

УДК 541.49+546.66+546.34+535.37

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЛАНТАНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ *трет*-БУТИЛЬНОГО β -ДИКЕТОНАТА ЛИТИЯ С АЦЕТАЛЬНОЙ ГРУППОЙ

© 2025 г. Ю. О. Эдилова¹, Ю. С. Кудякова¹, П. А. Слепухин^{1,2}, М. С. Валова¹, В. И. Салоутин¹, Д. Н. Бажин^{1,2,*}

¹Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,

Екатеринбург, Россия

*e-mail: dnbazhin@gmail.com

Поступила в редакцию 20.06.2024 г.

После правки 14.08.2024 г.

Принята к публикации 18.09.2024 г.

Впервые получен и структурно охарактеризован (CCDC № 2364039 (I)) несимметричный β -дикетонат лития (LiL), содержащий *трет*-бутильный и ацетальный заместители при дикарбонильном остове. Взаимодействие функционального β -дикетоната лития с солями трехвалентных редкоземельных металлов в среде метанола приводит к гетеробиядерным комплексам состава [(LnL₃)(LiL)(MeOH)] (Ln = Eu, Gd, Tb), структура которых охарактеризована методом РСА (CCDC 2364040 (II), 2364041 (III), 2364042 (IV)).

Ключевые слова: β -дикетонаты, лантаниды, люминесценция

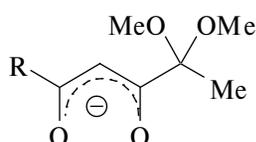
DOI: 10.31857/S0132344X25020059, **EDN:** MEBZXX

β -Дикетоны являются эффективными сенсоризаторами ионов редкоземельных металлов, что представляет интерес в области создания эмиссионных материалов для различных областей применения [1–6]. Возможность модификации заместителей при дикарбонильном фрагменте, введение дополнительных солигандов позволяет осуществлять тонкую настройку люминесцентных свойств в ряду лантанидных комплексов [7–13]. В большинстве случаев объектами исследований выступают гетеролептические *трис*-дикетонаты редкоземельных металлов, в меньшей степени изучены гетерометаллические соединения [4, 14–19].

Ранее мы разработали подход к фторированным ацетальсодержащим β -дикетонатам щелочных металлов, на основе которых были синтезированы ге-

теробиметаллические комплексы, демонстрирующие (механо)люминесцентные свойства, а также медленную магнитную релаксацию при низких температурах (схема 1) [20–25]. Наличие метоксигрупп в α -положении к дикарбонильному фрагменту способствует дополнительным координационным возможностям дикетонат-аниона и формированию биметаллических комплексов [26, 27].

С целью исследования влияния природы заместителя при дикарбонильном остове ацетальсодержащего β -дикетоната на люминесцентные свойства лантанидных комплексов на его основе в данной работе нами осуществлено введение *трет*-бутильной группы в структуру лиганда и синтезированы комплексы европия(III), гадолиния(III), тербия(III).



R = CF₃ (HL^F), C₂F₅, C₃F₇, C₄F₉ [20–25].

R = *t*-Bu (HL).

Схема 1. Структуры ацетальсодержащих дикетонатов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции, связанные с синтезом лиганда и новых комплексов, выполняли на воздухе с использованием коммерческих реактивов: метанол (99%, Alfa Aesar), европий(III) хлорид гексагидрат (99.99%, Химкрафт), гадолиний(III) хлорид гексагидрат (99.99%, Химкрафт), тербий(III) хлорид гексагидрат (99.99%, Химкрафт), диметоксиэтан (99+%, Alfa Aesar), гидрид лития (99.4%, Alfa Aesar). 5-Гидрокси-2,2-диметокси-6,6-диметилгепт-4-ен-3-он (HL) синтезировали из 2,3-бутандиона согласно работе [28].

Спектры ЯМР ¹H, ¹³C регистрировали на спектрометре Bruker DRX-500 (500 МГц). В качестве внутреннего стандарта использовали Me₄Si. ИК-спектры соединений регистрировали на ИК-Фурье спектрометре PerkinElmer Spectrum One в интервале 400–4000 см⁻¹ с использованием приставки диффузного отражения. Элементный анализ выполняли на автоматическом анализаторе PerkinElmer PE 2400 Series II.

Спектры поглощения записывали на спектрофотометре Shimadzu-2600 (Япония), спектры поглощения твердых веществ — с помощью приставки интегрирующая сфера в области 190–1400 нм.

Измерения фотолуминесценции проводили на приборе Spectrofluorometer FS5 фирмы Edinburgh Instruments (Великобритания) с ксеноновой дуговой лампой постоянного свечения 150 Вт. Спектры возбуждения, испускания и данные времени жизни фосфоресценции соединений в твердом виде записывали с помощью приставки SC-10. Время жизни фосфоресценции определяли с использованием микросекундной ксеноновой флеш-лампы при длине возбуждения, соответствующей λ максимума поглощения. Данные о временном затухании были проанализированы с использованием программного пакета Fluoracle. Абсолютные квантовые выходы определяли на приставке “интегрирующая сфера” SC-30.

Для комплекса европия(III), согласно уравнениям (1–4), рассчитаны значение внутреннего квантового выхода, эффективность сенсibilизации лиганда [29]:

$$A_{\text{rad}} = A_{\text{MD},0} n^3 \frac{I_{\text{total}}}{I_{\text{MD}}}, \quad (1)$$

$$A_{\text{nrad}} = \frac{1}{\tau^{\text{obs}}} - A_{\text{rad}}, \quad (2)$$

$$Q_{\text{Ln}}^{\text{Ln}} = \tau^{\text{obs}} A_{\text{rad}}, \quad (3)$$

$$\eta_{\text{sens}} = Q_{\text{Ln}}^{\text{L}} / Q_{\text{Ln}}^{\text{Ln}}, \quad (4)$$

где $A_{\text{MD},0}$ соответствует вероятности спонтанной эмиссии магнитного дипольного перехода $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, которая равна 14.65 с⁻¹; n — показатель преломления, который для твердых образцов равен 1.5; $(I_{\text{total}}/I_{\text{MD}})$ — интегральное отношение сигналов эмиссии Eu³⁺ к сигналу перехода $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$; τ^{obs} — время жизни возбужденного состояния, A_{rad} и A_{nrad} — константы излучательной и безызлучательной релаксаций, $Q_{\text{Ln}}^{\text{Ln}}$ и Q_{Ln}^{L} — внутренний и внешний (общий) квантовые выходы, η_{sens} — эффективность сенсibilизации.

Синтез дикетоната лития (I). К 1.43 г (7 ммоль) дикетона HL в 15 мл диметоксиэтана добавляли 0.063 г (8 ммоль) гидрида лития, перемешивали в течение 3 ч, затем реакционную массу пропустили через слой Celite® 545, раствор упаривали.

Найдено, %: C 59.64; H 8.89.

Для C₁₁H₁₉O₄Li (I).

вычислено, %: C 59.46; H 8.62.

Выход 1.437 г (98 %). Бесцветный порошок, $T_{\text{пл}} = 168–169^\circ\text{C}$.

ИК-спектр (DRA; ν , см⁻¹): 2953, 2903, 2868, 2835 $\nu(\text{C-H})$, 1613 (C=O), 1582 (C=C), 1434 $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, 1153, 1126 $\nu(\text{C-O-C})$. Спектр ЯМР ¹H (500 МГц; CDCl₃; δ , м.д. (J , Гц)): 1.06 (с, 9H, *t*-Bu), 1.39 (с, 3H, Me), 3.13 (с, 6H, 2 OMe), 5.57 (с, 1H, CH=). Спектр ЯМР ¹³C (125 МГц; CDCl₃; δ , м.д. (J , Гц)): 23.18, 28.05, 41.32, 49.10, 89.59, 103.28, 185.19, 203.62.

Синтез гетерометаллических [Ln-Li] дикетонатов. К 100 мг β-дикетоната лития I (0.45 ммоль) в 15 мл метанола добавляли соль лантанида (0.15 ммоль). Полученную суспензию нагревали до кипения и выдерживали до образования прозрачного раствора, затем охлаждали до комнатной температуры и пропускали через слой Celite® 545. Медленное упаривание растворителя приводило к образованию кристаллов комплекса.

Найдено, %: C 50.93; H 7.83.

Для C₄₅H₈₀O₁₇LiEu (II)

вычислено, %: C 51.38; H 7.66.

Выход 42 мг (35%). Бесцветный порошок, $T_{\text{пл}} = 134–135^\circ\text{C}$.

ИК-спектр (DRA; ν , см^{-1}): 2958, 2909–2836 $\nu(\text{C-H})$, 1617, 1601 $\nu(\text{C=O})$, 1425, 1389 $\nu_{\text{ас}}(\text{CH}_3)$, 1152–1126 $\nu(\text{C-O})$.

Найдено, %: C 50.79; H 7.70.

Для $\text{C}_{45}\text{H}_{80}\text{O}_{17}\text{LiGd}$ (III)

вычислено, %: C 51.12; H 7.63.

Выход 49 мг (41%).

ИК-спектр (DRA; ν , см^{-1}): 2948, 2922–2833 $\nu(\text{C-H})$, 1615, 1603 $\nu(\text{C=O})$, 1433, 1436 $\nu_{\text{ас}}(\text{CH}_3)$, 1149–1122 $\nu(\text{C-O})$.

Найдено, %: C 50.68; H 7.67.

Для $\text{C}_{45}\text{H}_{80}\text{O}_{17}\text{LiTb}$ (IV)

вычислено, %: C 51.04; H 7.61.

Выход 44 мг (37%). Бесцветный порошок,

$T_{\text{пл}} = 142\text{--}144^\circ\text{C}$.

ИК-спектр (DRA; ν , см^{-1}): 2953, 2925–2831 $\nu(\text{C-H})$, 1614, 1606 $\nu(\text{C=O})$, 1430, 1434 $\nu_{\text{ас}}(\text{CH}_3)$, 1139–1120 $\nu(\text{C-O})$.

РСА монокристаллов соединений I–IV проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре с CCD-детектором Xcalibur 3 по стандартной процедуре (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование с шагом 1° при $T = 295(2)$ К). Введена эмпирическая поправка на поглощение. Структура определена прямым статистическим методом и уточнена полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены в модели “наездника”. Все расчеты проведены в программной оболочке Olex [30] с использованием программного пакета SHELX [31]. Форма координационного полиэдра $[\text{LnO}_8]$ рассчитана с помощью программы SHAPE [32, 33]. Кристаллографические данные для комплексов I–IV представлены в табл. 1.

Таблица 1. Кристаллографические данные параметры эксперимента и уточнения для комплексов I–IV

Параметр	Значение			
	I	II	III	IV
Брутто-формула*	$\text{C}_{44}\text{H}_{76}\text{O}_{16}\text{Li}_4$	$\text{C}_{45}\text{H}_{80}\text{O}_{17}\text{LiEu}$	$\text{C}_{45}\text{H}_{80}\text{O}_{17}\text{LiGd}$	$\text{C}_{45}\text{H}_{80}\text{O}_{17}\text{LiTb}$
<i>M</i>	888.80	1051.99	1057.28	1058.95
<i>T</i> , К	295			
Сингония	Моноклинная		Триклинная	
Пр. группа	$P2_1/n$		$P\bar{1}$	
Размер кристалла, мм	$0.47 \times 0.31 \times 0.18$	$0.46 \times 0.38 \times 0.29$	$0.49 \times 0.35 \times 0.23$	$0.47 \times 0.31 \times 0.24$
<i>Z</i>	4		2	
<i>a</i> , Å	13.1833(13)	11.4627(4)	11.4857(5)	11.4709(3)
<i>b</i> , Å	23.8364(13)	12.2211(5)	12.2501(6)	12.2303(2)
<i>c</i> , Å	17.3440(11)	23.0581(10)	23.0535(9)	22.9978(4)
α , град	90	75.030(4)	74.948(4)	74.9229(15)
β , град	94.635(7)	75.833(3)	75.825(4)	75.7383(18)
γ , град	90	68.417(4)	68.397(4)	68.349(2)
<i>V</i> , Å ³	5432.4(7)	2861.1(2)	2871.8(2)	2854.63(11)
ρ (выч.), г см ⁻³	1.087	1.221	1.223	1.232
μ , мм ⁻¹	0.080	1.155	1.213	1.298
<i>F</i> (000)	1920	1104	1106	1108
Область сбора данных по θ , град	3.51–28.28	3.57–31.09	3.57–28.27	1.82–28.28
Интервалы индексов отражений	$-17 \leq h \leq 17$	$-15 \leq h \leq 15$	$-15 \leq h \leq 14$	$-11 \leq h \leq 15$
	$-31 \leq k \leq 19$	$-16 \leq k \leq 16$	$-16 \leq k \leq 16$	$-14 \leq k \leq 16$
	$-23 \leq l \leq 22$	$-31 \leq l \leq 29$	$-23 \leq l \leq 30$	$-20 \leq l \leq 30$
Число измеренных отражений	39240	29692	25767	22953

Таблица 1. Окончание

Число независимых отражений	13312	15564	14070	14014
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	4065	9175	8536	10774
Количество уточняемых параметров	742	844	823	785
GOOF	1.002	1.017	1.018	1.111
$R_1, wR_2 (I \geq 2\sigma(I))$	0.0809, 0.2017	0.0769, 0.1721	0.0672, 0.1183	0.0516, 0.1142
R_1, wR_2 (все отражения)	0.2203, 0.2923	0.1244, 0.2157	0.1161, 0.1578	0.0793, 0.1423
Остаточная электронная плотность (max/min), $e/\text{Å}^3$	0.21/-0.18	1.42/-2.29	1.16/-1.80	1.05/-0.76

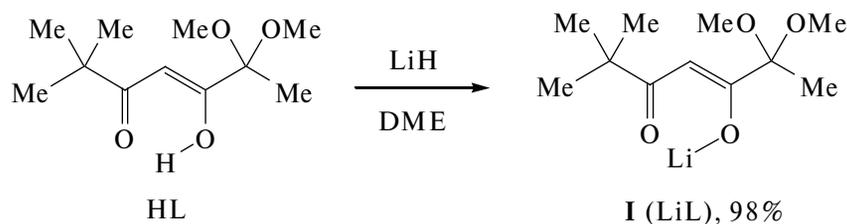


Схема 2.

Таблица 2. Основные геометрические характеристики дикетоната лития I

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
Li(1)-O(1)	1.892(5)	Li(2)-O(7)	1.892(6)
Li(1)-O(4)	1.891(6)	Li(2)-O(8)	1.953(5)
Li(2)-O(1)	1.892(6)	Li(3)-O(9)	2.004(6)
Li(2)-O(2)	1.944(6)	Li(3)-O(10)	1.867(6)
Li(3)-O(2)	1.915(6)	Li(4)-O(11)	1.870(5)
Li(3)-O(3)	1.905(5)	Li(4)-O(12)	2.007(5)
Li(4)-O(3)	1.889(6)	Li(1)-Li(2)	3.224(8)
Li(4)-O(4)	1.926(6)	Li(2)-Li(3)	3.360(9)
Li(1)-O(5)	1.994(6)	Li(3)-Li(4)	3.229(8)
Li(1)-O(6)	1.873(6)	Li(1)-Li(4)	3.267(9)
Угол	ω , град	Угол	ω , град
O(1)Li(1)O(4)	137.26(30)	O(2)Li(3)O(3)	131.47(29)
Li(1)O(1)Li(2)	116.89(25)	Li(3)O(3)Li(4)	116.67(25)
O(1)Li(2)O(2)	104.04(28)	O(3)Li(4)O(4)	102.82(28)
Li(2)O(2)Li(3)	121.06(26)	Li(4)O(4)Li(1)	117.72(26)

Координаты атомов и другие параметры структур I–IV депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2364039 (I), 2364040 (II), 2364041 (III); 2364042 (IV); deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие дикетона (HL) с гидридом лития в диметоксиэтаноле приводит к соответствующему

дикетонату лития I с количественным выходом (схема 2). Структура литиевой соли I подтверждена с помощью ЯМР спектроскопии на ядрах ^1H и ^{13}C . В протонных спектрах, зарегистрированных в CDCl_3 , при переходе от соединения HL к LiL сигналы метильных групп и метинового протона смещаются в более сильное поле. Обратная закономерность для этих соединений наблюдается при сравнении химических сдвигов сигналов атомов углерода в спектрах

ЯМР ^{13}C . Для литиевого дикетоната I структура также подтверждена данными рентгеноструктурного анализа и представляет циклический тетрамер (табл. 2, рис. 1, 2).

Взаимодействие хлоридов трехвалентных лантанидов с дикетонатом лития I приводит

к структурам $[(\text{LnL}_3)(\text{LiL})(\text{MeOH})]$ (II–IV) ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$) (схема 3), аналогичным описанным ранее биметаллическим дикетонатам с фторированными лигандами [20, 21].

По данным РСА, соединения II–IV представляют собой нейтральные биядерные гетероме-

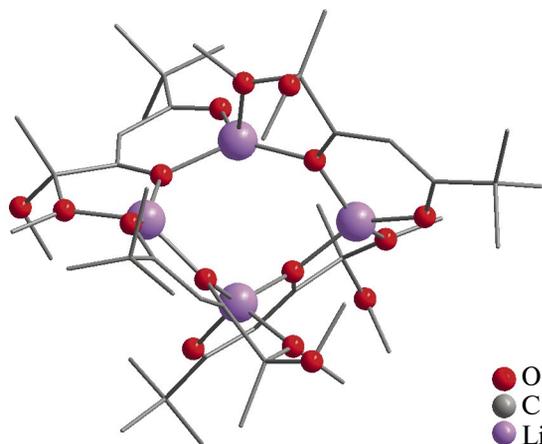


Рис. 1. Молекулярная структура тетрамера дикетоната лития I.

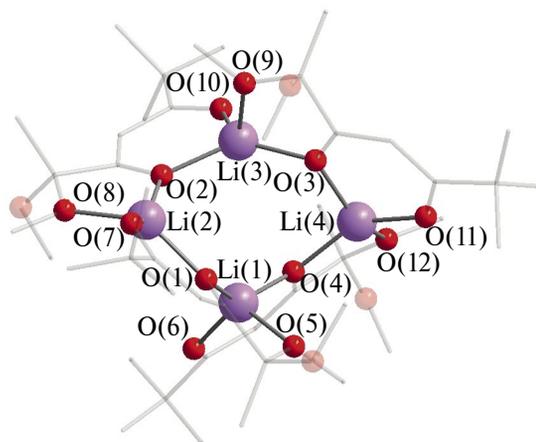


Рис. 2. Структура тетрамера дикетоната лития I, в которой остов лиганда прозрачен для упрощения восприятия.

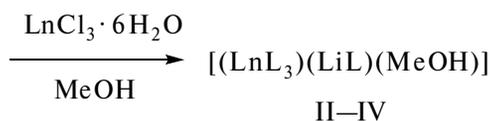
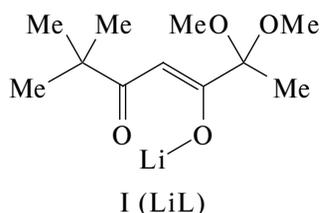


Схема 3.

таллические комплексы $[(\text{LnL}_3)(\text{LiL})(\text{MeOH})]$ (рис. 3). В лантанид-литий дикетонатах II–IV атом $\text{Ln}(\text{III})$ восьмикоординирован за счет кислородов O(1)–O(6) трех дикетонат-анионов, O(8)-метоксигруппы и мостикового атома кислорода O(7) дикетоната лития (табл. 3, 4; рис. 4). Соединения II–IV имеют схожую геометрию полиэдра $[\text{LnO}_8]$, соответствующую тригональному додекаэдру (табл. 5). При этом минимальные расстояния $\text{Ln}-\text{Ln}$ между соседними молекулами комплексов превышают аналогичные параметры в ранее описанных фторированных $[\text{Ln}-\text{Li}]$ дикетонатах (табл. 4, рис. 5), в которых перфторалкильная группа варьировалась от CF_3 до C_4F_9 [20]. Координационное окружение атома лития $[\text{LiO}_3]$ формируется за счет атомов кислорода двух дикетонатов, а также молекулы метанола.

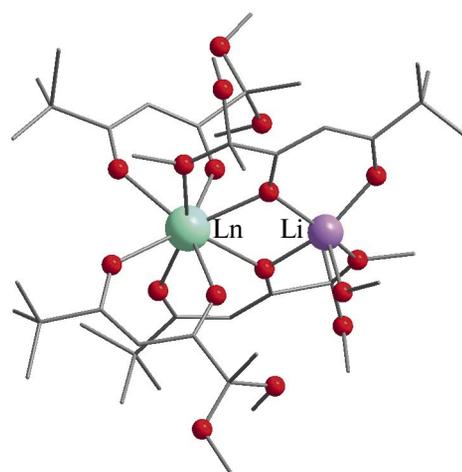


Рис. 3. Молекулярная структура комплексов II–IV.

Таблица 3. Валентные углы (град) в [Ln-Li] β-дикетонатах II–IV

Фрагмент координационного узла	Угол	ω, град		
		II	III	IV
Лантанидный <i>трис</i> -дикетонатный фрагмент	O(1)LnO(2)	69.86(18)	70.79(16)	70.85(13)
	O(3)LnO(4)	70.88(18)	71.41(16)	71.31(12)
	O(5)LnO(6)	71.13(17)	71.09(15)	71.15(12)
	O(7)LnO(8)	61.71(16)	62.06(14)	62.37(11)
Гетерометаллический фрагмент	LnO(6)Li	102.20(47)	102.46(41)	102.31(30)
	LnO(7)Li	104.42(45)	104.86(39)	104.57(28)
Лантанидный атом в координации с LiL	O(6)LnO(7)	68.57(16)	68.38(16)	69.08(12)

Таблица 4. Избранные длины связей и расстояния (Å) в [Ln-Li] β-дикетонатах II–IV

Связь	d, Å		
	II	III	IV
Li–O	1.94(1)–2.07(1)	1.93(1)–2.07(1)	1.94(1)–2.07(1)
Ln–O	2.313(6)–2.366(6)	2.299(5)–2.363(5)	2.291(4)–2.354(4)
Ln–O(6)	2.405(4)	2.408(4)	2.391(3)
Ln–O(8)	2.538(6)	2.519(5)	2.514(5)
Li...Ln	3.432(12)	3.443(11)	3.428(7)
Ln...Ln	11.4627(7)	11.4857(7)	11.4709(5)
	11.6721(8)	11.6727(8)	11.6456(6)
	11.8850(9)	11.8650(8)	11.8293(6)
	12.2211(8)	12.2501(8)	12.2303(5)

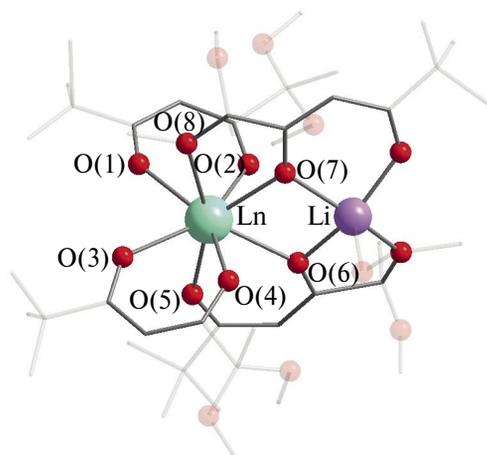


Рис. 4. Организация биметаллического остова соединений II–IV за счет дикетонат-анионов с ацетальными фрагментами.

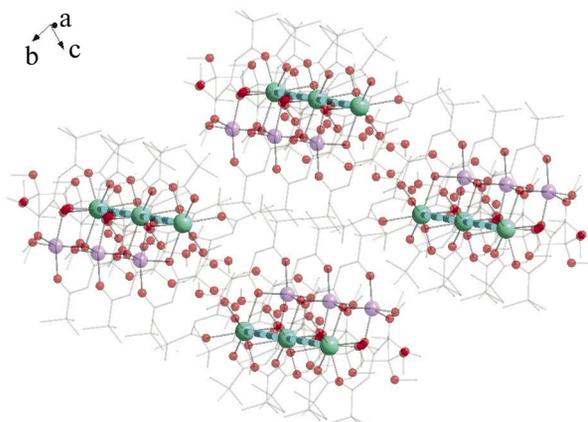


Рис. 5. Фрагмент кристаллической упаковки комплексов II–IV. Лиганды прозрачны для упрощения восприятия расположения гетерометаллических фрагментов молекул, пунктирной линией соединены ионы лантанидов, соответствующие наименьшему межмолекулярному расстоянию Ln...Ln.

Таблица 5. Расчетные данные геометрии координационного окружения ионов лантанидов для комплексов II–IV*

Вид геометрии	II	III	IV
Тригональный додекаэдр, D_{2h}	1.412	1.339	1.284
Дважды наращенная тригональная призма, C_{2v}	1.909	1.843	1.843
Квадратная антипризма, D_{4d}	2.486	2.474	2.393

* Согласно данным, полученным в программе SHAPE [31].

Фотолюминесцентные свойства соединений II–IV изучались в твердом виде. В спектрах абсорбции комплексов II–IV наблюдается максимум поглощения при длинах волн в диапазоне 300–303 нм (рис. 6, 7). В отличие от соединений II, IV на основе европия и тербия, для [Gd–Li] дикетоната III регистрируется дополнительная полоса поглощения при 207 нм. Используя максимумы длин волн поглощения, регистрировали спектры фотолюминесценции соединений II, IV, которые содержали характеристичные для ионов Eu(III) и Tb(III) полосы металл-центрированной эмиссии, обусловленные $f-f$ -переходами. Значения времен жизни фосфоресценции и абсолютных квантовых выходов для II, IV представлены в табл. 6. Для *трет*-бутильных аналогов II и IV наблюдается существенное различие люминесцентных характеристик при переходе от европия к тербию (табл. 6). Интересно отметить, что варьирование трифторметильной на *трет*-бутильный заместитель в структуре дикетоната с ацетальной группой практически не влияет на квантовый выход только в случае комплексов на основе ионов тербия(III).

В спектре фосфоресценции комплекса III на основе гадолиния(III), зарегистрированном при 77 К, наблюдается широкая полоса с несколькими максимумами, в отличие от фторированных аналогов [20] (рис. 7). Значение триплетного уровня *трет*-бутилсодержащего дикетоната находится в области $\sim 23400 \text{ см}^{-1}$. Таким образом, закономерно происходит повышение $3\pi-\pi^*$ -уровня при переходе от фторированных аналогов, для которых соответствующие значения находились в интервале $\sim 22200-22500 \text{ см}^{-1}$ [20]. В спектрах возбуждения соединений II, IV наблюдаются полосы, соответствующие переходам лантанидов. Для тербиевого комплекса IV регистрируется широкая полоса $\pi-\pi^*$ -перехода лиганда (рис. 8). В случае дикетоната европия II наблюдается малая интенсивность полосы в области поглощения лиганда.

Таким образом, получены гетерометаллические лантанид-литий *тетракис*-дикетонаты дискретного строения на основе лигандов, в структуре которых при дикарбонильном остове содержатся *трет*-бутильный заместитель и аце-

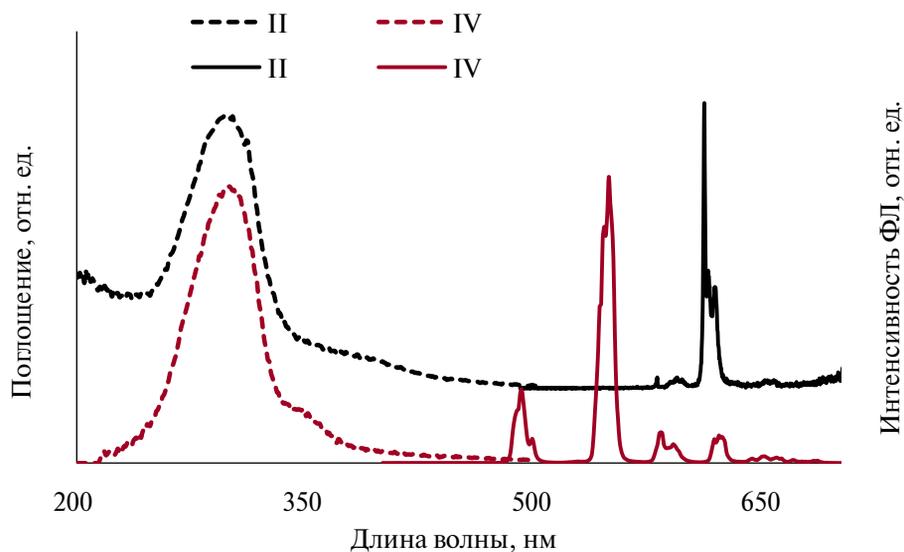


Рис. 6. Спектры поглощения и ФЛ твердых образцов комплексов II и IV.

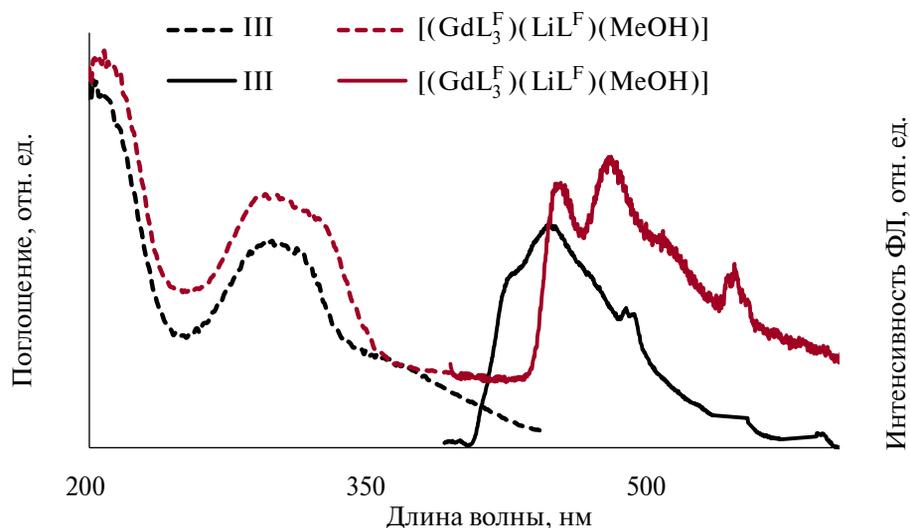


Рис. 7. Спектры поглощения и фосфоресценции микрокристаллических образцов нефторированного комплекса III и трифторметильного аналога [(GdL₃^F)(LiL^F)(MeOH)].

Таблица 6. Времена затухания процессов излучательной (A_{rad}) и безызлучательной (A_{nrad}) релаксаций, время жизни фосфоресценции (τ^{obs}), внутренний (Q_{Ln}^{Ln}) и внешний (общий) (Q_{Ln}^L) квантовые выходы и эффективность сенсбилизации (η_{sens}) [Ln-Li] дикетонатов

Соединение	Ln	R	τ^{obs} , μ s	A_{rad} , c^{-1}	A_{nrad} , c^{-1}	Q_{Ln}^L , %	Q_{Ln}^{Ln} , %	η_{sens} , %	Литература
II	Eu	<i>t</i> -Bu	632	785	797	4	50	8	14
		CF ₃	690	836	613	53	58	91	
IV	Tb	<i>t</i> -Bu	801			34			14
		CF ₃	608			35			

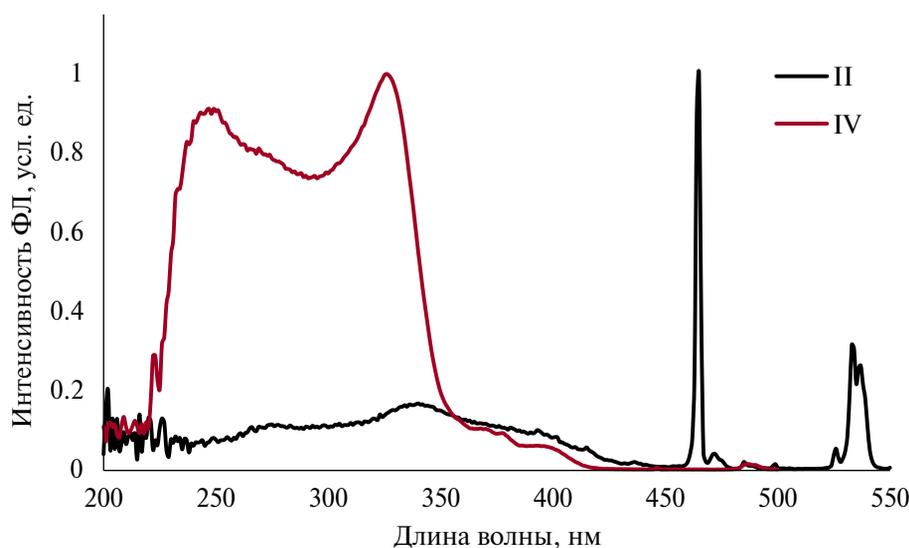


Рис. 8. Спектры возбуждения твердых образцов комплексов II и IV.

тальный фрагмент. Установлено, что дикетонат (LiL) проявляет сопоставимую с фторированными аналогами эффективность сенсбилизации

ионов тербия(III). При этом для дикетоната [Eu-Li] отмечается резкое падение значения внешнего квантового выхода фосфоресценции.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Рентгеноструктурный анализ и физико-химические исследования комплексов проводили с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Спектроскопия и анализ органических соединений” на базе Института органического синтеза им. И. Я. Пастера Уральского государственного университета им. И. Я. Пастера.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания (№ 124020100137-7).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Binnemans K. // Chem. Rev. 2009. V. 109. № 9. P. 4283.
- Nehra K., Dalal A., Hooda A. et al. // J. Mol. Struct. 2022. V. 1249. P. 131531.
- Bünzli J.-C.G. // Coord. Chem. Rev. 2015. V. 293–294. P. 19.
- Saloutin V.I., Edilova Y.O., Kudyakova Y.S. et al. // Molecules. 2022. V. 27. P. 7894.
- Biju S., Eom Y.K., Bünzli J.-C.G. et al. // J. Mater. Chem. C. 2013. V. 1. P. 6935.
- Reid B.L., Stagni S., Malicka J.M. et al. // Chem. Eur. J. 2015. V. 21. P. 18354.
- Hasegawa Y., Tsuruoka S., Yoshida T. et al. // J. Phys. Chem. A. 2008. V. 112. P. 803.
- Varaksina E.A., Taydakov I.V., Ambrozevich S.A. et al. // J. Lumin. 2018. V. 196. P. 161.
- Korshunov V.M., Kiskin M.A., Taydakov I.V. // J. Lumin. 2022. V. 251. P. 119235.
- Varaksina E.A., Kiskin M.A., Lyssenko K.A. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2021. V. 23. P. 25748.
- Kudyakova Y.S., Bazhin D.N., Burgart Y.V. et al. // Mendeleev Commun. 2016. V. 26. P. 54.
- Metlina D.A., Metlin M.T., Ambrozevich S.A. et al. // J. Lumin. 2018. V. 203. P. 546.
- Пугачев Д.Е., Кострюкова Т.С., Ивановская Н.Г. и др. // Журн. общ. химии. 2019. Т. 89. С. 779 (Pugachyov D.E., Kostryukova T.S., Ivanovskaya N.G. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2019. V. 89. P. 965). <https://doi.org/10.1134/S0044460X19050160>
- Sukhikh T.S., Kolybalov D.S., Pylova E.K. et al. // New J. Chem. 2019. V. 43. P. 9934.
- Melo S., Castro G.P., Gonçalves S.M.C. // Inorg. Chem. 2019. V. 58. P. 3265.
- Galán L.A., Reid B.L., Stagni S. et al. // Inorg. Chem. 2017. V. 56. P. 8975.
- Kang J.-S., Jeong Y.-K., Shim Y.S. et al. // J. Lumin. 2016. V. 178. P. 368.
- Reid B.L., Stagni S., Malicka J.M. et al. // Chem. Commun. 2014. V. 50. P. 11580.
- Biju S., Freire R.O., Eom Y.K. et al. // Inorg. Chem. 2014. V. 53. P. 8407.
- Smirnova K.A., Edilova Y.O., Kiskin M.A. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2023. V. 24. 9778.
- Bazhin D.N., Kudyakova Y.S., Bogomyakov A.S. et al. // Inorg. Chem. Front. 2019. V. 6. P. 40.
- Кудякова Ю.С., Слепухин П.А., Валова М.С. и др. // Коорд. химия. 2020. Т. 46. С. 485 (Kudyakova Y.S., Slepukhin P.A., Valova M.S. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. P. 545). <https://doi.org/10.1134/S1070328420070027>
- Kudyakova Y.S., Slepukhin P.A., Valova M.S. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2020. V. 2020. P. 523.
- Кудякова Ю.С., Слепухин П.А., Ганебных И.Н. и др. // Коорд. химия. 2022. Т. 47. С. 245 (Kudyakova Y.S., Slepukhin P.A., Ganebnykh I.N. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. P. 280). <https://doi.org/10.1134/S1070328421040059>
- Kudyakova Y.S., Slepukhin P.A., Valova M.S. et al. // J. Mol. Struct. 2021. V. 1226. P. 129331.
- Бажин Д.Н., Кудякова Ю.С., Эдилова Ю.О. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2022. Т. 71. № 7. С. 1321 (Bazhin D.N., Kudyakova Y.S., Edilova Y.O. et al. // Russ. Chem. Bull. 2022. V. 71. P. 1321). <https://doi.org/10.1007/s11172-022-3539-6>
- Krisyuk V.V., Urkasym Kyzy S., Rybalova T.V. et al. // J. Coord. Chem. 2018. V. 71. P. 2194.
- Edilova Y.O., Osipova E.A., Slepukhin P.A. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2023. V. 24. P. 14234.
- Binnemans K. // Coord. Chem. Rev. 2015. V. 295. P. 1.
- Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
- Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2008. V. 64. P. 112.
- Casanova D., Llunell M., Alemany P. et al. // Chem. Eur. J. 2005. V. 11. P. 1479.
- Llunell M., Casanova D., Cirera J. et al. SHAPE. Version 2.1. Barcelona (Spain): Electronic Structure Group Univ. de Barcelona, 2013.

Luminescence Properties of Heterometallic Lanthanide Complexes Based on Lithium β -Diketonate Bearing *tert*-Butyl and Acetal Group

Yu. O. Edilova^a, Yu. S. Kudyakova^a, P. A. Slepukhin^{a, b}, M. S. Valova^a, V. I. Saloutin^a,
and D. N. Bazhin^{a, b, *}

^a Postovskii Institute of Organic Synthesis, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia

^b Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia

*e-mail: dnbazhin@gmail.com

Nonsymmetrical lithium β -diketonate (LiL) containing *tert*-butyl and acetal substituents at the dicarbonyl cage has been synthesized for the first time and is structurally characterized (CIF file CCDC no. 2364039 (I)). The reactions of functional lithium β -diketonate with salts of trivalent rare-earth metals in methanol afford heterobinuclear complexes [(LnL₃)(LiL)(MeOH)] (Ln = Eu, Gd, Tb). The structures of the complexes are characterized by X-ray diffraction (XRD) (CIF files CCDC nos. 2364040 (II), 2364041 (III), 2364042 (IV)).

Keywords: β -diketonates, lanthanides, luminescence