

УДК 535.37: 541.49: 546.650

**Н. В. Русакова, канд. хим. наук, ст. научный сотрудник**

Физико-химический институт им. А. В. Богатского НАН Украины,

Отдел химии лантанидов,

Люстдорфская дорога, 86, Одесса, 65080, Украина

e-mail: lanthachem@te.net.ua

**РАЗВИТИЕ ПОДХОДОВ К ПРОБЛЕМЕ УВЕЛИЧЕНИЯ  
ЭФФЕКТИВНОСТИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ЛАНТАНИДОВ  
В КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ**

Рассмотрены и обобщены результаты систематических исследований, проводимых в Физико-химическом институте им. А. В. Богатского НАН Украины, относящихся к разработке методов повышения эффективности 4f-люминесценции в ближней ИК-области спектра лантанидов в их комплексных соединениях с органическими лигандами различных типов.

**Ключевые слова:** лантаниды, органические лиганды, комплексные соединения, люминесценция.

Значительно возросшее в последнее время внимание к исследованиям люминесцентных свойств трехзарядных ионов лантанидов  $\text{Ln}^{3+}$  вызван, прежде всего, расширяющимися возможностями ее практического использования. Ряд монографий [1–3] и обзоров [4–7] посвящены использованию люминесценции лантанидов при определении как самих элементов, так и органических веществ в различных объектах, в лазерных, люминофорных и оптических материалах, в биологии и медицине. Кроме того, 4f-люминесценция по-прежнему является предметом теоретических исследований при изучении процессов переноса энергии, установлении структуры и устойчивости комплексных соединений [8, 9].

Считается признанным, что эффективность 4f-люминесценции ионов  $\text{Ln}^{3+}$  зависит, прежде всего, от двух основных факторов:

- 1) от положений триплетных уровней лиганда, которые должны быть выше излучательного уровня иона  $\text{Ln}^{3+}$  — в этом случае может происходить т. н. внутримолекулярный перенос энергии возбуждения с синглетных (S) состояний, через триплетные (T) и далее на излучательный (резонансный) уровень иона [10] (именно по этому механизму реализуется 4f-люминесценция в значительном большинстве комплексов лантанидов с органическими лигандами);
- 2) от процессов безызлучательной дезактивации (тушения) возбужденных состояний ионов  $\text{Ln}^{3+}$ .

Оба этих фактора зависят как от природы иона  $\text{Ln}^{3+}$ , так и лиганда, характера их взаимодействия, структуры координационного узла комплекса, состава окружающей среды, в частности, количества молекул растворителя, прежде всего, во внутренней координационной сфере комплекса, температуры.

Очевидно, что учесть влияние первого из двух указанных факторов в определенной степени проще. Действительно, измерение низкотемпературных спектров фосфоресценции комплексов лантанидов (диамагнитных лантана или лютеция, либо имеющего наполовину заполненный 4f-подуровень гадолиния) с органическими лигандами позволяет установить значения энергии их Т-уровней [11]. Величина расстояния между нижним триплетным уровнем  $T_1$  и резонансным уровнем иона  $Ln^{3+}$  (энергетический зазор) влияет на эффективность люминесценции. При этом следует подчеркнуть, что в ряду однотипных комплексов, имеющих близкие (в пределах  $\pm 100\text{--}200\text{ см}^{-1}$ ) значения  $T_1$ -уровней, построить линейную зависимость между ними и величинами квантового выхода люминесценции обычно не удается [12, 13].

4f-Люминесценция в растворах комплексов с органическими лигандами наиболее изучена, прежде всего, для ионов середины ряда —  $Sm^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  и  $Dy^{3+}$ . Их люминесценция наблюдается в основном в видимой области спектра ( $\sim 400\text{--}750\text{ нм}$ ). 4f-Люминесценция остальных ионов (кроме  $Gd^{3+}$  и  $Lu^{3+}$ ) характеризуется полосами с максимумами, расположенными как видимой, так и в ИК областях спектра. Эти ионы можно условно разделить на три группы:

- 1)  $Pr^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$  — преобладает (энергетически более насыщена) люминесценция в видимой области;
- 2)  $Nd^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  — преобладает люминесценция в ИК области;
- 3)  $Ce^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  — наблюдается только ИК-люминесценция [1, 14].

Поэтому при исследовании ИК-люминесценции ионов  $Ln^{3+}$  в комплексах с органическими лигандами обычно имеют ввиду люминесценцию ионов двух последних групп (рис. 1), с той оговоркой, что 4f-люминесценция ионов  $Ce^{3+}$  характеризуется полосами, расположенными в далекой ИК области спектра ( $\sim 4000\text{--}5000\text{ нм}$ ) и, вследствие жестких условий ее проявления и сложностей при регистрации, малоизучена и не может быть использована для практических целей.

Актуальность исследований ИК-люминесценции ионов  $Ln^{3+}$  продиктована появившимися в последнее время перспективами ее практического использования, прежде всего, в биомедицине [15, 16]. Эти перспективы обусловлены такими факторами, как минимальный фоновый сигнал биообъектов (высокий при измерениях в видимой области) и возможность возбуждения люминесценции в широком диапазоне, включая нежесткое облучение видимым светом. Тем не менее, несмотря на очевидные перспективы использования, особенность ИК-люминесценции, состоящая в том, что она значительно в большей степени, чем люминесценция в видимой области, подвержена процессам тушения, является серьезным сдерживающим фактором. Основной причиной этих процессов являются безызлучательные потери энергии возбуждения, обусловленные высокочастотными колебаниями групп О-Н-, С-Н- молекул растворителей (чаще всего, воды) и лигандов. Как можно более эффективная минимизация этих потерь — наиболее короткий путь к использованию ИК-люминесценции на практике. Существует набор методов, позволяющих эти процессы в большей или меньшей степени минимизировать.

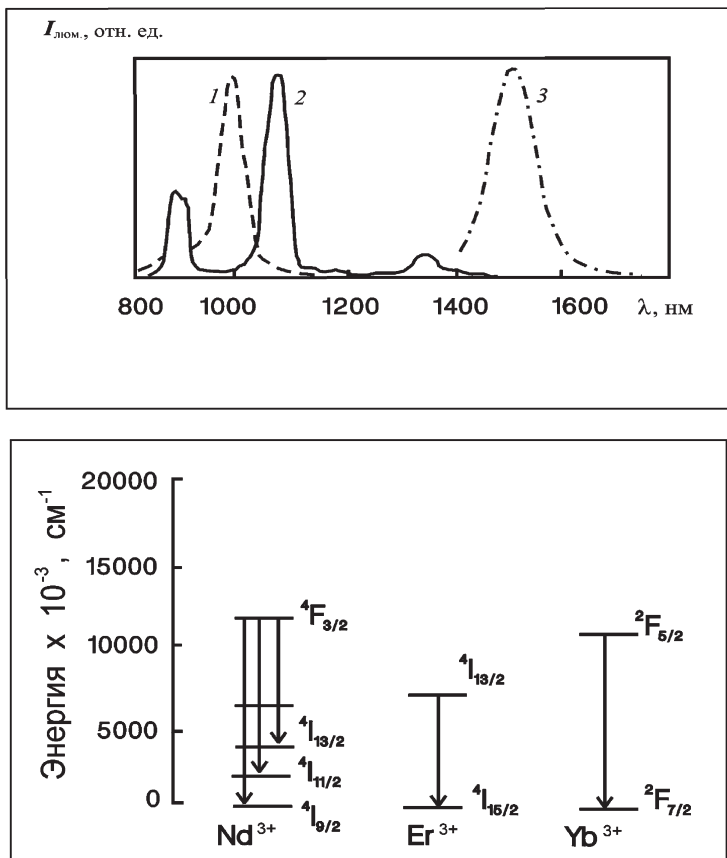


Рис. 1. Спектры люминесценции и схема энергетических уровней ионов  $\text{Yb}^{3+}$  (1),  $\text{Nd}^{3+}$  (2) и  $\text{Er}^{3+}$  (3)

Настоящий обзор посвящен сопоставительному анализу методов повышения эффективности люминесценции ионов лантанидов в ИК-области спектра и совпадает с 25-летней годовщиной начала соответствующих исследований, проводимых в Физико-химическом институте им. А. В. Богатского НАН Украины.

### Подавление вибрационных колебаний, снижающих эффективность возбуждения

Результаты, полученные к настоящему времени по наблюдающейся в ИК-области 4f-люминесценции растворов комплексов, относятся, в первую очередь, к ионам  $\text{Yb}^{3+}$  (полоса с максимумом при  $\lambda = 975\text{-}980$  нм, переход  ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ ),  $\text{Nd}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{макс}} \cong 880, 905; 1060$  и  $1345$  нм, переходы  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ ,  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$  и  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ , соответственно) и  $\text{Er}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{макс}} = 1535\text{-}1540$  нм, переход  ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ) (рис. 1).

Для большинства комплексных соединений, в которых проявляют люминесценцию ионы этих трех элементов, значения основных спектрально-люминесцентных характеристик, а именно, интенсивности люминесценции ( $I_{\text{люм}}$ ), относительного квантового выхода ( $\phi$ ) и времени жизни ( $\tau$ ) не являются высокими. Основная причина этого — деградация энергии возбуждения, вызываемая высокочастотными колебаниями связей молекул растворителей и лигандов, входящих во внутреннюю координационную сферу комплексов [17,18]. Наибольшее тушащее действие оказывают колебания ОН- ( $3450 \text{ см}^{-1}$ ) и СН- ( $2950 \text{ см}^{-1}$ ) связей. Энергетический зазор между ними и резонансными уровнями ионов лантанидов, излучающих в ближней ИК-области спектра, незначителен ( $\sim 3000\text{--}8000 \text{ см}^{-1}$ ), поэтому для достижения высоких люминесцентных характеристик необходимо элиминировать эти безызлучательные потери. Использование растворителей, не содержащих ОН-группы, так и их дейтерированных аналогов [19, 20], является основным приемом, позволяющим эту задачу в той или иной степени решить. В частности, исторически первыми в рассматриваемом направлении были работы, в которых предлагалось использовать в качестве апротонных растворителей как индивидуальные соединения ( $\text{POCl}_3$ ,  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{SeOCl}_2$ ), так и более сложные составы на их основе (например,  $\text{SOCl}_2\text{-GaCl}_3$ ,  $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4$ ) [21, 22]. Перечисленные соединения получили название «лазерных жидкостей», поскольку в их среде удалось получить эффективное излучение ионов  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$ . Тем не менее, широкого распространения это направление исследований не получило вследствие высокой токсичности таких сред.

Было предложено для этой же цели использовать частичное [23] или полное [24] дейтерирование молекул органических лигандов, а также их галогенирование и, прежде всего, фторирование [25] (частота колебаний связи С-Ф составляет  $1200 \text{ см}^{-1}$ ). Целый цикл работ [26–33] посвящен исследованию люминесценции  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  в комплексах со фторсодержащими  $\beta$ -дикетонами. Установлено [29], что молярные коэффициенты поглощения и  $I_{\text{люм}}$   $\beta$ -дикетонатов неодима и иттербия возрастают по мере удлинения фторсодержащего радикала в рядах как фенильных, так и тиенильных производных ацетилацетона. Величины  $\phi$  в комплексах неодима с  $\beta$ -дикетонами, содержащими  $\text{C}_6\text{F}_{13}$ - и  $\text{C}_8\text{F}_{17}$ -радикалы, достигают  $(0,8\text{--}1,2)\times 10^{-2}$ , а  $\tau$  равно 2 мкс [33]. Определено также, что  $I_{\text{люм}}$  комплексов с фенильными производными несколько выше значений ее для комплексов с тиенильными производными, что может быть обусловлено как большей степенью сопряжения хелатного цикла с фенильным радикалом [30], так и более эффективным возбуждением в полосу поглощения бензоильной группы [28]. Возрастание  $I_{\text{люм}}$  по мере роста длины цепи фторсодержащего радикала может быть обусловлено улучшением экранирования центрального иона от тушащего действия молекул воды. Очевидно, что именно по этой причине в комплексах неодима и иттербия с  $\beta$ -дикетонами с длинными фторсодержащими радикалами наблюдается наименьшее относительное увеличение  $I_{\text{люм}}$  при вхождении в молекулу комплекса второго лиганда, например, органического основания [28]. Введение гетероатома кислорода во фторсодержащий радикал улучшает люминесцентные характеристики комплексов за счет того, что наличие

подвижного («шарнирного») соединения атомов С-О-С также способствует лучшему экранированию центрального иона [31].

Тем не менее, несмотря на то, что фторфункционализованные органические лиганды, прежде всего,  $\beta$ -дикетоны, достаточно успешно и широко используются для достижения эффективной ИК-люминесценции, в том числе, и в аналитической практике [34], очевидно, что ограничение на рассматриваемый прием налагает известная синтетическая сложность получения фторированных лигандов. В этом плане, вероятно, следует считать препаративно более доступным метод, при котором происходит лишь частичная (обычно не более 80%) замена растворителя его дейтероаналогом. Нередко оказывается, что и этого вполне достаточно для получения интенсивной люминесценции лантанидов в растворах их комплексных соединений [35, 36].

### **Уменьшение числа молекул воды во внутренней координационной сфере иона-излучателя**

Известно, что одной из характерных особенностей ионов  $\text{Ln}^{3+}$  является их способность проявлять высокие координационные числа (КО) в комплексных соединениях с органическими лигандами [37]. Обычно это число равно 8-10, хотя потенциально интервал является заметно более широким — от 6 до 12. Соответственно, в соединениях с низкодентатными лигандами, донорные атомы которых по тенденции к комплексообразованию с ионами  $\text{Ln}^{3+}$  можно расположить в ряд  $\text{O} > \text{N} > \text{S}$ , на связи  $\text{Ln}-\text{O}$  ( $\text{Ln}-\text{N}$ ) приходится 2–3 единицы КО. Оставшиеся вакансии, как правило, занимают молекулы внутрисферной воды, о негативном влиянии которых на 4f-люминесценцию отмечено выше. Происхождение этих молекул понятно: при синтезе комплексных соединений в качестве исходных солей лантанидов обычно используют хлориды и нитраты, содержащие кристаллизационную воду. Очевидно, что замещение данных молекул другими, не содержащими ОН-группы, априори должно привести к возрастанию люминесцентных характеристик. Для этого обычно используется разнолигандное комплексообразование [38,39], проведение реакций в водно-органических средах или в средах практически полностью органических растворителей [40,41].

Известно, что наибольшую сольватирующую способность к ионам лантанидов проявляют растворители, содержащие в своем составе О и N донорные атомы [42]. При этом значительное увеличение интенсивности люминесценции комплексов происходит именно за счет безызлучательных потерь энергии возбуждения, связанных с колебаниями ОН-групп воды, часть которых при добавлении органического растворителя вытесняется из внутренней координационной сферы. Достаточно подробно изучено влияние различных органических растворителей на  $I_{\text{люм.}}$  комплексов иттербия [35] и неодима [36]. При этом условием выбора растворителей была их способность смешиваться с водой. На примере комплексов указанных элементов с рядом трифенилметановых красителей (ТФМК) (ксиленолового оранже-

вого, фталексона S, метилтимолового синего и др.) было показано, что по степени увеличения  $I_{\text{люм.}}$  органические растворители располагаются в следующий ряд: ДМСО > ДМФА >  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \approx \text{CH}_3\text{OH} \approx \text{АН} \approx \text{АЦ} > \text{ТГФ} > \text{ДО}$  (где АН — ацетонитрил, АЦ — ацетон, ТГФ — тетрагидрофуран, ДО — диоксан). Наибольшее увеличение  $I_{\text{люм.}}$  наблюдается в присутствии диметилсульфоксида, который легко координируется ионами  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  благодаря наличию кислорода, действующего как льюисовское основание. Более слабая координация лантанида с азотом проявляется в меньшем влиянии ДМФА по сравнению с ДМСО. Спирты, в отличие от амидов, в еще меньшей степени увеличивают  $I_{\text{люм.}}$ , образуя в растворе несколько сольватных форм, что подтверждает выдвинутую в работе [43] гипотезу о различной проникающей способности растворителей, обусловленную не только их поляризуемостью, но и размером молекул. В случае же остальных органических растворителей, вероятно, происходит вытеснение лиганда из внутренней координационной сферы с образованием при этом сольватированных гидроксокомплексов. В частности, как показано в работе [44], в первой сольватной оболочке иона  $\text{Ln}^{3+}$  содержатся молекулы воды даже при содержании АЦ, АН и ДО более 90%. В смесях вода-метанол  $\text{Ln}^{3+}$  предпочтительно сольватирован водой, в смесях вода-ДМСО — диметилсульфоксидом при всех его концентрациях. В смесях вода-ДМФА ион  $\text{Ln}^{3+}$  сольватирован молекулами ДМФА при содержании его более 30%.

В работах [36,45] было прослежено наличие взаимосвязи между люминесцентными характеристиками комплексов неодима с ксиленоловым оранжевым и различными параметрами, характеризующими донорно-акцепторную способность растворителей. В качестве таковых были выбраны диэлектрическая проницаемость и рассчитанная на основании ее модифицированная  $\pi^*$  — константа Гаммета-Тафта, энергия сольватации, акцепторная способность, относительная координационная сила, параметр общей основности (неклеофильность). Удалось установить, что наблюдается достаточно хорошая корреляция  $I_{\text{люм.}}$  с указанными характеристиками растворителей — почти во всех случаях по степени влияния на  $I_{\text{люм.}}$  (а именно, ее увеличения) комплекса  $\text{Nd-KO}$  растворители располагаются в ряд, аналогичный вышеприведенному.

Уменьшение количества внутрисферных молекул воды можно достичь также, используя разнолигандное комплексообразование. Особенно эффективен данный прием в том случае, когда оба органических лиганда являются низкодентатными — в этом случае действие т.н. «второго лиганда», в качестве которого обычно используют гетероциклические органические основания (1,10-фенантролин — Фен., 2,2'-дипиридил, пиридин, дифенилгуанидин, диантипирилметан и его производные) проявляется более рельефно.

Было установлено [35, 36, 46], что в комплексах с окрашенными реагентами (прежде всего, с трифенилметановыми красителями, а также с гетероциклическими диазосоединениями, триоксифлуоронами)  $I_{\text{люм.}}$  разнолигандных комплексов  $\text{Yb(Nd)} - \text{Lig} - \text{Фен}$  увеличивается в некоторых случаях почти на порядок по сравнению с таковой в  $\text{Yb(Nd)} - \text{Lig}$ . При этом под действием поля лигандов происходят изменения в спектрах поглощения —

максимумы полос увеличиваются по интенсивности и претерпевают существенный bathochromный сдвиг. В конечном итоге, именно такие гиперхромные изменения поглощательной способности разнолигандных комплексов обуславливают и возрастание в них люминесценции лантанидов.

До 5–6 раз удалось увеличить 4f-люминесцентные характеристики (интенсивность, квантовый выход и время жизни) в комплексах неодима со фторсодержащими  $\beta$ -дикетонами при введении в их состав 1,10-фенантролина [30, 47]. В данных работах также была детально проанализирована зависимость люминесцентных характеристик комплексов от состава и строения  $\beta$ -дикетонов. В частности, связь люминесцентных характеристик  $\beta$ -дикетонатов лантанидов с изменением зарядов на донорных атомах кислорода и характера их связи с центральным ионом  $\text{Ln}^{3+}$  в зависимости от длины цепи фторалкильного заместителя подтверждена наличием корреляций между ними. Было определено, что создаваемый фторалкильными группами гидрофобный барьер препятствует проникновению молекул воды во внутреннюю координационную сферу комплекса. Кроме того, установлено [36, 47], что разнолигандные комплексы неодима с органическими основаниями (диантипирилпропилметаном, 1,10-фенантролином) и фторсодержащими  $\beta$ -дикетонами с длинным фторированным радикалом, включающим атом кислорода и без него, являются хорошими аналитическими формами для высокочувствительного люминесцентного определения неодима в различных объектах.

Распространенным приемом, позволяющим увеличить гидрофобизацию ионного окружения, является проведение реакций и последующих люминесцентных измерений в среде поверхностно-активных веществ (ПАВ) [48, 49]. Вследствие своего гидрофобного характера молекулы ПАВ вытесняют воду из координационной сферы комплекса и, кроме того, способствуют уменьшению как вращения фрагментов органических лигандов, закрепленных на мицеллах, так и тепловых соударений молекул этих лигандов вследствие их утяжеления [50].

С целью выяснения возможности увеличения  $I_{\text{люм.}}$  в различных комплексах неодима и иттербия с среде ПАВ было изучено влияние ПАВ различных классов: катионных (кПАВ), анионных (аПАВ) и неионогенных (нПАВ) при содержании их в растворе до и выше критической концентрации мицеллообразования (ККМ) [35, 45, 51, 52]. В результате было установлено, что наибольшее увеличение  $I_{\text{люм.}}$  (в 10–40 раз) наблюдается в присутствии кПАВ (этония и цетилпиридиний бромид) в комплексах с трифенилметановыми красителями (ксиленоловым оранжевым, фталексоном S, глицинкрезоловым красным). Очевидно, что подобный эффект может проявляться в том случае, когда хромофорный реагент (лиганд) способен к взаимодействию по своим функционально-аналитическим группировкам как с ионом  $\text{Ln}^{3+}$ , так и с молекулами кПАВ, образуя, тем самым, единую цепь сопряжения, по которой и происходит внутримолекулярный перенос энергии возбуждения. Именно такое условие и реализуется в системе  $\text{Ln}^{3+}$ -ТФМК — кПАВ. Следует отметить, что значительные изменения в спектрах поглощения (bathochromные сдвиги —  $\lambda = 20\text{--}60$  нм с увеличени-

ем светопоглощения) данных комплексов происходят в присутствии таких количеств кПАВ ( $2 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-4}$  моль/л), которые намного ниже ККМ, т. е. когда кПАВ присутствуют в растворах в дисперсном мономолекулярном состоянии. Этот факт свидетельствует о химическом взаимодействии молекул кПАВ с соответствующими фрагментами молекул ТФМК, а именно, первые не только компенсируют отрицательный заряд комплексного соединения по сульфогруппам, но и присоединяются по комплексонным, фенольным и карбоксильным группам лиганда, образуя ассоциаты четкого стехиометрического состава. Было установлено [36], что эффективность влияния кПАВ на  $I_{\text{люм.}}$  линейно зависит от длины углеводородного радикала их молекул — чем она больше, тем меньшая концентрация кПАВ требуется для достижения положительного эффекта (например, действие цетилпиридиний бромида эффективнее, чем действие додецилпиридиний бромида). Причем, в случае комплексов иттербия увеличение  $I_{\text{люм.}}$  в присутствии кПАВ более существенно, чем для комплексов неодима [47].

Практически важным является то обстоятельство, что была определена [36] связь люминесцентных свойств комплексов неодима с окрашенными лигандами и такой характеристикой кПАВ, как гидрофильно-липофильный баланс, отображающей меру гидрофобных взаимодействий с молекулами комплексов, и, в итоге, обуславливающей способность молекулы кПАВ экранировать ион  $\text{Ln}^{3+}$  от тушащего действия молекул воды, входящих во внутреннюю координационную сферу комплекса.

Однако только лишь вытеснением молекул воды из внутренней координационной сферы комплекса  $\text{Ln}^{3+}$  нельзя объяснить такое увеличение  $I_{\text{люм.}}$  при добавлении кПАВ, так как этот эффект имеет место и при малых (2–3-кратных) его избытках, когда структура гидратной оболочки еще сохраняется. В данном случае увеличение  $I_{\text{люм.}}$  вызвано, по-видимому, не столько ослаблением водородных связей, сколько уменьшением подвижности молекул воды и связанным с этим уменьшением вращения молекулы люминесцирующего комплекса в результате утяжеления образующихся ассоциатов. Интересно, что увеличение концентрации кПАВ до содержания его равного ККМ приводит к фиксации комплексов в мицеллах, что вызывает дальнейшее уменьшение безызлучательных потерь энергии возбуждения.

Что касается нПАВ (тритон X-100, твин-80, ОП-10), то они увеличивают  $I_{\text{люм.}}$  в меньшей степени, причем действие их проявляется только при концентрациях близких к ККМ. При  $C_{\text{нПАВ}} > \text{ККМ}$  выход 4f-люминесценции несколько снижается, вероятно, вследствие значительного увеличения оптической плотности раствора. Также было установлено, что в среде аПАВ люминесцентные характеристики комплексов неодима и иттербия снижаются как с органическими красителями, так и с  $\beta$ -дикетонами [35, 36].

## Управление физическим состоянием среды

Процессы тушения люминесценции, возникающие вследствие соударения молекул комплексов в растворах можно существенно снизить, используя низкотемпературный эффект, чему посвящено значительное число ис-



следований [53, 54]. В частности, было установлено, что  $I_{\text{люм.}}$  в комплексах иттербия с гетероциклическими диазосоединениями группы пиридилазо-нафтаола и тиазолилазорезорцина, производными оксиантрахинона и некоторыми оксифлавонами возрастает при замораживании растворов в 8–10 раз [35, 55, 56]. Однако этот прием не всегда удобно использовать при решении практических задач. Его основная ценность состоит в возможности изучать тонкие спектроскопические эффекты и проводить сопоставительный анализ люминесцентных данных, полученных при комнатной температуре (295–298 К) и при температуре кипения жидкого азота (77 К).

Более препаративно привлекательными в плане снижения потерь энергии при соударении молекул комплексов представляется введение люминесцирующего соединения в полимерную матрицу или его сорбция на твердый носитель. Необходимо отметить, что данные методы нашли особенно широкое распространение в последнее время, поскольку получающиеся в результате соединения составляют химическую основу т. н. OLED (от англ. *Organic Light-Emitting Diode* — органический светодиод) — приборов, изготовленный из органических соединений (или соответствующих комплексных соединений), которые эффективно излучают свет при пропускании через них электрического тока. В основном технология OLED используется сейчас при создании устройств отображения информации (дисплеев), однако потенциально область ее применения гораздо значительней. Так, в работе [57] изучены спектрально-люминесцентные свойства комплексов иттербия с несимметричными порфиринами и мезо-тетрафенилпорфирином с целью создания новых люминесцентных зондов биомедицинского назначения и полимерных электролюминесцентных устройств для ближней ИК-области спектра. Данное изучение было проведено в растворах органических растворителей, белковых конъюгатах и в полимерных матрицах полипропилена, полиметилметакрилата и поли-N-винилкарбазола. Проанализировано влияние природы полимерной матрицы на фото- и электролюминесцентные свойства порфиринов и иттербий-порфиринов.

В качестве твердых подложек, на которых могут эффективно сорбироваться комплексные соединения лантанидов, чаще всего используют матрицу цеолита [58, 59]. Дело в том, что цеолит представляет собой структуру, для которой характерны низкочастотные вибрационные колебания, и она также обладает способностью распределять ионы  $\text{Ln}^{3+}$  в порах на оптимальном для минимизации безызлучательных потерь энергии расстоянии друг от друга и от молекул внутрисферной воды.

### **Оптимизация структуры лиганда, состава и геометрии координационного центра**

Известно, что фотолюминесценция неорганических соединений лантанидов малоинтенсивна, поскольку собственное поглощение ионов  $\text{Ln}^{3+}$  крайне незначительно [14]. В комплексных же соединениях этих элементов при условии определенного взаиморасположения нижнего триплетного уровня органического лиганда и излучательного уровня  $\text{Ln}^{3+}$  (см. выше) вследствие

внутримолекулярного переноса энергии возбуждения 4f-люминесцентные характеристики становятся существенно более высокими. Соответственно, при реализации такого механизма, чем большей будет поглощательная способность органической части молекулы комплекса, тем большая часть энергии будет передана на излучательный уровень  $\text{Ln}^{3+}$ . Таким образом, задача достижения эффективной 4f-люминесценции может быть решена в случае использования лигандов, содержащих хромофорные группы. В последнее время в этой связи особое внимание уделяется синтезу лигандов, бифункциональных по своей сути — имеющих, с одной стороны, фрагменты, способные к комплексообразованию с ионами  $\text{Ln}^{3+}$ , с другой стороны — содержащих т.н. «фотоантенны», т.е. эффективно светопоглощающие заместители. В качестве последних чаще всего используют ароматические или гетероароматические конденсированные молекулы [2, 12]. Что касается «комплексоактивной» части лиганда, то наиболее перспективными представляются макроциклические лиганды. Являясь по своей природе высокодентатными (с дентатностью 4 и более), они способствуют проявлению ионами  $\text{Ln}^{3+}$  их высоких координационных чисел. Следовательно, в комплексах с такими лигандами для внутрисферных молекул воды или органических растворителей, тушащих 4f-люминесценцию, остается минимальное число координационных мест. Поскольку обширным является массив исследований, в которых оптимизации лигандного окружения  $\text{Ln}^{3+}$  в плане проявления ими высоких люминесцентных характеристик в ИК-области спектра уделено особое внимание, целесообразно упомянуть ключевые публикации на эту тему [60–62] и подробнее остановиться на наших исследованиях.

Первыми макроциклическими лигандами, в комплексах с которыми наблюдалась 4f-люминесценция ионов  $\text{Ln}^{3+}$ , являются порфирины [63]. Тогда же было отмечено, что из всего ряда лантанидов способны ее проявлять только ионы  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$ . Это связано с тем, что у всех порфиринов T-уровни являются низкорасположенными ( $E_T \cong 12500\text{--}14500 \text{ см}^{-1}$  [64]). Таким образом, специфические спектрально-люминесцентные свойства этих соединений естественным образом, как, очевидно, ни в каких иных комплексах, фокусируют внимание именно на ИК-люминесценции ионов  $\text{Ln}^{3+}$ . В работах [65–67] изучены спектрально-люминесцентные свойства моноядерных комплексов иттербия с порфиринами, содержащими в мезо-положениях ароматические и *n*-алкильные заместители. Показано, что высокие 4f-люминесцентные характеристики достигаются за счет того, что порфириновый макроцикл, являясь эффективной «фотоантенной», участвует в координации с ионами  $\text{Ln}^{3+}$ . Наиболее высокие значения времени жизни и квантового выхода 4f-люминесценции (более 10 мкс и  $1 \times 10^{-2}$ , соответственно) получены в комплексах с порфиринами, содержащими во всех четырех мезо-положениях ароматические и гетероароматические заместители. В обзорах [60, 68] нашли отражение практически все наиболее значимые исследования по люминесценции мезо-замещенных иттербий-порфиринов.

С использованием методов QSPR-EMMA и DRAGON была установлена связь величин квантового выхода 4f-люминесценции с параметрами, харак-

теризующими природу *мезо*-заместителей в порфиринах [69]. Получено удовлетворительное совпадение теоретических расчетов и данных эксперимента.

Проанализировано влияние экстра-лигандов на спектрально-люминесцентные свойства лантанид-порфиринов [70]. Показано, что наиболее высокие результаты достигаются при использовании ацетилацетона в качестве экстра-лиганда. Следует, однако, отметить, что в последние годы, кроме обычно используемых для экстра-координации в лантанид-порфиринах ацетилацетона и хлорид-иона (необходимы для компенсации одного положительного заряда) стали использовать более сложные анионы, например, гидридотрис(1-пиразолил)борат [71]. Тем самым авторы этих работ стремятся, прежде всего, повысить устойчивость излучающих комплексов и в большей степени это относится к неодим-порфиринам. Необходимо подчеркнуть, что неодим-порфирины имеют существенно более низкую устойчивость по сравнению с эрбий- и иттербий-порфиринами, и связано это с неоптимальным соотношением между ионным радиусом  $\text{Nd}^{3+}$  (1.04 Å) и величиной полости порфиринового макроцикла (~ 4.10 Å).

Установлено, что в биядерных бис-порфириновых комплексах иттербия величина квантового выхода люминесценции коррелирует с расстоянием Yb-Yb [72]. Отмечено образование полиядерных s-f-комплексов с краун-порфиринами димерного сэндвич-типа и показана зависимость эффективности 4f-люминесценции в этих комплексах от их строения и состава [73, 74].

Для полиядерных Pd(Ni)-Yb(Nd)-содержащих комплексов с функционализированными порфиринами показано, что порфириновый фрагмент является «фотоантенной», аккумулирующей энергию возбуждения на T-уровнях и передающей ее на излучательные уровни ионов лантанидов не только тогда, когда он непосредственно участвует в координации с ионом  $\text{Ln}^{3+}$  [75]. В работе [76] приведен синтез и проанализированы спектрально-люминесцентные характеристики гетероядерных  $\text{Me}^{2+}\text{-Ln}^{3+}$ -комплексов (где  $\text{Me} = \text{Cu}, \text{Zn}$ ) в зависимости от строения порфириновых лигандов и сенсibiliзирующей (или тушащей) 4f-люминесценцию природы d-металла.

Необходимо также отметить, что из всех типов циклических тетрапирролов только в комплексах с порфиринами наблюдали 4f-люминесценцию ионов  $\text{Ln}^{3+}$ . В порфиразаинах же, равно, как и в других соединениях этого большого класса, она до недавнего времени оставалась полностью неизученной. При этом, в подавляющем числе упомянутых исследований в качестве лигандов были использованы симметрично замещенные (*мезо*- или  $\beta$ -) тетрапирролы. Но, прежде всего, комплексы на основе несимметрично замещенных циклических тетрапирролов в силу специфики своего строения находят все большее применение в различных областях биомедицины, техники и новейших технологий. В наших последних работах удалось получить достаточно высокие значения квантового выхода 4f-люминесценции иттербия в комплексах с порфиразаинами [77, 78] и несимметричными порфиринами [79–83].

Были также изучены Ln-комплексы с макроциклическими лигандами различных типов — функционализированными краун-эфирами, криптандами, основаниями Шиффа, тетраазамакроциклическими производными, каликс[n]аренами.

Среди криптатов иттербия наиболее высокие значения интенсивности люминесценции получены в том случае, когда октадентатные лиганды содержали в своем составе бипиридиновые и биизохинолиновых фрагменты [84]. При этом наблюдается зависимость интенсивности люминесценции от числа гетероароматических фрагментов, непосредственно вовлеченных в координацию с ионом  $\text{Ln}^{3+}$ , находящимся внутри макроциклической полости.

Аналогичный вывод был сделан при изучении спектрально-люминесцентных характеристик комплексов неодима с гекса- и октадентатными макроциклическими основаниями Шиффа [85]. Кроме того, в комплексах с этими соединениями удалось создать оптимальное координационное окружение иона-комплексообразователя — во внутренней координационной сфере отсутствуют молекулы воды, снижающие люминесценцию.

Комплексы иттербия и неодима с некоторыми хромофорными краун-эфирами оказались наглядным примером для подтверждения двойственной функции таких лигандов — защитной (за счет их высокой дентатности координационная сфера содержит минимальное количество молекул воды) и сенсibiliзирующей (ароматические фрагменты являются «фотоантеннами») [86, 87]. Тем не менее, в том случае, когда ароматические хромофоры в этих лигандах непосредственно не вовлечены в процесс комплексообразования, уровень 4f-люминесцентных характеристик таких комплексов ниже, чем комплексов с хромофорными криптандами и макроциклическими основаниями Шиффа.

На примере гомобиядерных Yb-Yb и Nd-Nd комплексов с бис-макроциклическими лигандами показано, что эффективность 4f-люминесценции в них выше, чем в комплексах данных элементов с отдельными составными частями лигандов (1,10-фенантролином, бензо-15-краун-5, пиридинсодержащим 12-членным азациклом) по той же причине — двойственности их функции [88]. Один из таких бис-макроциклов (сульфоталеиновая матрица, связанная с двумя тетраазамакроциклами) оказался оптимальным для того, чтобы в комплексе с ним удалось наблюдать люминесценцию ионов  $\text{Er}^{3+}$  с высокими для них значениями времени жизни люминесценции. В процессе изучения спектрально-люминесцентных свойств гомобиядерных комплексов бис-типа было установлено, что при расстояниях между металлоцентрами, превышающими 10–12 Å, взаимодействием  $\text{Ln} \leftrightarrow \text{Ln}$ , снижающим выход 4f-люминесценции, можно пренебречь.

Выводы, сформулированные при изучении вышеназванных комплексов, были подтверждены результатами наших исследования комплексных соединений лантанидов с каликс[n]аренами. Применительно к каликс[4]ареновым комплексам основной вывод сводится к тому, что, во-первых, сам каликсареновый ароматический каркас, непосредственно не принимающий участия в комплексообразовании, способствует проявлению до-

статочны высоких люминесцентных характеристик ионов  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Nd}^{3+}$ , во-вторых, эти характеристики возрастают в комплексах с каликсаренами, содержащими ароматические заместители [89–92]. В гетеробиядерных лантанид-лантанидных комплексах с *para*-трет-бутилкаликс[8]ареном за счет оптимального сочетания диаметра макроциклической полости и ионных радиусов  $\text{Ln}^{3+}$  удалось наблюдать сенсбилизацию ИК-люминесценции в растворах комплексных соединений [93, 94].

Впервые проведено систематическое исследование комплексных соединений лантанидов с водорастворимыми каликс[4]аренами, функционализированными фосфор- и серусодержащими заместителями, проанализированы состав, строение лигандов и комплексов иттербия и неодима во взаимосвязи с их спектрально-люминесцентными свойствами [95].

В целом, отвечая на вопрос, комплексы с каким типом макроциклических лигандов представляются наиболее перспективными в плане проявления в них ИК-люминесценции, следует исходить из вышеназванных факторов, касающихся дентатности, природы донорных атомов, наличия ароматических или гетероароматических фрагментов, положения триплетных уровней.

## Литература

1. Полуэктов Н. С., Кононенко Л. И., Ефрюшина Н. П., Бельтюкова С. В. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов. — К.: Наук. думка, 1989. — 256 с.
2. Bünzli J.-C. G., Choppin G. R. Lanthanide probes in life, chemical and earth sciences. Theory and practice. — Amsterdam: Elsevier, 1989. — 432 p.
3. Hemmilä I. A. Applications of fluorescence in immunoassays. — N.Y.: J. Wiley & Sons, 1991. — 343 p.
4. Tsukube H., Shinoda S., Tamiaki H. Recognition and sensing of chiral biological substrates via lanthanide coordination chemistry // *Coord. Chem. Rev.* — 2002. — Vol. 226. — P. 227–234.
5. Kido J., Okamoto Y. Organo lanthanide metal complexes for electroluminescent materials // *Chem. Rev.* — 2002. — Vol. 102. — P. 2357–2368.
6. Motson G. R., Fleming J. S., Brooker S. Potential applications for the use of lanthanide complexes as luminescent bioabels // *Adv. Inorg. Chem.* — 2004. — Vol. 55. — P. 361–432.
7. Каткова М. А., Витухновский А. Г., Бочкарев М. Н. Координационные соединения редкоземельных металлов с органическими лигандами для электролюминесцентных диодов // *Успехи химии.* — 2005. — Т. 74, № 12. — С. 1193–1215.
8. Ермолаев В. Л., Свешникова Е. Б., Бодунов Е. Н. Индуктивно-резонансный механизм безызлучательных переходов в ионах и молекулах в конденсированной фазе // *Успехи физ. наук.* — 1996. — Т. 166, № 3. — С. 279–302.
9. Hasegawa Y., Wada Y., Yanagida S. Strategies for the design of luminescent lanthanide(III) complexes and their photonic applications // *J. Photochem. Photobiol.: Photochem. Rev.* — 2004. — Vol. 5. — P. 183–202.
10. Ермолаев В. Л., Бодунов Е. Н., Свешникова Е. Б., Шахвердов Т. А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. — Л.: Наука, 1977. — 311 с.
11. Паркер С. Фотолюминесценция растворов. — М.: Мир, 1972. — 616 с.
12. Sabbatini N., Indelli M. T., Gandolfi M. T., Balzani V. Quenching of singlet and triplet excited states of aromatic molecules by europium // *J. Phys. Chem.* — 1982. — Vol. 86, № 18. — P. 3585–3591.

13. Lamture J. B., Hong Zhou Z., Kumar A. S., Wensel T. G. Luminescence properties of terbium(III) complexes with 4-substituted dipicolinic acid analogues // *Inorg. Chem.* — 1995. — Vol. 34, № 4. — P. 864–869.
14. Ельяшевич М. А. Спектры редких земель. — М.: Гостехтеоретиздат, 1953. — 456 с.
15. Petrovas C., Daskas S. M., Lianidou E. S. Determination of tumor necrosis factor  $\alpha$  (TNF $\alpha$ ) in serum by a highly sensitive enzyme amplified lanthanide luminescence immunoassay // *Clin. Biochem.* — 1999. — Vol. 32, № 4. — P. 241–247.
16. Hemmilä I., Mukkala V.-M. Time-resolution in fluorometry technologies, labels, and applications in bioanalytical assays // *Crit. Rev. Clin. Lab. Sci.* — 2001. — Vol. 38, № 6. — P. 441–519.
17. Heller A. Formation of hot OH bonds in the radiationless relaxations of excited rare earth ions in aqueous solutions // *J. Am. Chem. Soc.* — 1966. — Vol. 88, № 9. — P. 2058–2059.
18. Haas Y., Stein G. Pathways of radiative and radiationless transitions in europium(III) solutions: role of solvents and anions // *J. Phys. Chem.* — 1971. — Vol. 75, № 24. — P. 3668–3681.
19. Kropp J. L., Windsor M. W. Enhancement of fluorescence yield of rare-earth ions by heavy water // *J. Chem. Phys.* — 1963. — Vol. 39, № 10. — P. 2769–2770.
20. Gallagher P. K. Fluorescence of europium(III) in D<sub>2</sub>O — H<sub>2</sub>O mixtures // *J. Chem. Phys.* — 1965. — Vol. 43, № 5. — P. 1742–1744.
21. Heller A., Brophy V. Liquid lasers: stimulated emission of Nd<sup>3+</sup> in liquid selenium oxychloride solutions in the  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$  transition // *J. Appl. Phys.* — 1968. — Vol. 39, № 9. — P. 1086–1088.
22. Батяев И. М., Шилов С. М., Канева Е. Н. Изучение спектрально-люминесцентных свойств иона Er<sup>3+</sup> в неорганической апротонной системе GaCl<sub>3</sub>-SOCl<sub>2</sub>-ErCl<sub>3</sub> // *Журн. прикл. спектроскопии.* — 1986. — Т. 45, № 3. — С. 419–424.
23. Dickens R. S., Parker D., De Sousa A. S., Williams G.J.A. Closely diffusing O-H, amide N-H and methylene C-H oscillators quench the excited state of europium complexes in solution // *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* — 1996. — P. 697–698.
24. Schwendemann T. C., May P.S., Berry M.T., Hou Y., Meyers C.Y. Effect of ligand deuteration on the decay of Eu<sup>3+</sup> (<sup>3</sup>D<sub>0</sub>) in tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato)europium(III) // *J. Phys. Chem.* — 1998. — Vol. 102, № 45. — P. 8690–8694.
25. Rieutord A., Vazquez L., Soursac M., Prognon P., Blais J., Bourget P., Mahuzier G. Fluoroquinolones as sensitizers of lanthanide fluorescence: application to the liquid chromatographic determination of ciprofloxacin using terbium // *Anal. Chim. Acta.* — 1994. — Vol. 290. — P. 215–225.
26. Мешкова С. Б., Шапиро Ю. Е., Кузьмин В. Е., Артеменко А. Г., Русакова Н. В., Пыхтеева Е. Г., Большой Д. В. Конформационный анализ комплексов лантана(III) и неодима(III) с перфтор- $\beta$ -дикетонами // *Коорд. химия.* — 1998. — Т. 24, № 9. — С. 714–718.
27. Кузьмин В. Е., Мешкова С. Б., Артеменко А. Г. Анализ связи интенсивности люминесценции  $\beta$ -дикетонатов лантанидов(III) с их структурой в рамках решеточной модели // *Коорд. химия.* — 2000. — Т. 26, № 9. — С. 705–710.
28. Русакова Н. В., Мешкова С. Б., Венчиков В. Я., Пятосин В. Е., Цвирко М. П. О связи квантового выхода и длительности люминесценции  $\beta$ -дикетонатных комплексов неодима со свойствами лигандов // *Журн. прикл. спектроскопии.* — 1992. — Т. 56, № 5–6. — С. 799–802.
29. Мешкова С. Б., Русакова Н. В., Большой Д. В. Влияние сольватирующей способности растворителей на интенсивность люминесценции трехвалентных ионов неодима и иттербия // *Укр. хим. журн.* — 1992. — Т. 58, № 5. — С. 364–369.
30. Мешкова С. Б., Русакова Н. В., Топилова З. М., Лозинский М. О., Кудрявцева Л. С. Корреляция оптических характеристик разнолигандных  $\beta$ -дикетонатных комплексов неодима и европия со свойствами  $\beta$ -дикетонатов // *Коорд. химия.* — 1992. — Т. 18, № 2. — С. 210–217.
31. Мешкова С. Б., Топилова З. М., Лозинский М. О., Большой Д. В. Тушение люминесценции лантанидов в комплексах с  $\beta$ -дикетонами, содержащими различные фторированные радикалы // *Журн. прикл. спектроскопии.* — 1997. — Т. 64, № 2. — С. 217–220.
32. Мешкова С. Б., Топилова З. М. Изменение соотношения интенсивностей полос ионов неодима в спектрах люминесценции его комплексов со фторсодержащими  $\beta$ -дикетонами // *Укр. хим. журн.* — 1998. — Т. 64, № 10. — С. 89–94.

33. Yanagida S., Hasegawa Y., Wada Y. Remarkable luminescence of novel Nd(III) with low-vibrational hexafluoroacetylacetone and DMSO-d<sub>6</sub> molecules // *J. Luminescence*. — 2000. — Vol. 87–89. — P. 995–998.
34. Мешкова С. Б., Топилова З. М., Лозинский М. О., Русакова Н. В., Большой Д. В. Перфторпроизводные ацетилацетона — реагенты для высокочувствительного определения Sm, Eu, Nd и Yb // *Журн. аналит. химии*. — 1997. — Т. 52, № 9. — С. 939–943.
35. Коровин Ю. В. Собственная люминесценция иттербия(III) в комплексах с органическими реагентами и использование ее в анализе // *Дис. ... канд. хим. наук*. — Одесса, 1986. — 145 с.
36. Русакова Н. В. Аналитическое применение 4f-люминесценции неодима в его комплексах с сульфоталейнкомплексонами и β-дикетонами: *Дис. ... канд. хим. наук*. — Одесса, 1989. — 170 с.
37. Яцимирский К. Б., Костромина Н. А., Давиденко Н. К., Крисс Е. Е., Ермоленко В. Е. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов. — К.: Наук. думка, 1966. — 493 с.
38. Герасименко Г. И., Тищенко М. А., Полуэктов Н. С. Взаимодействие β-дикетонатов РЗЭ с производными диантпирилметана и использование его для люминесцентного определения европия // *Укр. хим. журн.* — 1980. — Т. 46, № 1. — С. 93–97.
39. Ermolaev V. L., Grudzev V. P. Novel spectral-kinetic methods for investigation of ligand exchange in labile metal complexes in solutions // *Inorg. Chim. Acta*. — 1984. — Vol. 95, № 4. — P. 179–185.
40. Свешникова Е. Б., Морина В. Ф., Ермолаев В. Л. Механизм переноса энергии от кетонов к атомам редкоземельных элементов. Влияние растворителя и температуры. Внутримолекулярный и диффузионный перенос // *Оптика и спектроскопия*. — 1974. — Т. 36, № 4. — С. 725–732.
41. Bünzli G.-C. G., Mabillaro C., Versin J. R. FT IR fluorometric investigation of rare-earth and metallic ion solvation. Europium perchlorate and nitrate in anhydrous solutions containing dimethyl sulfoxide // *Inorg. Chem*. — 1982. — Vol. 21, № 12. — P. 4214–4218.
42. Бургер К. Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах. — М.: Наука, 1984. — 317 с.
43. Legendziewicz J., Oczko G., Keller B. Intensity analysis of f-f transitions and luminescence spectra studies on lanthanide compounds in solutions // *Bull. Pol. Acad. Sci.: Chem*. 1986. — Vol. 32, № 5–6. — P. 257–265.
44. Tanaka F., Kawasaki Y., Yamashita S. Preferential solvation of the europium(III) ion in water-non-aqueous solvent mixtures // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt.1*. — 1988. — Vol. 84, № 4. — P. 1083–1090.
45. Русакова Н. В., Мешкова С. Б. Селективное люминесцентное определение неодима в комплексах с окрашенными лигандами // *Журн. аналит. химии*. — 1990. — Т. 45, № 10. — С. 1914–1920.
46. Мешкова С. Б., Коровин Ю. В., Полуэктов Н. С., Демешко Д. В. О влиянии о-фенантролина на люминесценцию комплексов иттербия(III) с некоторыми моно- и бисазокрасителями // *Журн. аналит. химии*. — 1987. — Т. 42, № 3. — С. 486–489.
47. Мешкова С. Б. Связь между составом, устойчивостью и спектральными свойствами комплексов 4f-элементов и их применение в люминесцентном анализе: *Дис....докт. хим. наук*. — Одесса, 2001. — 273 с.
48. Darwent J. R., Flint C. D., Sharpe N. W. Intermolecular energy transfer from phenanthrene to europium in aqueous micellar solution // *J. Chem. Soc., Chem. Commun*. — 1988. — P. 747–748.
49. Peter S., Panigrahi B. S., Viswanathan K. S., Mathews C. K. Fluorescence enhancement of dysprosium, europium and terbium using sodium benzoate-trioctylphosphine oxide-triton X-100 // *Anal. Chim. Acta*. — 1992. — Vol. 260. — P. 135–141.
50. Tachiya M. Reaction kinetics in micellar solutions // *Can. J. Phys*. — 1990. — Vol. 68. — P. 979–991.
51. Полуэктов Н. С., Мешкова С. Б., Коровин Ю. В. Люминесценция комплексов иттербия(III) с некоторыми гетероциклическими азосоединениями и поверхностно-активными веществами // *Укр. хим. журн.* — 1987. — Т. 53, № 8. — С. 844–847.
52. Meshkova S. B., Rusakova N. V., Bolshoi D. V. The directed choice of a ligand for the selective luminescent determination of some lanthanides in the presence of others // *Acta Chim. Hung*. — 1992. — Vol. 129, № 3–4. — P. 317–323.

53. Кузнецова В.В. Влияние температуры на спектрально-люминесцентные свойства комплексных соединений редких земель // Докл. АН БССР. — 1961. — Т. 5, № 5. — С. 203–207.
54. Crosby G. A., Whan R. E., Freeman J. J. Spectroscopic studies of rare earth chelates // J. Phys. Chem. — 1962. — Vol. 66, № 12. — P. 2493–2499.
55. Коровин Ю. В., Мешкова С. Б., Полуэктов Н. С. Люминесцентные свойства комплексов иттербия с производными оксиантрахинона // Журн. прикл. спектроскопии. — 1988. — Т. 48, № 1. — С. 58–61.
56. Коровин Ю. В., Мешкова С. Б., Демешко Д. В., Танцюра Г. Ф. Собственная 4f-люминесценция иттербия в комплексах с морином и кверцетином // Изв. ВУЗов. Хим. и хим. технол. — 1988. — Т. 31, № 3. — С. 43–46.
57. Коровин Ю. В., Русакова Н. В., Цевирко М. П. Итербий-порфірини як новий клас люмінесцентних міток та активаторів електролюмінесцентних приладів близького ІЧ діапазону // Сб. матеріалів спільного конкурсу проєктів Держ. фонду фундамент. досліджень і Білоруського респ. Фонду фундамент. досліджень («ДФФД-БРФФД-2005»). — Київ, 2007. — С. 303–311.
58. Kresinski R. A., Platt A. W. G., Seddon J. A. Lanthanide complexes with  $O_2PH_2$ ,  $O_2P(CH_2Cl)_2$  and  $O_2P(CH_2OH)_2$  ligands: a solid-state tubular micelle // Cryst. Eng. Commun. — 2000. — Vol. 33. — P. 1–6.
59. Wang Y., Li H., Gua L., Gan Q., Li Y., Calzaferri G. Thermally stable luminescent lanthanide complexes in zeolite L // Microporous Mesoporous Mater. — 2009. — Vol. 121. — P. 1–6.
60. Korovin Yu., Rusaikova N. Infrared 4f-luminescence of lanthanides in the complexes with macrocyclic ligands // Rev. Inorg. Chem. — 2001. — Vol. 21, № 3–4. — P. 299–329.
61. Коровин Ю. В., Русакова Н. В. Лантанид-порфирины: спектрально-люминесцентные свойства и применение // Успехи химии порфиринов. — 2007. — Т. 5. — С. 250–272.
62. Dos Santos C.M.G., Harte A. J., Quinn S. J., Gunnlaugsson T. Recent developments in the field of supramolecular lanthanide luminescent sensors and self-assemblies // Coord. Chem. Rev. — 2008. — Vol. 252. — P. 2512–2527.
63. Качура Т. Ф., Севченко А. Н., Соловьев К. Н., Цевирко М. П. Внутримолекулярный перенос энергии электронного возбуждения в порфириновых комплексах иттербия // Докл. АН СССР. — 1974. — Т. 217, № 5. — С. 1121–1124.
64. Tsvirko M. P., Stelmakh G. F., Pyatosin V. E., Solovyov K. N., Kachura T. F. Fluorescence from upper  $\pi^*$  electronic states of lanthanide-porphyrin complexes // Chem. Phys. Lett. — 1980. — Vol. 73, № 1. — P. 80–83.
65. Пыхтеев Д. М., Водзинский С. В., Жилина З. И., Русакова Н. В., Коровин Ю. В. Комплексы иттербия с мезо-тетра(3-пиридил)порфирином и его водорастворимым аналогом // Укр. хим. журн. — 1995. — Т. 61, № 12. — С. 131–135.
66. Коровин Ю. В., Русакова Н. В., Жилина З. И., Водзинский С. В., Ишков Ю. В. Люминесценция ионов иттербия и неодима в комплексах с порфиринами, содержащими ароматические заместители // Укр. хим. журн. — 2002. — Т. 68, № 8. — С. 75–78.
67. Русакова Н. В., Семенишин Н. Н., Жилина З. И., Водзинский С. В., Коровин Ю. В. Синтез и люминесцентные свойства мезо-тетра-(n-алкил)-порфиринов иттербия // Укр. хим. журн. — 2008. — Т. 74, № 7. — С. 3–7.
68. Wong W.-K., Zhu X., Wong W.-Y. Synthesis, structure, reactivity and photoluminescence of lanthanide(III) monoporphyrate complexes // Coord. Chem. Rev. — 2007. — Vol. 251. — P. 2386–2399.
69. Коровин Ю. В., Кузьмин В. Е., Русакова Н. В., Жилина З. И., Водзинский С. В., Юданова И. В. Влияние природы мезо-заместителей в порфиринах на излучательную способность ионов иттербия в комплексах с ними // Журн. неорган. химии. — 2003. — Т. 48, № 3. — С. 480–484.
70. Русакова Н. В., Коровин Ю. В., Жилина З. И., Водзинский С. В., Ишков Ю. В. Влияние природы мезо-заместителей и экстра-лигандов на люминесценцию иттербия в комплексах с порфиринами // Журн. прикл. спектроскопии. — 2004. — Т. 71, № 4. — С. 467–471.
71. Foley T. J., Harrison B. S., Knefely A. S., Abboud K. A., Reynolds J. R., Schanze K. S., Boncella J. M. Facile preparation and photophysics of near-infrared luminescent lanthanide(III) monoporphyrate complexes // Inorg. Chem. — 2003. — Vol. 42, № 16. — P. 5023–5032.



72. Korovin Yu. V., Rusakova N. V., Zhilina Z. I., Ishkov Yu. V., Vodzinsky S. V., Dotsenko V. P. Luminescence of ytterbium in binuclear bis(porphyrin) complexes // *Mendeleev Commun.* — 2002. — P. 151–152.
73. Korovin Yu., Zhilina Z., Rusakova N., Kuz'min V., Vodzinsky S., Ishkov Yu. Spectral-luminescent effects in heterometallic complexes of crown-porphyrins // *J. Porphyrins Phthalocyanines.* — 2001. — Vol. 5. — P. 217–220.
74. Русакова Н. В. Влияние природы аниона соли щелочного металла на спектрально-люминесцентные свойства f-s-гетероядерных комплексов на основе краун-порфиринов // *Вісник Одеського національного університету. «Хімія».* — 2009. — Т. 14, № 4. — С. 74–80.
75. Коровин Ю. В., Жилина З. И., Русакова Н. В. Эффект порфириновой фотоантенны в комплексах иттербия и неодима // *Доп. НАН України.* — 2003, № 1. — С. 135–139.
76. Русакова Н. В., Семенюшин Н. Н., Коровин Ю. В. Новый класс моно-, гомо- и гетероядерных комплексов лантанидов с порфиринами, модифицированными аминополикарбонowymi кислотами, как основа полифункциональных спектроскопических зондов // *Доп. НАН України.* — 2009, № 7. — С. 138–143.
77. Русакова Н. В., Кулинич В. П., Журавлев С. А., Шапошников Г. П., Лебедева Т. А., Шабанов Е. В., Коровин Ю. В. Люминесценция комплексов иттербия с октафенилтетраазапорфиринами // *Журн. прикл. спектроскопии.* — 2006. — Т. 73, № 5. — С. 693–696.
78. Журавлев С. А., Коровин Ю. В., Кулинич В. П., Лебедева Т. А., Русакова Н. В., Шапошников Г. П. Спектрально-люминесцентные свойства комплексов лантанидов с тетра(этилендития)порфирином // *Изв. ВУЗов. Хим. и хим. технол.* — 2008. — Т. 51, № 12. — С. 42–44.
79. Русакова Н. В., Журавлев С. А., Жилина З. И., Ишков Ю. В., Кузьмин В. Е., Юданова И. В., Огниченко Л. Н., Коровин Ю. В. Люминесценция иттербия в комплексах с несимметричными порфиринами // *Укр. хим. журн.* — 2006. — Т. 72, № 10. — С. 72–75.
80. Zhuravlyov S., Rusakova N., Korovin Yu. 4f-Luminescence of ytterbium ions in the complexes with asymmetric porphyrins // *J. Alloys Compd.* — 2008. — Vol. 451. — P. 334–337.
81. Semenishyn N. N., Rusakova N. V., Mazepa A. V., Korovin Yu. V. Synthesis of ditopic porphyrins and lanthanide complexes on their basis: luminescent features // *Macroheterocycles.* — 2009. — Vol. 2, № 1. — P. 57–59.
82. Zhuravlyov S. A., Ponomarev G. V., Rusakova N. V., Korovin Yu. V. Synthesis and spectral-luminescence properties of ytterbium complexes with the  $\beta$ -diketonate derivatives of hematorporphyrin // *Macroheterocycles.* — 2009. — Vol. 2, № 1. — P. 60–63.
83. Кузнецова Р. Т., Ермолина Е. Г., Гадиров Р. М., Майер Г. В., Семенюшин Н. Н., Журавлев С. А., Русакова Н. В., Коровин Ю. В. Люминесцентные характеристики комплексов тетрафенилпорфирина и его производных с лютецием // *Оптика и спектроскопия.* — 2009. — Т. 106. — С. 750–755.
84. Коровин Ю. В., Русакова Н. В., Попков Ю. А. Люминесценция иттербия в комплексах с криптанами, содержащими бипиридиновые и биизохинолиновые фрагменты // *Журн. прикл. спектроскопии.* — 2002. — Т. 69, № 1. — С. 79–81.
85. Коровин Ю. В., Лозицкая Р. Н., Русакова Н. В. Инфракрасная люминесценция неодима в комплексах с макроциклическими основаниями Шиффа // *Журн. общей химии.* — 2003. — Т. 73, № 10. — С. 1734–1737.
86. Korovin Yu., Rusakova N. Infrared luminescence of lanthanides in complexes with organic dyes // *J. Fluorescence.* — 2002. — Vol. 12, № 2. — P. 159–161.
87. Коровин Ю. В., Русакова Н. В., Попков Ю. А. Люминесценция лантанидов в комплексах с хромоформными краун-эфирами // *Изв. РАН. Сер. хим.* — 2002, № 12. — С. 2138–2140.
88. Коровин Ю. В., Русакова Н. В., Попков Ю. А., Доценко В. П. Люминесценция иттербия и неодима в комплексах с бис-макроциклическими лигандами // *Журн. прикл. спектроскопии.* — 2002. — Т. 69, № 6. — С. 732–735.
89. Shevchuk S., Rusakova N., Turianskaya A., Korovin Yu., Nazarenko N., Gren A., Shapiro Yu. Novel ytterbium complexes of two calix[4]resorcinarenes // *Anal. Commun.* — 1997. — Vol. 34. — P. 201–203.
90. Shevchuk S. V., Alexeeva E. A., Rusakova N. V., Korovin Yu. V., Bacherikov V. A., Gren A. I. Some new properties of calixarenes: the luminescence of four lanthanide ions in calixarene complexes // *Mendeleev Commun.* — 1998. — P. 112–113.

91. *Shevchuk S., Rusakova N., Turianskaya A., Korovin Yu., Nazarenko N., Gren A.* Infrared luminescence of ytterbium ion in complexes with calix[4]resorcinarenes // *J. Fluorescence.* — 1998. — Vol. 8, № 3. — P. 225–228.
92. *Shevchuk S., Rusakova N., Turianskaya A., Korovin Yu., Nazarenko N., Gren A.* Luminescence of neodymium ion in complexes with calix[4]resorcinarenes // *Asian J. Spectrosc.* — 1999. — Vol. 3, № 4. — P. 155–160.
93. *Коровин Ю.В.* Люминесценция лантанидов в комплексах с каликс[4]аренами // *Укр. хим. журн.* — 2000. — Т. 66, № 5–6. — С. 101–105.
94. *Коровин Ю. В., Шевчук С. В., Бачеригов В. А., Русакова Н. В., Алексеева Е. А., Грень А. И.* Сенсбилизация инфракрасной люминесценции ионов неодима и иттербия в биядерных комплексах с *n*-трет-бутилкаликс[8]ареном // *Журн. неорган. химии.* — 2000. — Т. 45, № 9. — С. 1513–1517.
95. *Кость С. С., Русакова Н. В., Мустафина А. Р., Коровин Ю. В.* Спектрально-люминесцентные свойства комплексов неодима и иттербия с псульфонатотиакаликс[4]ареном // *Укр. хим. журн.* — 2009. — Т. 75, № 2. — С. 65–69.

### **Н. В. Русакова**

Фізико-хімічний інститут імені О. В. Богатського НАН України,  
Відділ хімії лантанідів,  
Людстдорфська дорога, 86, Одеса, 65080, Україна

### **РОЗВИТОК ПІДХОДІВ ДО ПРОБЛЕМИ ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ ЛАНТАНІДІВ У КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУКАХ З ОРГАНІЧНИМИ ЛІГАНДАМИ**

#### **Резюме**

Розглянуті та узагальнені результати систематичних досліджень, що запроваджуються у Фізико-хімічному інституті ім. О. В. Богатського НАН України, які відносяться до розробки методів підвищення ефективності 4f-люмінесценції у близькій ІЧ-області спектру лантанідів в їх комплексних сполуках з органічними лігандами різних типів.

**Ключові слова:** лантаніди, органічні ліганди, комплексні сполуки, люмінесценція.

### **N. V. Rusakova**

A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, Department of Chemistry of Lanthanides,  
Lustdorfskaya doroga, 86, Odessa, 65080, Ukraine

### **DEVELOPMENT OF APPROACHES TO PROBLEM OF INCREASE OF LUMINESCENCE EFFICIENCY OF LANTHANIDES IN COMPLEX COMPOUNDS WITH ORGANIC LIGANDS**

#### **Summary**

The results of systematic researches have been carried out on the A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of the NAS of Ukraine are considered and generalized. These researches behave to development of methods of increase of 4f-luminescence efficiency in the near IR-spectral region of lanthanides in their complex compounds with organic ligands of different types.

**Key words:** lanthanides, organic ligands, complex compounds, luminescence.