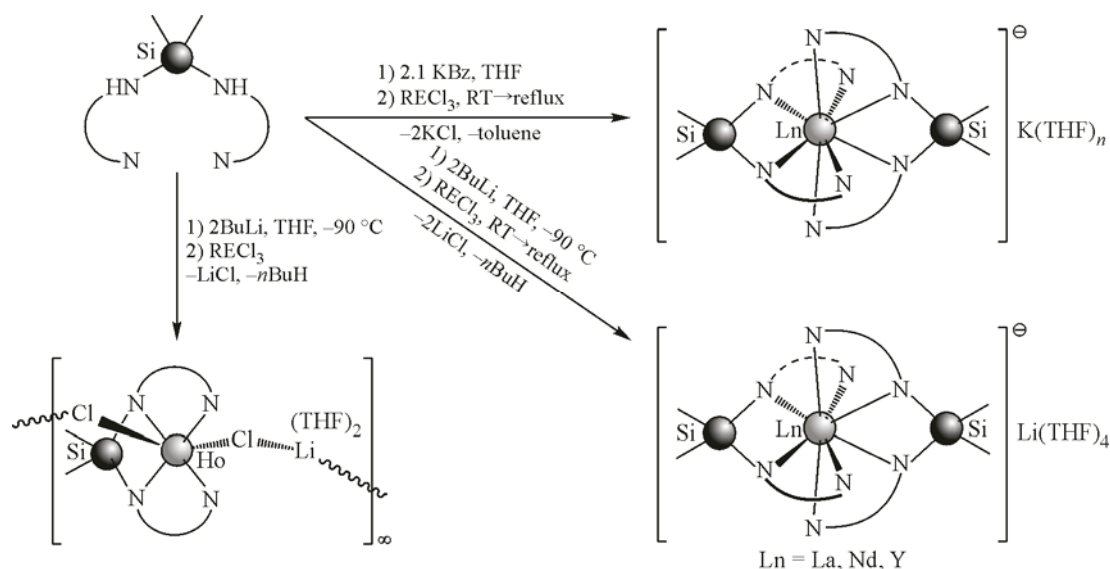


Схема 24. Синтез комплексов и КП лантаноидов с лигандами SiMe₂(NPbt)₂

В той же работе [57] установлен триплетный уровень лиганда SiMe₂(NPbt)₂, который составляет 16900 см⁻¹, но не является оптимальным для сенсibilизации люминесценции лантаноидов, излучающих в видимой области (Eu³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺ и Sm³⁺). Такое значение позволяет сенсibilизировать ИК-люминесцирующие Ho³⁺ и Nd³⁺. Несмотря на это, комплекс Nd³⁺ проявил

лигандную люминесценцию, а в эмиссионном спектре Ho^{3+} наблюдалась только одна полоса $f-f$ эмиссии в видимом диапазоне, соответствующая ${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$ переходу. В другой работе этого же коллектива авторов исследованы реакции хлоридов лантаноидов с $\text{SiMe}_2(\text{H}(\text{NPbt}))_2$, депротонированным бутиллитием или силиламидом лития (схема 25) [58]. Установлено, что в зависимости от используемого литиевого основания в этих реакциях могут образовываться как ожидаемые продукты $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Ln}\{\text{SiMe}_2(\text{NPbt})_2\}_2]$, так и комплексы, содержащие раскрытый бензотиазольный фрагмент. Все полученные соединения продемонстрировали только лигандную ФЛ.

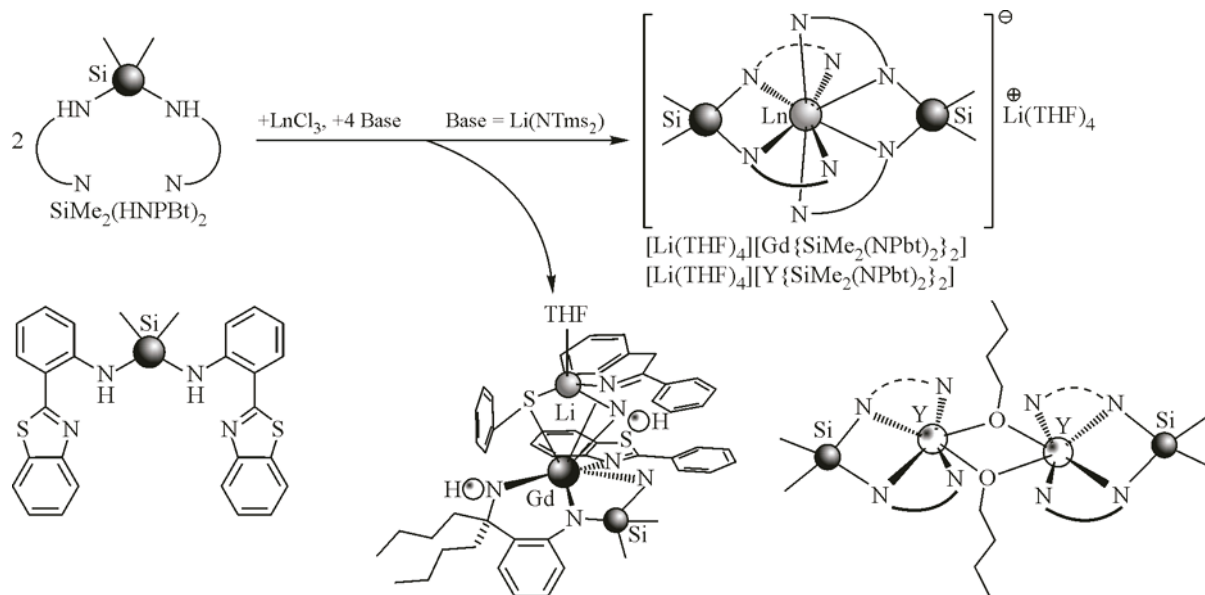


Схема 25. Реакции депротонированных $\text{SiMe}_2(\text{H}(\text{NPbt}))_2$ с LnCl_3

Родственный силандиамидному лиганду иминофосфонамидный лиганд $\text{Ph}_2\text{P}(\text{HNPbt})(\text{NPbt})$, с двумя бензотиазольными заместителями и одним активным протоном, использован авторами [59]. При взаимодействии калийной соли этого лиганда с хлоридами лантаноидов в среде THF (схема 26) выделены лантаноидные комплексы состава $[\text{Ln}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{NPbt})_2)_2]\text{Ph}_2\text{P}(\text{NPbt})_2$, в которых по данным РСА два анионных тетрадентатных иминофосфонамидных лиганда координированы на лантаноид, а третий депротонированный расположен за пределами его координационной сферы. Несмотря на то, что авторам работы не удалось четко определить триплетный уровень данного лиганда, установлено, что он обладает антенными свойствами и способен сенсibilизировать металлцентрированную ФЛ самария.

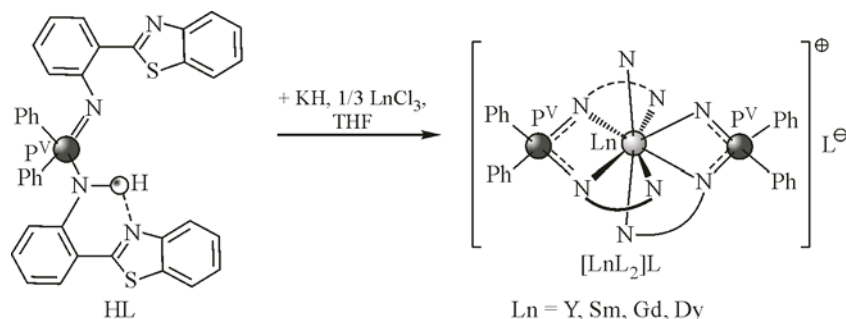


Схема 26. Реакции депротонированных $\text{Ph}_2\text{P}(\text{HNPbt})(\text{NPbt})$ с LnCl_3

Химия бензотиазольных комплексов лантаноидов не ограничивается только гомолигандными монометаллическими соединениями. Так, авторами [44] получены гетерометаллические

литийлантаноидные комплексы с фенолятными и нафтолятными бензотиазолятными лигандами SON и NpSON (схема 27).

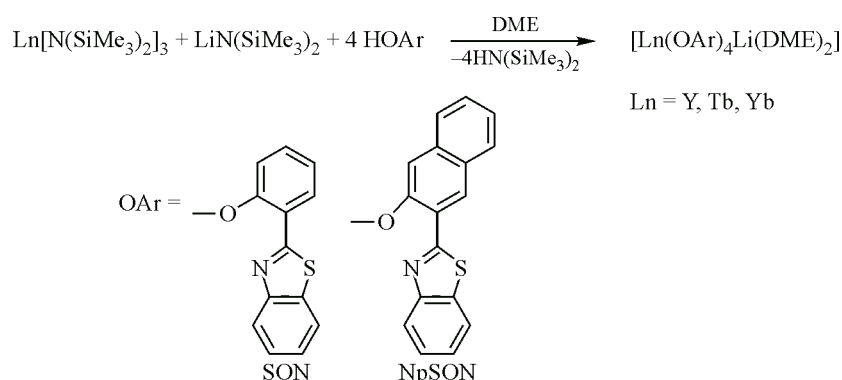


Схема 27. Синтез гетерометаллических литийлантаноидных комплексов с лигандами SON и NpSON

Полученные продукты возгонялись в высоком вакууме без разложения, что позволило изготовить на основе модельные OLED-устройства конфигурации ITO/TPD/комплекс/Bath/Yb, в которых комплексы $[\text{Y}(\text{NpSON})_4\text{Li}(\text{DME})_2]$ и $[\text{Tb}(\text{SON})_4\text{Li}(\text{DME})_2]$ продемонстрировали лигандную ЭЛ с максимальной яркостью 490 кд/м^2 и 16 кд/м^2 соответственно, в то время как $[\text{Yb}(\text{NpSON})_4\text{Li}(\text{DME})_2]$ демонстрировал металлцентрированную ИК ЭЛ с максимальной интенсивностью 220 мкВт/см^2 .

Гетеролигандный комплекс иттербия с NpSON и phen лигандами $[\text{Yb}(\text{NpSON})_3(\text{phen})]$ был синтезирован при взаимодействии растворов $\text{H}(\text{NpSON})$ и phen с $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ в DME (схема 28) [52].

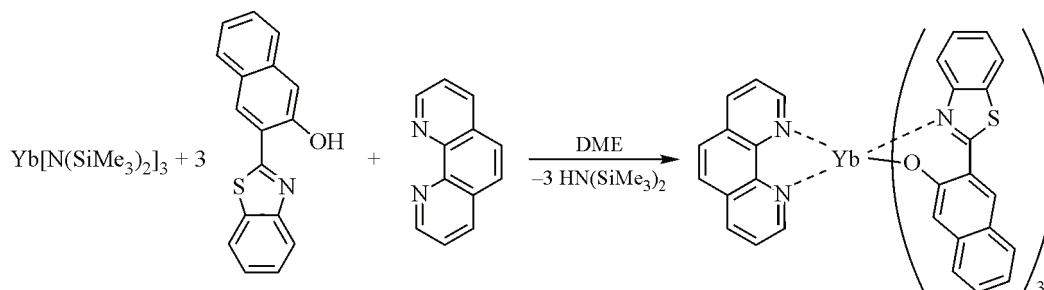


Схема 28. Синтез $[\text{Yb}(\text{NpSON})_3(\text{phen})]$

В той же публикации [52] сообщено о синтезе ряда родственных гетеролигандных комплексов иттербия, содержащих NpSON и другие анионные лиганды: Cr, 8-оксихинолинат (Q) и перфторфенолят (OC_6F_5) (схема 29).

На спектрах ФЛ комплексов наблюдались полосы эмиссии лигандов в области 350–600 нм, а также характерные полосы металлцентрированной люминесценции Yb^{3+} в области 900–1100 нм, соответствующие переходу ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ со штарковским расщеплением (рис. 33).

Синтезированные гетеролигандные комплексы использованы в качестве эмиссионных слоев в OLED устройствах конфигурации ITO/TPD/комплекс/BATH/Yb, где комплекс = $[\text{Yb}(\text{NpSON})_3\text{phen}]$, $[\text{Yb}_2(\text{NpSON})_4\text{Q}_2]$ и $[\text{Yb}_2(\text{NpSON})_2\text{Q}_4]$, максимальная интенсивность ИК эмиссии которых при 30 В составила 149 мкВт/см^2 , 251 мкВт/см^2 и 314 мкВт/см^2 соответственно [52].

Синтез гетеролигандных люминесцентных комплексов лантаноидов с лигандами NpSON, Q и OC_6F_5 представлен также в [49]. В этой работе в качестве исходных соединений использованы силиламидные и метилциклопентадиенильные комплексы лантаноидов. Так как гетероли-

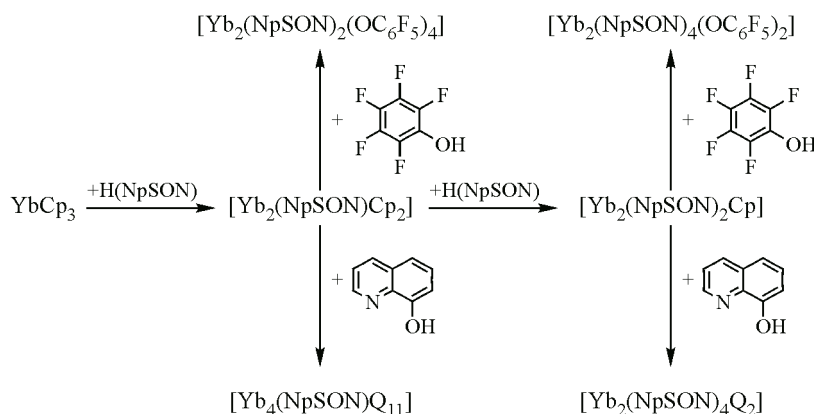


Схема 29. Синтез гетеролигандных комплексов иттербия, содержащих лиганды NpSON, Q и OC₆F₅

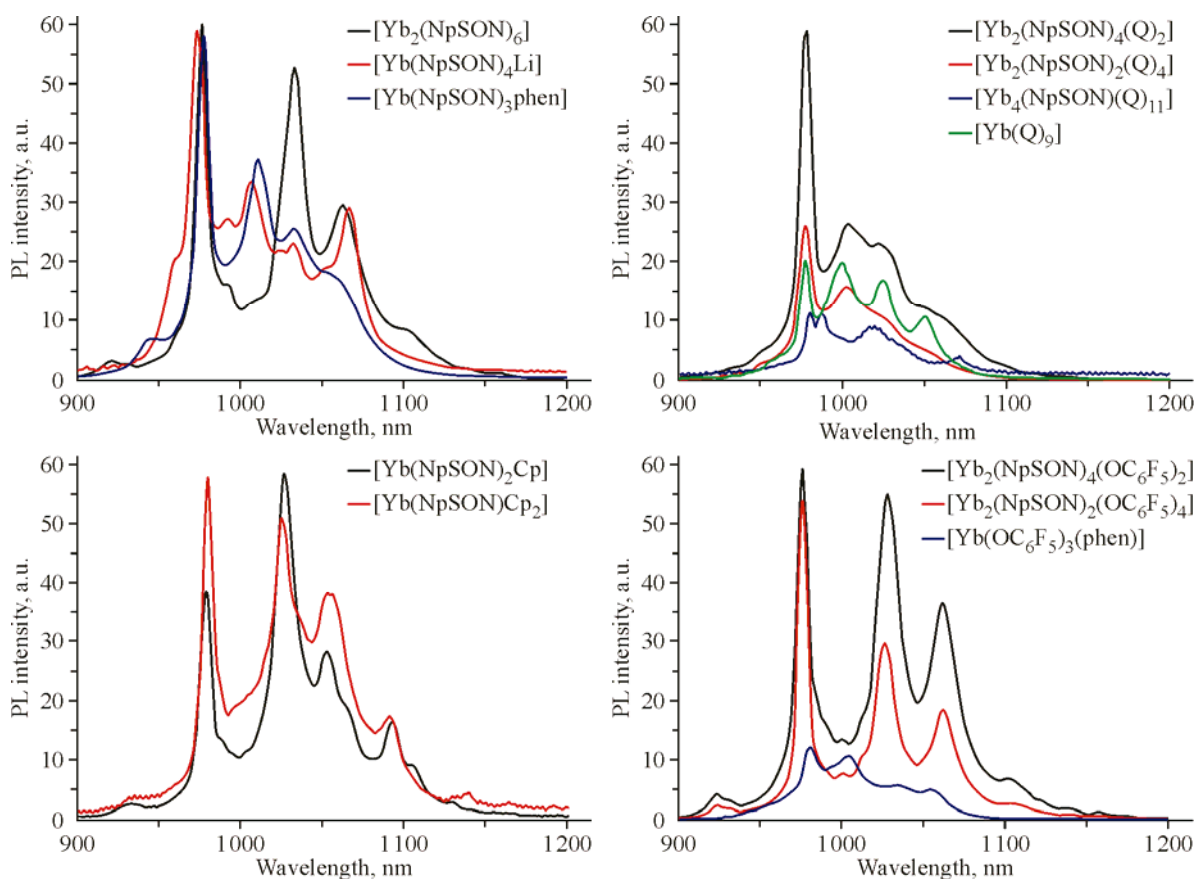


Рис. 33. Спектры ФЛ (PL) гетеролигандных комплексов иттербия в ИК диапазоне ($\lambda_{\text{ex}} = 405 \text{ nm}$). Адаптировано из [52] с разрешения Elsevier

гандные комплексы лантаноидов склонны к симметризации (т.е. к образованию двух гомолигандных комплексов из одного гетеролигандного), что сильно затрудняет их синтез и выделение в чистом виде, наибольшее внимание уделено подбору оптимального соотношения исходных реагентов и условий для выделения продуктов. Взаимодействие $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ с $\text{H}(\text{NpSON})$ и $\text{H}(\text{Q})$ в мольном соотношении 1:2:1 в DME при комнатной температуре приводило к образованию смеси, содержащей биядерные гомолигандные комплексы $[\text{Yb}_2(\text{NpSON})_6]$, $[\text{Yb}_2\text{Q}_6]$ и целевой продукт $[\text{Yb}_2(\text{NpSON})_4\text{Q}_2]$ (схема 30).

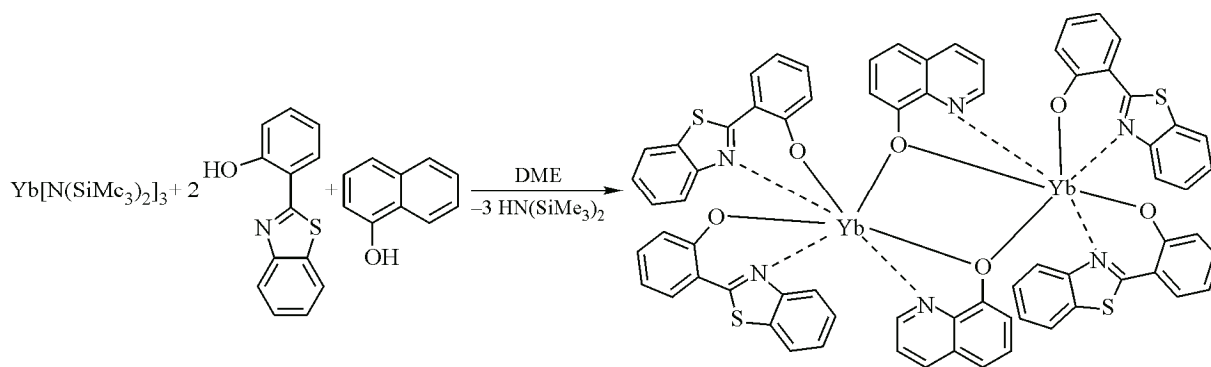


Схема 30. Синтез комплекса $[Yb_2(SON)_4Q_2]$

Аналогичная методика с использованием пентафторфенола вместо гидроксихинолина не позволила достичь целевого гетеролигандного биядерного иттербиевого комплекса, поэтому его получали двухстадийным методом (схема 31).



Схема 31. Синтез комплекса $[Yb_2(NpSON)_4(OC_6F_5)_2]$

С применением аналогичного подхода получены комплексы, содержащие четыре лиганда NpSON и два Cp^R (схема 32).

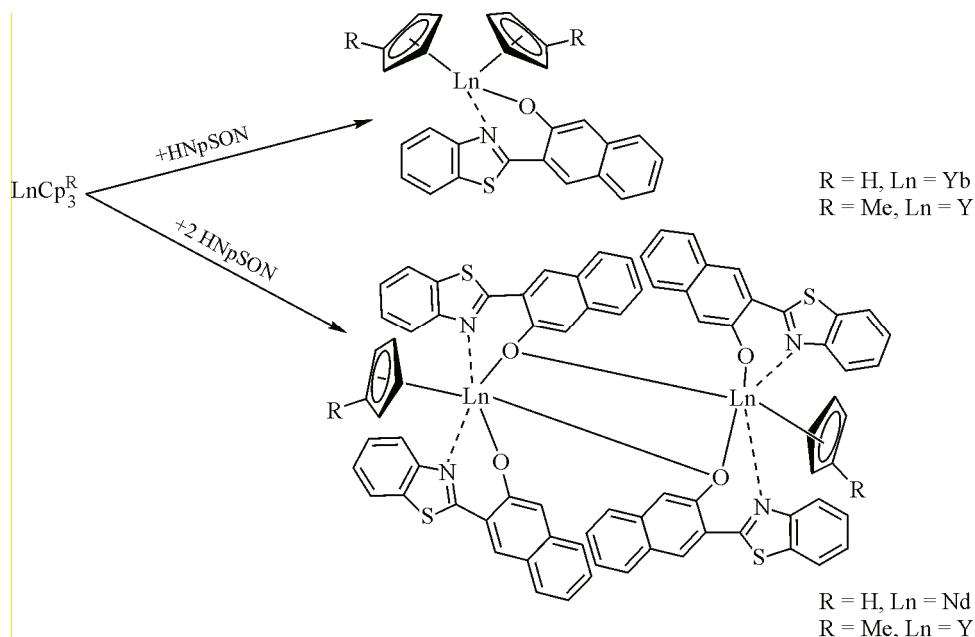
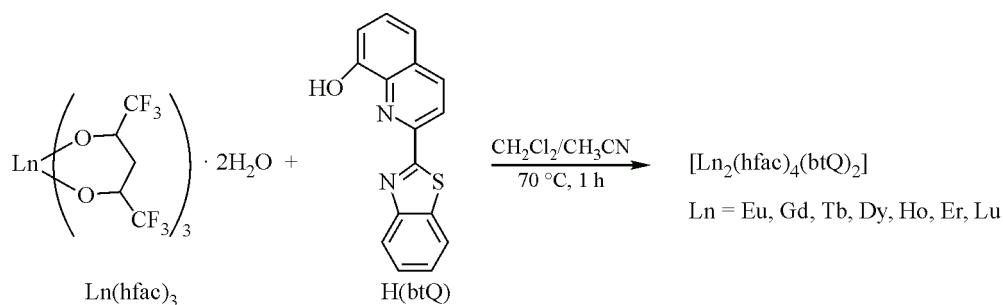
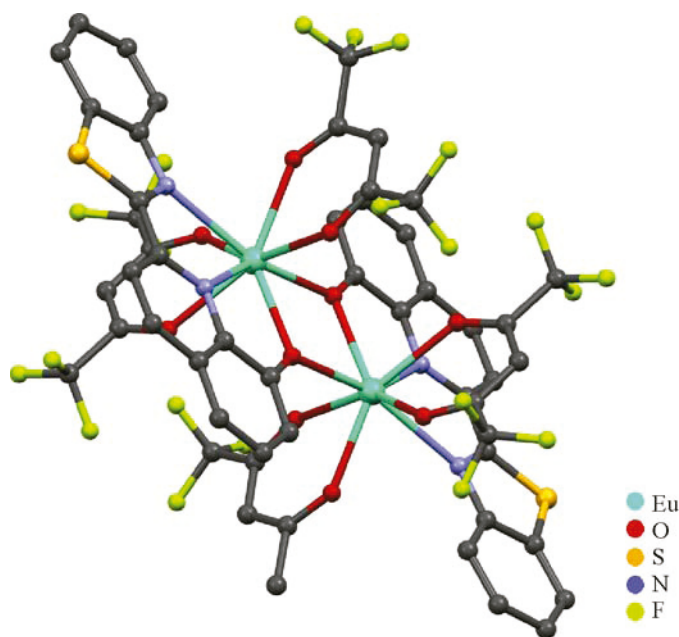


Схема 32. Синтез комплексов $[Ln(NpSON)(Cp^R)_2]$ и $[Ln_2(NpSON)_4(Cp^R)_2]$

Биядерные комплексы лантаноидов на основе бензотиазолилзамещенного 8-оксихинолинового лиганда btQ, содержащие также гексафторацетилацетонатные лиганды (hfac), синтезированы в соответствии со схемой 33 [56].

Методом РСА установлено, что комплексы изоструктурные. В молекулах ион Ln^{3+} , имеющий координационное число восемь, координирован четырьмя атомами кислорода двух hfac лигандов, а также двумя атомами кислорода и азота btQ лигандов (рис. 34).

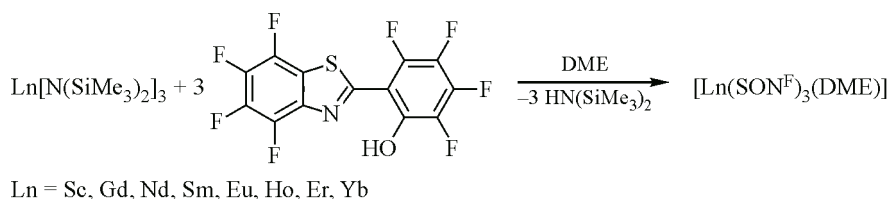
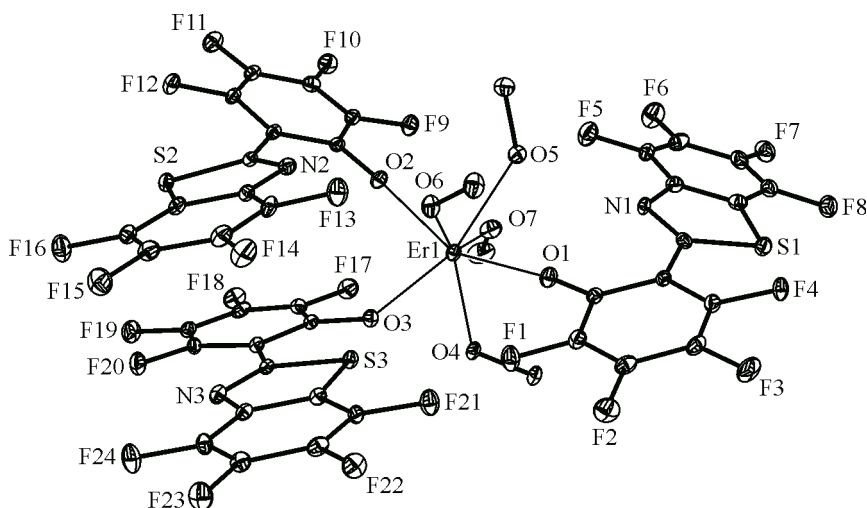
Схема 33. Синтез комплексов $[\text{Ln}_2(\text{hfac})_4(\text{btQ})_2]$ Рис. 34. Молекулярное строение комплекса $[\text{Eu}_2(\text{hfac})_4(\text{btQ})_2]$

Соединения $[\text{Ln}_2(\text{hfac})_4(\text{btQ})_2]$ продемонстрировали лигандную и металлцентрированную люминесценцию. Спектр люминесценции комплекса европия имел четыре характеристичные узкие полосы, соответствующие электронным переходам ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 1, 2, 3, 4$) иона Eu^{3+} . Спектр эмиссии комплекса тербия состоял из четырех узких полос металлцентрированного излучения, соответствующих ${}^4D \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 6, 5, 4, 3$) $f-f$ переходам на ионе Tb^{3+} . Остальные комплексы продемонстрировали только лигандную флуоресценцию.

В дополнение к люминесцентным свойствам проведены исследования магнитных свойств комплексов $[\text{Ln}_2(\text{hfac})_4(\text{btQ})_2]$. Комплекс гадолиния проявил магнитокалорический эффект, тогда как его диспрозиевый аналог обладал медленной магнитной релаксацией в отсутствие приложенного постоянного поля, что является одной из основных характеристик мономолекулярных магнетиков (SMMs) [56].

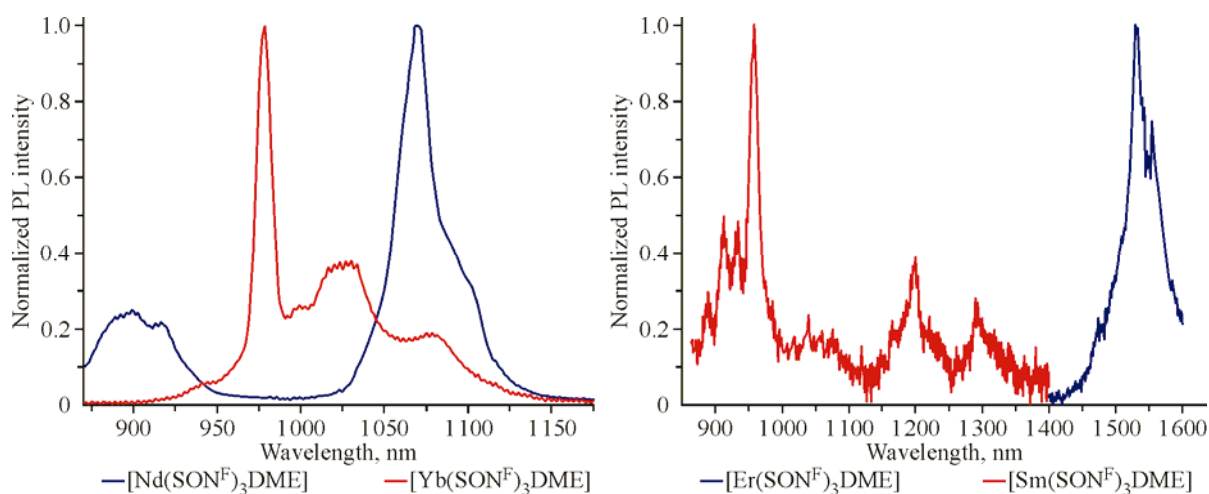
Комплексы лантаноидов с перфторированным 2-(2'-бензотиазолил)фенолятным лигандом (SON^{F}) описаны в работе [54]. Соединения $[\text{Ln}(\text{SON}^{\text{F}})_3(\text{DME})]$, где $\text{Ln} = \text{Nd, Sm, Eu, Ho, Gd, Er}$ и Yb , синтезированы реакциями силиламидов соответствующих лантаноидов с тремя эквивалентами $\text{H}(\text{SON}^{\text{F}})$ в среде DME (схема 34).

При перекристаллизации комплекса $[\text{Er}(\text{SON}^{\text{F}})_3(\text{DME})]$ из метанола получены кристаллы соединения $[\text{Er}(\text{SON}^{\text{F}})_3(\text{MeOH})_4]$, PCA которых показал, что на ион металла координировано три анионных лиганда SON^{F} и четыре нейтральных молекулы метанола. В отличие от нефториро-

Схема 34. Синтез комплексов $[\text{Ln}(\text{SON}^{\text{F}})_3(\text{DME})]$ Рис. 35. Молекулярное строение комплекса $[\text{Er}(\text{SON}^{\text{F}})_3(\text{MeOH})_4]$. Адаптировано из [54] с разрешения MDPI

ванного аналога SON [43], все лиганды SON^{F} связаны с ионом металла монодентатно через атом кислорода, причем лиганды в молекуле имеют различную ориентацию: один из них расположен так, что атом азота тиазольного кольца направлен к атому металла, а два других повернуты так, что ближе к лантаноидному центру находится атом серы (рис. 35).

Все полученные комплексы в твердом состоянии и в растворе THF проявили интенсивную лигандную ФЛ с длиной волны 440–470 нм. Комплекс европия также проявил слабую металл-центрированную эмиссию в видимом диапазоне, в то время как для комплекса самария наблю-

Рис. 36. Спектры ФЛ (PL) твердых комплексов $[\text{Ln}(\text{SON}^{\text{F}})_3(\text{DME})]$ в ИК диапазоне ($\lambda_{\text{ex}} = 405$ нм). Адаптировано из [54] с разрешения MDPI

далась металлцентрированная ФЛ как в видимом, так и в ИК диапазонах. Комплексы неодима, эрбия и иттербия проявили интенсивную характеристичную эмиссию соответствующих ионов в ближнем ИК диапазоне (рис. 36) [54].

КЛАСТЕРНЫЕ И ПОЛИМЕРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ БЕНЗОТИАЗОЛИЛСОДЕРЖАЩИХ ЛИГАНДОВ

В [45] приведен синтез четырехъядерного иттербиевого кластерного комплекса с лигандами SON– $[\text{Yb}_4(\text{SON})_8(\mu_4\text{-O})(\text{OH})_2]$. Для получения данного соединения использована реакция силиламида иттербия с $\text{H}(\text{SON})$ в среде DME, содержащей следовые количества влаги. Молекулярное строение кластера показано на рис. 37.

Соединение $[\text{Yb}_4(\text{SON})_8(\mu_4\text{-O})(\text{OH})_2]$ в твердом состоянии продемонстрировало интенсивную металлцентрированную люминесценцию иона Yb^{3+} (рис. 38).

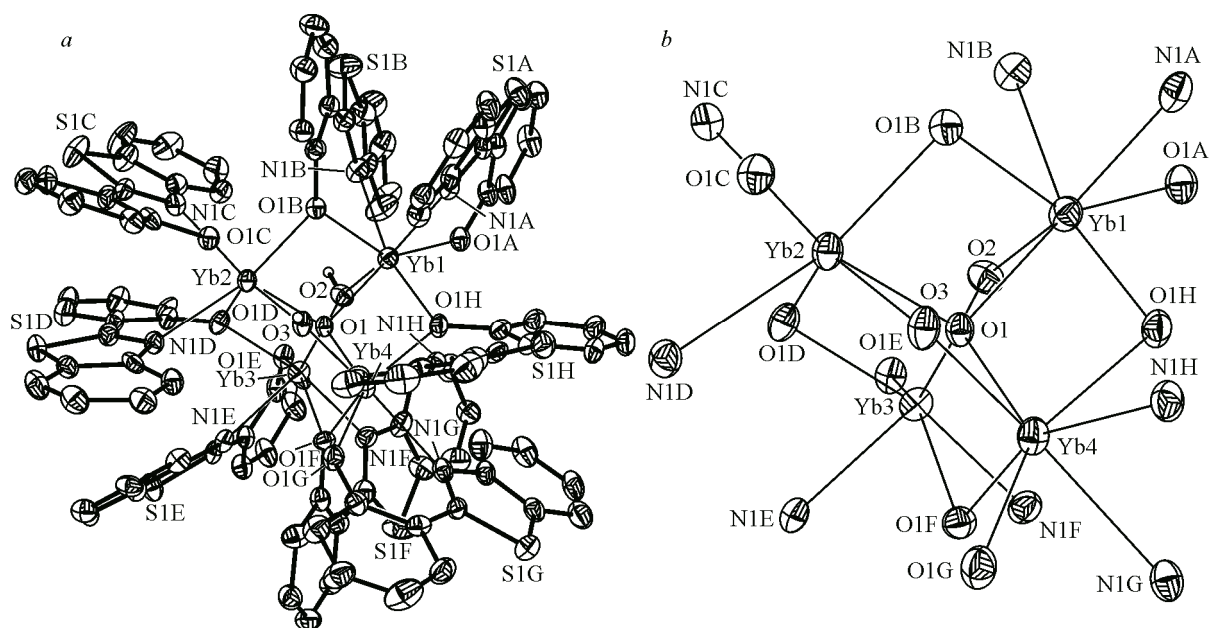


Рис. 37. Молекулярное строение (a) и центральное ядро (b) кластера $[\text{Yb}_4(\text{SON})_8(\mu_4\text{-O})(\text{OH})_2]$. Адаптировано из [45] с разрешения Elsevier

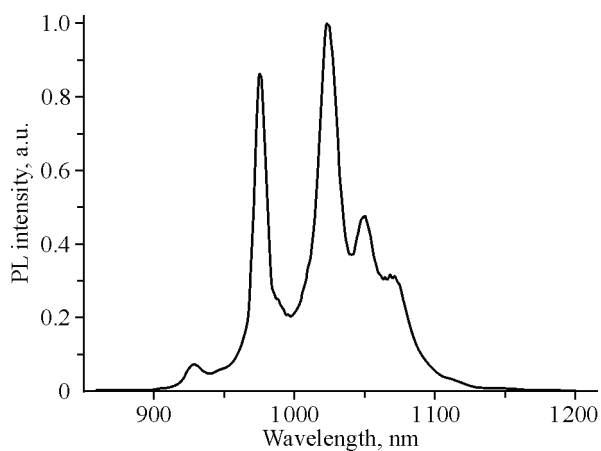
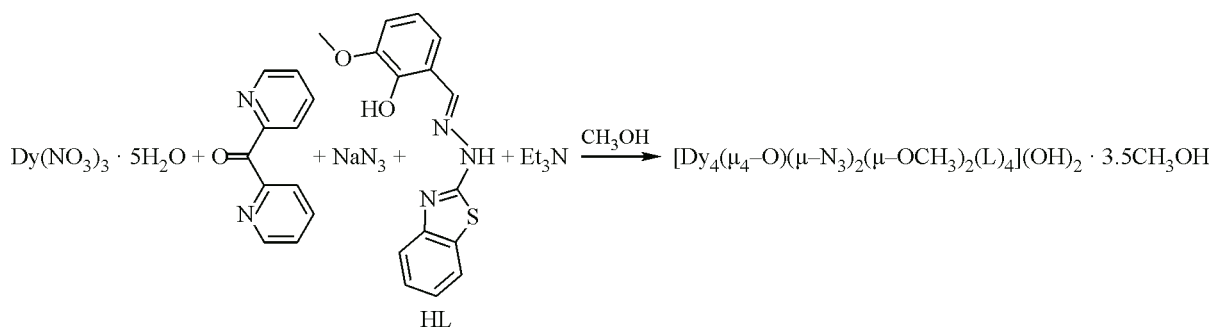
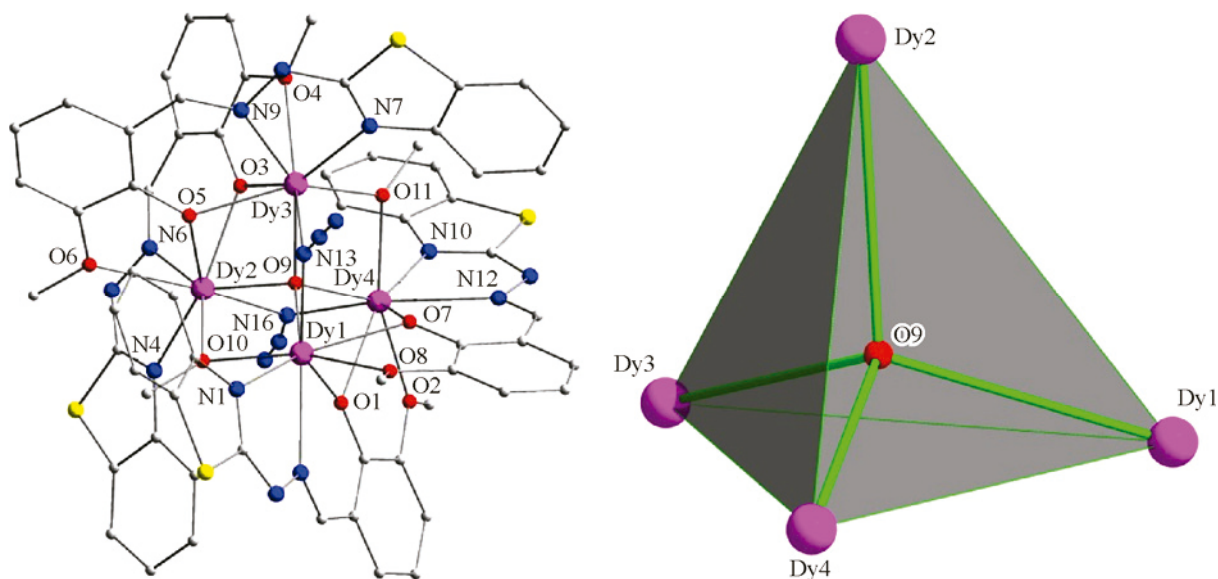


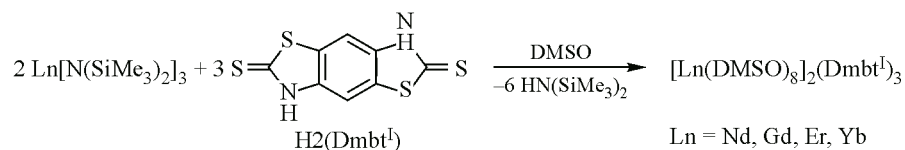
Рис. 38. Спектр ФЛ (PL) $[\text{Yb}_4(\text{SON})_8(\mu_4\text{-O})(\text{OH})_2]$ в ИК диапазоне ($\lambda_{\text{ex}} = 405 \text{ nm}$). Адаптировано из [45] с разрешения Elsevier

Схема 35. Синтез кластера $[\text{Dy}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-N}_3)_2(\mu\text{-OCH}_3)_2(\text{L})_4](\text{OH})_2 \cdot 3.5\text{CH}_3\text{OH}$ Рис. 39. Молекулярное строение и координационный полиэдр кластера $[\text{Dy}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-N}_3)_2(\mu\text{-OCH}_3)_2(\text{L})_4](\text{OH})_2 \cdot 3.5\text{CH}_3\text{OH}$. Адаптировано из [55] с разрешения Elsevier

Четырехъядерный кластер диспрозия с 2-(бензотиазол-2-ил-гидразонометил)-6-метокси-фенолом (HL) получен в работе [55]. Синтез осуществлен реакцией нитрата диспрозия с HL в присутствии дипиридилкетона, азидата натрия и триэтиламина в среде метанола (схема 35). РСА установил, что продукт реакции представляет собой четырехъядерный кластер диспрозия состава $[\text{Dy}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-N}_3)_2(\mu\text{-OCH}_3)_2(\text{L})_4](\text{OH})_2 \cdot 3.5\text{CH}_3\text{OH}$ (рис. 39).

Установлено, что продукт $[\text{Dy}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-N}_3)_2(\mu\text{-OCH}_3)_2(\text{L})_4](\text{OH})_2 \cdot 3.5\text{CH}_3\text{OH}$ не обладает люминесценцией, но обнаруживает двухступенчатую термическую магнитную релаксацию с энергетическими барьерами при 15.0 и 2.7 К [55].

Образование КП с ионами лантаноидов более характерно для лигандов на основе бензимидазольных производных [75]. Тем не менее, лантаноидсодержащие КП с лигандами Dmbt^1 , содержащими бензотиазольный фрагмент, получены в работе [60]. Реакция двух эквивалентов силиламов лантаноидов с тремя эквивалентами $\text{H}_2(\text{Dmbt}^1)$ (схема 36) приводила к образова-

Схема 36. Синтез $[\text{Ln}(\text{DMSO})_8]_2(\text{Dmbt}^1)_3$

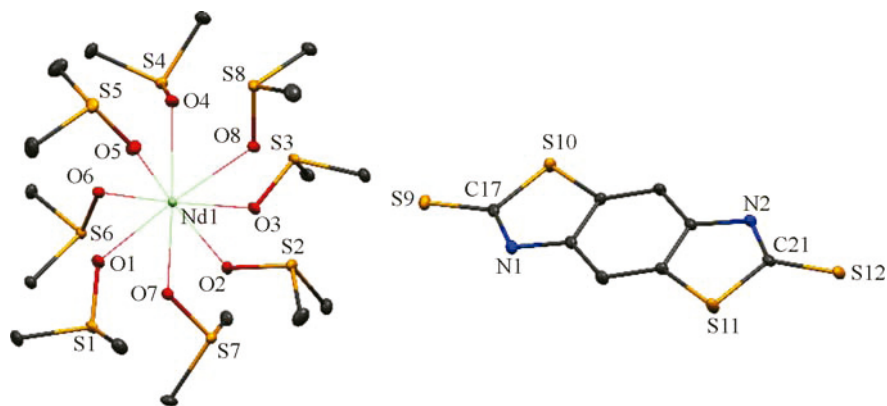


Рис. 40. Молекулярное строение $[\text{Nd}(\text{DMSO})_8]_2(\text{Dmbt})_3$.
Адаптировано с разрешения из [60]. Copyright 2023, American Chemical Society

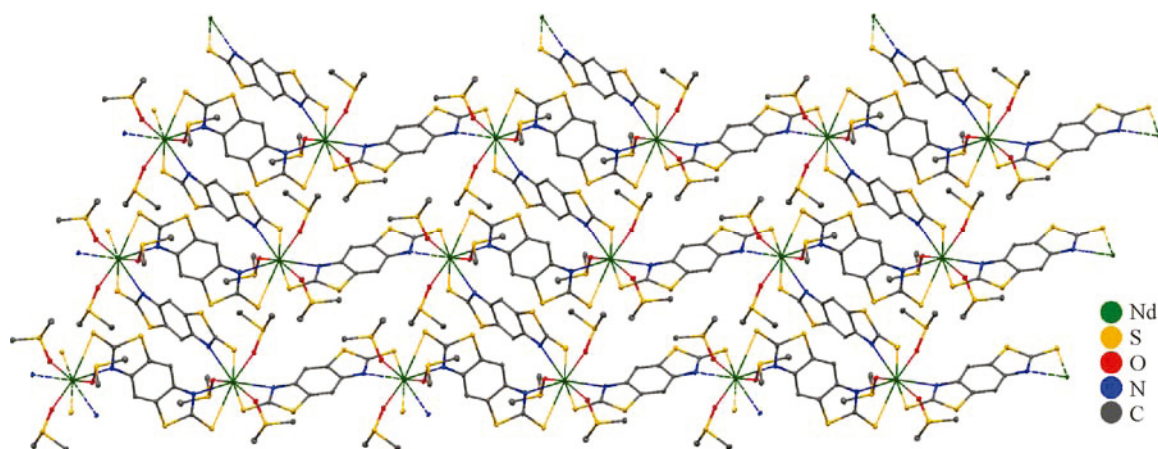


Рис. 41. Фрагмент слоя 2D КП $\{[\text{Nd}_2(\text{DMSO})_6(\text{Dmbt})_3] \cdot \text{dioxane}\}_n$. Адаптировано с разрешения из [60].
Copyright 2023, American Chemical Society

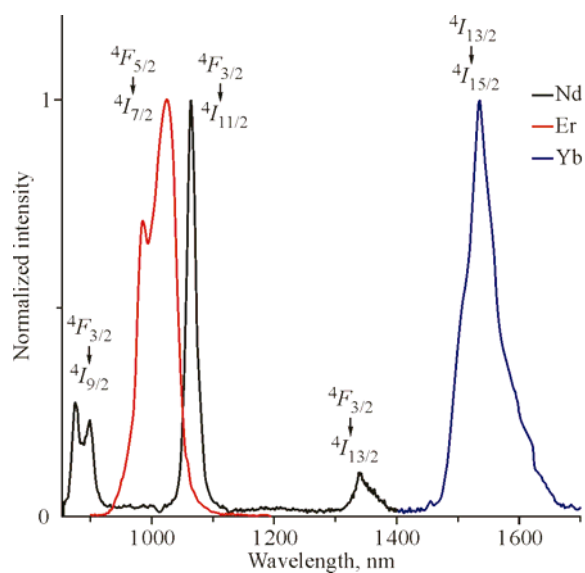


Рис. 42. Спектры ФЛ КП $\{[\text{Ln}_2(\text{DMSO})_6(\text{Dmbt})_3] \cdot \text{dioxane}\}_n$ в ИК диапазоне ($\lambda_{\text{ex}} = 405 \text{ nm}$). Адаптировано с разрешения из [60]. Copyright 2023, American Chemical Society

нию ионных солей состава $[\text{Ln}(\text{DMSO})_8]_2(\text{Dmbt}^1)_3$, в которых, по данным PCA, на ион лантаноида координировано восемь нейтральных молекул диметилсульфоксида (DMSO), а депротонированный лиганд находится за пределами координационной сферы лантаноида (рис. 40).

Нагревание полученных ионных солей в смеси растворителей DMSO/диоксан приводило к формированию двумерных КП состава $\{[\text{Ln}_2(\text{DMSO})_6(\text{Dmbt}^1)_3] \cdot \text{dioxane}\}_n$. PCA неодимового КП (рис. 41) показал, что атомы лантаноида координированы тремя молекулами Dmbt^1 и тремя нейтральными молекулами DMSO. Каждый дитопный Dmbt^1 лиганд связывается с двумя атомами неодима, образуя одномерные цепи $-\text{Nd}-\text{Dmbt}^1-\text{Nd}-\text{Dmbt}^1-$, которые соединяются между собой третьей молекулой лиганда, что приводит к образованию двумерной структуры КП [60]. Отмечено также, что 2D КП $\{[\text{Ln}_2(\text{DMSO})_6(\text{Dmbt}^1)_3] \cdot \text{dioxane}\}_n$ проявляют металлцентрированную ФЛ (рис. 42), в отличие от ионных солей $[\text{Ln}(\text{DMSO})_8]_2(\text{Dmbt}^1)_3$, что обусловлено более коротким расстоянием между антенным Dmbt^1 лигандом и лантаноидом в КП.

ВЫВОДЫ

Бензотиазолятный фрагмент – важная структурная часть множества антенных лигандов, обеспечивающих эффективную люминесценцию комплексов лантаноидов как в видимом, так и в ближнем инфракрасном диапазонах. При введении в положение 2 бензотиазолятного фрагмента сопряженной группировки или функциональной группы, содержащей активный протон, могут быть получены лиганды, проявляющие хелатный тип связывания с лантаноидами, в котором участвует атом азота тиазольного гетероцикла. Лантаноидные комплексы с такими лигандами достаточно прочны и могут обладать летучестью и высокой электропроводностью, что позволяет использовать их в качестве эмиссионных материалов для OLED-устройств, в том числе излучающих в инфракрасном диапазоне. Триплетный уровень лигандов варьируется путем введения заместителей как в положение 2 бензотиазолятного фрагмента, так и в другие положения бензольного кольца и может настраиваться в пределах $21800\text{--}16900\text{ см}^{-1}$. Следует отметить значительный потенциал модернизации бензотиазолятных лигандов, который пока не реализован. Ожидается, что новые лантаноидсодержащие материалы на основе бензотиазолятных лигандов будут выступать в качестве эффективных эмиссионных материалов, в том числе для OLED-устройств.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 20-73-10115).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. J.-C.G. Bünzli, S.V. Eliseeva. Basics of lanthanide photophysics. In: *Lanthanide Luminescence: Springer Series on Fluorescence*, Vol. 7 / Eds. P. Hänninen, H. Härmä. Berlin, Heidelberg, Germany: Springer, **2010**, 1–45. https://doi.org/10.1007/4243_2010_3
2. J.-C.G. Bünzli. Chapter 287 – Lanthanide luminescence: From a mystery to rationalization, understanding, and applications. In: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 50 / Eds. J.-C.G. Bünzli, V.K. Pecharsky. Elsevier, **2016**, 141–176. <https://doi.org/10.1016/bs.hpre.2016.08.003>
3. H.Q. Ye, Z. Li, Y. Peng, C.C. Wang, T.Y. Li, Y.X. Zheng, A. Sapelkin, G. Adamopoulos, I. Hernández, P.B. Wyatt, W.P. Gillin. Organo-erbium systems for optical amplification at telecommunications wavelengths. *Nat. Mater.*, **2014**, 13(4), 382–386. <https://doi.org/10.1038/nmat3910>
4. S.I. Weissman. Intramolecular energy transfer the fluorescence of complexes of europium. *J. Chem. Phys.*, **1942**, 10(4), 214–217. <https://doi.org/10.1063/1.1723709>
5. I. Hernández, W.P. Gillin. Chapter 269 – Organic chromophores-based sensitization of NIR-emitting lanthanides: Toward highly efficient halogenated environments. In: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 47 / Eds. J.-C.G. Bünzli, V.K. Pecharsky. Elsevier, **2015**, 1–100. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-63481-8.00269-4>
6. M.A. Katkova, M.N. Bochkarev. New trends in design of electroluminescent rare earth metallo-complexes for OLEDs. *Dalton Trans.*, **2010**, 39(29), 6599. <https://doi.org/10.1039/c001152e>
7. E.M. Chan. Combinatorial approaches for developing upconverting nanomaterials: High-throughput screening, modeling, and applications. *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 44(6), 1653–1679. <https://doi.org/10.1039/c4cs00205a>

8. Y. Wang, K. Čepe, R. Zbořil. UV light-switchable transparent polymer films and invisible luminescent inks based on carbon dots and lanthanide complexes. *J. Mater. Chem. C*, **2016**, 4(30), 7253–7259. <https://doi.org/10.1039/c6tc01546h>
9. H.-Q. Ye, Y. Peng, Z. Li, C.-C. Wang, Y.-X. Zheng, M. Motevalli, P.B. Wyatt, W.P. Gillin, I. Hernández. Effect of fluorination on the radiative properties of Er³⁺ organic complexes: An opto-structural correlation study. *J. Phys. Chem. C*, **2013**, 117(45), 23970–23975. <https://doi.org/10.1021/jp4093282>
10. J.-C.G. Bünzli, S.V. Eliseeva. Lanthanide NIR luminescence for telecommunications, bioanalyses and solar energy conversion. *J. Rare Earths*, **2010**, 28(6), 824–842. [https://doi.org/10.1016/s1002-0721\(09\)60208-8](https://doi.org/10.1016/s1002-0721(09)60208-8)
11. T. Förster. Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz. *Ann. Phys.*, **1948**, 437(1–2), 55–75. <https://doi.org/10.1002/andp.19484370105>
12. D.L. Dexter. A theory of sensitized luminescence in solids. *J. Chem. Phys.*, **1953**, 21(5), 836–850. <https://doi.org/10.1063/1.1699044>
13. G.A. Crosby, M. Kasha. Intramolecular energy transfer in ytterbium organic chelates. *Spectrochim. Acta*, **1958**, 10(4), 377–382. [https://doi.org/10.1016/0371-1951\(58\)80105-8](https://doi.org/10.1016/0371-1951(58)80105-8)
14. J.-C.G. Bünzli. Lanthanide light for biology and medical diagnosis. *J. Lumin.*, **2016**, 170, 866–878. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.07.033>
15. Z. Luo, D. Mao, X. Li, J. Luo, C. Gong, X. Liu. Lanthanide-based nanoparticles for cancer phototherapy. *Coord. Chem. Rev.*, **2024**, 508, 215773. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2024.215773>
16. L. Wang, Z. Zhao, C. Wei, H. Wei, Z. Liu, Z. Bian, C. Huang. Review on the electroluminescence study of lanthanide complexes. *Adv. Opt. Mater.*, **2019**, 7(11). <https://doi.org/10.1002/adom.201801256>
17. M. Latva, H. Takalo, V.-M. Mikkala, C. Matachescu, J.C. Rodríguez-Ubis, J. Kankare. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield. *J. Lumin.*, **1997**, 75(2), 149–169. [https://doi.org/10.1016/s0022-2313\(97\)00113-0](https://doi.org/10.1016/s0022-2313(97)00113-0)
18. A. Dalal, K. Nehra, A. Hooda, D. Singh, P. Kumar, S. Kumar, R.S. Malik, B. Rathi. Luminous lanthanide diketonates: Review on synthesis and optoelectronic characterizations. *Inorg. Chim. Acta*, **2023**, 550, 121406. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2023.121406>
19. S. Faulkner, M. Tropiano. Heterometallic complexes containing lanthanides. In: Luminescence of Lanthanide Ions in Coordination Compounds and Nanomaterials / Ed. A. de Bettencourt-Dias. Wiley, **2014**, 331–358. <https://doi.org/10.1002/9781118682760.ch09>
20. E. Kazemi, S. Dadfarnia, A.M. Haji Shabani, P.S. Hashemi. Synthesis of 2-mercaptobenzothiazole/magnetic nanoparticles modified multi-walled carbon nanotubes for simultaneous solid-phase microextraction of cadmium and lead. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **2017**, 1–13. <https://doi.org/10.1080/03067319.2017.1353087>
21. Z. Dahaghin, H.Z. Mousavi, S.M. Sajjadi. Trace amounts of Cd(II), Cu(II) and Pb(II) ions monitoring using Fe₃O₄@graphene oxide nanocomposite modified via 2-mercaptobenzothiazole as a novel and efficient nanosorbent. *J. Mol. Liq.*, **2017**, 231, 386–395. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.02.023>
22. F.-L. Wu, W.M. Hussein, B.P. Ross, R.P. McGeary. 2-Mercaptobenzothiazole and its derivatives: Syntheses, reactions and applications. *Curr. Org. Chem.*, **2012**, 16(13), 1555–1580. <https://doi.org/10.2174/138527212800840964>
23. M. Van Der Horst, K.G. Hendrikse, C.D. Woolard. The role of thiol intermediates in 2-mercaptobenzothiazole accelerated sulfur vulcanization of rubber model compounds. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2003**, 89(1), 47–54. <https://doi.org/10.1002/app.11869>
24. N. Herrera Cano, M.S. Ballari, A.G. López, A.N. Santiago. New synthesis and biological evaluation of benzothiazole derivatives as antifungal agents. *J. Agric. Food Chem.*, **2015**, 63(14), 3681–3686. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.5b00150>
25. M.A. Azam. Biological activities of 2-mercaptobenzothiazole derivatives: A review. *Sci. Pharm.*, **2012**, 80(4), 789–823. <https://doi.org/10.3797/scipharm.1204-27>
26. M.V. De Almeida, S.H. Cardoso, J.V. De Assis, M.V.N. De Souza. Synthesis of 2-mercaptobenzothiazole and 2-mercaptobenzimidazole derivatives condensed with carbohydrates as a potential antimicrobial agents. *J. Sulfur Chem.*, **2007**, 28(1), 17–22. <https://doi.org/10.1080/17415990601055291>
27. K. Rubina, E. Abele, P. Arsenyan, R. Abele, M. Veveris, E. Lukevics. Synthesis of silicon and germanium containing heteroaromatic sulfides as cholesterol level lowering and vasodilating agents. *Met.-Based Drugs*, **2001**, 8(2), 85–93. <https://doi.org/10.1155/mbd.2001.85>
28. A.U. Malik, F.R. Rahmani. Studies on the complexes of rare earths with 2-mercaptobenzthiazole. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1975**, 37(6), 1552–1553. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(75\)80820-7](https://doi.org/10.1016/0022-1902(75)80820-7)
29. L.-X. Zhang, X.-G. Zhou, Z.-E. Huang, R.-F. Cai, X.-Y. Huang. Synthesis and characterization of biscyclopentadienyllanthanide benzothiazole-2-thiolates. X-ray crystal structures of Cp₂Ln(SBT)(THF) (Ln = Yb, Dy). *Polyhedron*, **1999**, 18(10), 1533–1537. [https://doi.org/10.1016/s0277-5387\(99\)00026-1](https://doi.org/10.1016/s0277-5387(99)00026-1)

30. M.A. Katkova, A.V. Borisov, G.K. Fukin, E.V. Baranov, A.S. Averyushkin, A.G. Vitukhnovsky, M.N. Bochkarev. Synthesis and luminescent properties of lanthanide homoleptic mercaptothi(ox)azolate complexes: Molecular structure of Ln(mbt)₃ (Ln = Eu, Er). *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, 359(13), 4289–4296. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2006.06.014>
31. M. Roger, T. Arliguie, M. Ephritikhine. Homoleptic 2-mercapto benzothiazolate uranium and lanthanide complexes. *Inorg. Chem.*, **2008**, 47(9), 3863–3868. <https://doi.org/10.1021/ic702474q>
32. M.A. Katkova, V.A. Ilichev, A.N. Konev, I.I. Pestova, G.K. Fukin, M.N. Bochkarev. 2-Mercaptobenzothiazolate complexes of rare earth metals and their electroluminescent properties. *Org. Electron.*, **2009**, 10(4), 623–630. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2009.02.020>
33. V.A. Ilichev, A.P. Pushkarev, R.V. Rummyantsev, A.N. Yablonskiy, T.V. Balashova, G.K. Fukin, D.F. Grishin, B.A. Andreev, M.N. Bochkarev. Luminescent properties of 2-mercaptobenzothiazolates of trivalent lanthanides. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, 17(16), 11000–11005. <https://doi.org/10.1039/c4cp05928j>
34. A.A. Maleev, A.P. Pushkarev, V.A. Ilichev, M.A. Lopatin, M.A. Samsonov, G.K. Fukin, G.L. Pakhomov, V.V. Travkin, I.D. Grishin, M.N. Bochkarev. Monophthalocyanine complexes of samarium and terbium with axial ligands: Synthesis, structure and optoelectronic properties. *J. Rare Earths*, **2014**, 32(12), 1101–1108. [https://doi.org/10.1016/s1002-0721\(14\)60189-7](https://doi.org/10.1016/s1002-0721(14)60189-7)
35. J. Zhang, L. Ma, R. Cai, L. Weng, X. Zhou. Substituent effects on isocyanate insertion into a lanthanide–sulfur bond. Unexpected construction of a coordinated thiazolate ring. *Organometallics*, **2005**, 24(4), 738–742. <https://doi.org/10.1021/om0492606>
36. J. Zhang, R. Cai, L. Weng, X. Zhou. Unusual modification methods for the ureido ligand of lanthanocene derivatives. *Dalton Trans.*, **2006**, (9), 1168–1173. <https://doi.org/10.1039/b512200g>
37. V.A. Ilichev, L.I. Blinova, A.V. Rozhkov, T.V. Balashova, R.V. Rummyantsev, G.K. Fukin, M.N. Bochkarev. Fluorinated mercaptobenzothiazolates of lanthanides: Synthesis, structure and photoluminescence. *J. Mol. Struct.*, **2017**, 1148, 201–205. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.07.035>
38. L.I. Blinova, V.A. Ilichev, R.V. Rummyantsev, G.K. Fukin, M.N. Bochkarev. Synthesis, structure, and luminescent properties of lanthanide complexes containing 1,10-phenanthroline and perfluorinated 2-mercaptobenzothiazolate ligands. *Russ. Chem. Bull.*, **2018**, 67(7), 1261–1267. <https://doi.org/10.1007/s11172-018-2210-8>
39. V.A. Ilichev, L.I. Silantyeva, A.N. Yablonskiy, B.A. Andreev, R.V. Rummyantsev, G.K. Fukin, M.N. Bochkarev. Synthesis, structure and long-lived NIR luminescence of lanthanide ate complexes with perfluorinated 2-mercaptobenzothiazolate. *Dalton Trans.*, **2019**, 48(3), 1060–1066. <https://doi.org/10.1039/c8dt04601h>
40. A.F. Rogozhin, L.I. Silantyeva, A.N. Yablonskiy, B.A. Andreev, I.D. Grishin, V.A. Ilichev. Near infrared luminescence of Nd, Er and Yb complexes with perfluorinated 2-mercaptobenzothiazolate and phosphine oxide ligands. *Opt. Mater.*, **2021**, 118, 111241. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111241>
41. L.I. Silantyeva, V.A. Ilichev, A.S. Shavyrin, A.N. Yablonskiy, R.V. Rummyantsev, G.K. Fukin, M.N. Bochkarev. Unexpected findings in a simple metathesis reaction of europium and ytterbium diiodides with perfluorinated mercaptobenzothiazolates of alkali metals. *Organometallics*, **2020**, 39(16), 2972–2983. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.0c00334>
42. V.A. Ilichev, A.F. Rogozhin, A.V. Belyakova, A.V. Rozhkov, A.N. Yablonskiy, R.V. Rummyantsev, E.A. Kozlova, G.K. Fukin, M.N. Bochkarev. Structural and luminescent features of lanthanide ate complexes with polychlorinated 2-mercaptobenzothiazolate ligands. *Organometallics*, **2023**, 42(19), 2792–2799. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.3c00260>
43. T.V. Balashova, A.P. Pushkarev, V.A. Ilichev, M.A. Lopatin, M.A. Katkova, E.V. Baranov, G.K. Fukin, M.N. Bochkarev. Lanthanide phenolates with heterocyclic substituents. Synthesis, structure and luminescent properties. *Polyhedron*, **2013**, 50(1), 112–120. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2012.10.007>
44. M.E. Burin, T.V. Balashova, D.L. Vorozhtsov, A.P. Pushkarev, M.A. Samsonov, G.K. Fukin, M.N. Bochkarev. Ate Complexes of lanthanides with aryloxy ligands: Synthesis, structures, and luminescence properties. *Russ. J. Coord. Chem.*, **2013**, 39(9), 667–679. <https://doi.org/10.1134/s1070328413090029>
45. T.V. Balashova, V.A. Ilichev, I.D. Grishin, R.V. Rummyantsev, G.K. Fukin, M.N. Bochkarev. Lanthanide complexes with oxygen bridges as models for potential up-conversion materials. *Inorg. Chim. Acta*, **2018**, 483, 379–385. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.08.041>
46. V.A. Ilichev, A.V. Rozhkov, R.V. Rummyantsev, G.K. Fukin, I.D. Grishin, A.V. Dmitriev, D.A. Lypenko, E.I. Maltsev, A.N. Yablonskiy, B.A. Andreev, M.N. Bochkarev. LMCT facilitated room temperature phosphorescence and energy transfer in substituted thiophenolates of Gd and Yb. *Dalton Trans.*, **2017**, 46(9), 3041–3050. <https://doi.org/10.1039/c6dt04519g>
47. V.A. Ilichev, L.I. Silantyeva, I.D. Grishin, A.V. Rozhkov, R.V. Rummyantsev, G.K. Fukin, M.N. Bochkarev. Cerium(III) complexes with azolyl-substituted thiophenolate ligands: Synthesis, structure and red luminescence. *RSC Adv.*, **2019**, 9(42), 24110–24116. <https://doi.org/10.1039/c9ra03199e>

48. V.A. Ilichev, T.V. Balashova, S.K. Polyakova, A.F. Rogozhin, D.S. Kolybalov, D.A. Bashirov, S.N. Konchenko, A.N. Yablonskiy, R.V. Rumyantsev, G.K. Fukin, M.N. Bochkarev. Synthesis, structure, and luminescence properties of sodium and ytterbium complexes with 2-(benzothiazol-2-yl)selenophenolate ligands. *Russ. Chem. Bull.*, **2022**, 71(2), 298–305. <https://doi.org/10.1007/s11172-022-3411-8>
49. T.V. Balashova, A.P. Pushkarev, R.V. Rumyantsev, G.K. Fukin, I.D. Grishin, M.N. Bochkarev. Heteroleptic 3-(2-benzothiazol-2-yl)-2-naphtholates of rare earth metals: Features of synthesis and structure. *J. Organomet. Chem.*, **2015**, 777, 42–49. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2014.11.024>
50. M.E. Burin, D.M. Kuzyaev, M.A. Lopatin, A.P. Pushkarev, V.A. Ilichev, D.L. Vorozhtsov, A.V. Dmitriev, D.A. Lypenko, E.I. Maltsev, M.N. Bochkarev. Synthesis and luminescent properties of 3-(2-benzoxazol-2-yl)- and 3-(2-benzothiazol-2-yl)-2-naphtholates of some non-transition and rare earth metals. *Synth. Met.*, **2013**, 164, 55–59. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2012.12.034>
51. A.P. Pushkarev, V.A. Ilichev, T.V. Balashova, D.L. Vorozhtsov, M.E. Burin, D.M. Kuzyaev, G.K. Fukin, B.A. Andreev, D.I. Kryzhkov, A.N. Yablonskiy, M.N. Bochkarev. Lanthanide complexes with substituted naphtholate ligands: Extraordinary bright near-infrared luminescence of ytterbium. *Russ. Chem. Bull.*, **2013**, 62(2), 392–397. <https://doi.org/10.1007/s11172-013-0051-z>
52. A.P. Pushkarev, V.A. Ilichev, T.V. Balashova, A.N. Yablonskiy, B.A. Andreev, M.N. Bochkarev. Synthesis and luminescent properties of heteroleptic benzothiazolyl-naphtholates of ytterbium. *Synth. Met.*, **2015**, 203, 117–121. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2015.02.030>
53. T.V. Balashova, A.P. Pushkarev, V.A. Ilichev, I.D. Grishin, D.V. Govorova, M.N. Bochkarev. Specifics of luminescence of (benzoxazolyl)phenolate and (benzothiazolyl)naphtholate heterometallic Zn, Sc, Nd, Sm, Er, and Yb complexes. *Russ. Chem. Bull.*, **2016**, 65(7), 1739–1742. <https://doi.org/10.1007/s11172-016-1504-y>
54. T.V. Balashova, M.E. Burin, V.A. Ilichev, A.A. Starikova, A.V. Marugin, R.V. Rumyantsev, G.K. Fukin, A.N. Yablonskiy, B.A. Andreev, M.N. Bochkarev. Features of the molecular structure and luminescence of rare-earth metal complexes with perfluorinated (benzothiazolyl)phenolate ligands. *Molecules*, **2019**, 24(13), 2376. <https://doi.org/10.3390/molecules24132376>
55. H.-S. Wang, Q.-Q. Long, C.-L. Yin, Z.-W. Xu, Z.-Q. Pan. Syntheses, crystal structures and magnetic properties of sandglass Dy^{III}, and irregular tetrahedron Dy^{III}₄ complexes. *Polyhedron*, **2018**, 141, 69–76. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.11.025>
56. H.-Y. Shen, W.-M. Wang, Y.-X. Bi, H.-L. Gao, S. Liu, J.-Z. Cui. Luminescence, magnetocaloric effect and single-molecule magnet behavior in lanthanide complexes based on a tridentate ligand derived from 8-hydroxyquinoline. *Dalton Trans.*, **2015**, 44(43), 18893–18901. <https://doi.org/10.1039/c5dt02894a>
57. O.A. Mironova, A.A. Ryadun, T.S. Sukhikh, N.A. Pushkarevsky, S.N. Konchenko. Synthesis and photophysical properties of rare earth (La, Nd, Gd, Y, Ho) complexes with silanediamido ligands bearing a chelating phenylbenzothiazole chromophore. *New J. Chem.*, **2023**, 47(7), 3406–3416. <https://doi.org/10.1039/d2nj05540f>
58. O.A. Mironova, A.A. Ryadun, N.A. Pushkarevskii, T.S. Sukhikh, S.N. Konchenko. Silandiamide complexes of lanthanides with N-phenylbenzothiazole substituents: Synthesis, unexpected products, structure, and luminescence. *J. Struct. Chem.*, **2024**, 65(2), 399–411. <https://doi.org/10.1134/s0022476624020173>
59. D.K. Sinita, E.K. Pylova, O.A. Mironova, D.A. Bashirov, A.A. Ryadun, T.S. Sukhikh, S.N. Konchenko. Lanthanide complexes with a new luminescent iminophosphonamide ligand bearing phenylbenzothiazole substituents. *Dalton Trans.*, **2024**, 53(5), 2181–2192. <https://doi.org/10.1039/d3dt03511e>
60. V.A. Ilichev, A.F. Rogozhin, R.V. Rumyantsev, E.A. Kozlova, G.K. Fukin, A.N. Yablonskiy, B.A. Andreev, M.N. Bochkarev. Lanthanide coordination polymers with soft-base ditopic bithiazolate ligands. *Inorg. Chem.*, **2023**, 62(32), 12625–12629. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c01349>
61. M. Berardini, J. Brennan. Europium pyridinethiolates: Synthesis, structure, and thermolysis. *Inorg. Chem.*, **1995**, 34(24), 6179–6185. <https://doi.org/10.1021/ic00128a032>
62. W.D. Horrocks, J.P. Bolender, W.D. Smith, R.M. Supkowski. Photosensitized near infrared luminescence of ytterbium(III) in proteins and complexes occurs via an internal redox process. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119(25), 5972–5973. <https://doi.org/10.1021/ja9644211>
63. C. Janiak. A critical account on π - π stacking in metal complexes with aromatic nitrogen-containing ligands. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, (21), 3885–3896. <https://doi.org/10.1039/b003010o>
64. Y. Gerasymchuk, L. Tomachynski, I. Tretyakova, J. Hanuza, J. Legendziewicz. Axially substituted ytterbium(III) monophthalocyanine – Synthesis and their spectral properties in solid state, solution and in monolithic silica blocks. *J. Photochem. Photobiol., A*, **2010**, 214(2–3), 128–134. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.06.016>

65. V.A. Ilichev, L.I. Silantyeva, A.A. Kukinov, M.N. Bochkarev. Photophysical properties of IR luminescent lanthanide complexes with polyfluorinated ligands. *INEOS Open*, **2019**, 2(3). <https://doi.org/10.32931/io1912r>
66. L. Zhu, M. Zhang. Ortho-selective nucleophilic aromatic substitution reactions of polyhaloanilines with potassium/sodium *O*-ethyl xanthate: A convenient access to halogenated 2(3*H*)-benzothiazolethiones. *J. Org. Chem.*, **2004**, 69(21), 7371–7374. <https://doi.org/10.1021/jo049056s>
67. A.P. Pushkarev, V.A. Ilichev, A.A. Maleev, A.A. Fagin, A.N. Konev, A.F. Shestakov, R.V. Rumyantzev, G.K. Fukin, M.N. Bochkarev. Electroluminescent properties of lanthanide pentafluorophenolates. *J. Mater. Chem. C*, **2014**, 2(8), 1532–1538. <https://doi.org/10.1039/c3tc32054e>
68. A. Monguzzi, R. Tubino, F. Meinardi, A.O. Biroli, M. Pizzotti, F. Demartin, F. Quochi, F. Cordella, M.A. Loi. Novel Er³⁺ perfluorinated complexes for broadband sensitized near infrared emission. *Chem. Mater.*, **2009**, 21(1), 128–135. <https://doi.org/10.1021/cm8024445>
69. L. Beverina, M. Crippa, M. Sassi, A. Monguzzi, F. Meinardi, R. Tubino, G.A. Pagani. Perfluorinated nitropyrrolone-based erbium chelates: A new efficient solution processable NIR emitter. *Chem. Commun.*, **2009**, (34), 5103. <https://doi.org/10.1039/b906494j>
70. Y. Peng, H. Ye, Z. Li, M. Motevalli, I. Hernández, W.P. Gillin, P.B. Wyatt. Visible-range sensitization of Er³⁺-based infrared emission from perfluorinated 2-acylphenoxide complexes. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2014**, 5(9), 1560–1563. <https://doi.org/10.1021/jz500519e>
71. A.P. Bassett, R. Van Deun, P. Nockemann, P.B. Glover, B.M. Kariuki, K. Van Hecke, L. Van Meervelt, Z. Pikramenou. Long-lived near-infrared luminescent lanthanide complexes of imidodiphosphinate «shell» ligands. *Inorg. Chem.*, **2005**, 44(18), 6140–6142. <https://doi.org/10.1021/ic0482436>
72. G. Mancino, A.J. Ferguson, A. Beeby, N.J. Long, T.S. Jones. Dramatic increases in the lifetime of the Er³⁺ ion in a molecular complex using a perfluorinated imidodiphosphinate sensitizing ligand. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127(2), 524–525. <https://doi.org/10.1021/ja0441864>
73. P.B. Glover, A.P. Bassett, P. Nockemann, B.M. Kariuki, R. Van Deun, Z. Pikramenou. Fully fluorinated imidodiphosphinate shells for visible- and NIR-emitting lanthanides: hitherto unexpected effects of sensitizer fluorination on lanthanide emission properties. *Chem. – Eur. J.*, **2007**, 13(22), 6308–6320. <https://doi.org/10.1002/chem.200700087>
74. A. Vogler, H. Kunkely. Excited state properties of lanthanide complexes: Beyond ff states. *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, 359(12), 4130–4138. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2006.05.025>
75. E.A. Ivanova, K.S. Smirnova, I.P. Pozdnyakov, A.S. Potapov, E.V. Lider. Synthesis, crystal structures, and luminescence properties of lanthanide(III) complexes with 1-(1*H*-benzimidazol-1-yl-methyl)-1*H*-benzotriazole. *Inorg. Chim. Acta*, **2023**, 557, 121697. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2023.121697>