

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Купряков Аркадий Сергеевич

Фотофизические процессы в комплексах лантанидов в растворе и твердом состоянии

Научная специальность 1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:

д.х.н. Мерещенко Андрей Сергеевич

Санкт-Петербург

2023

2
ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|----|
| ВВЕДЕНИЕ..... | 4 |
| ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР..... | 9 |
| 1.1 Спектроскопия и фотофизика производных 1,8-нафталимида..... | 10 |
| 1.1.1. Поглощение, люминесценция и Т-Т поглощение 1,8-нафталимид..... | 10 |
| 1.1.2. Эксимерное состояние двух 1,8-нафталимидов..... | 13 |
| 1.1.3. Агрегация 1,8-нафталимидов в растворе..... | 17 |
| 1.1.4. Взаимодействие двух 1,8-нафталимидов в металл-органических каркасных структурах..... | 19 |
| 1.2. Фотофизические свойства производных 1,10-фенантролина..... | 21 |
| 1.2.1. Люминесценция производных 1,10-фенантролина в кислых средах..... | 21 |
| 1.2.2. Образование анион-радикала 1,10-фенантролина..... | 26 |
| 1.3. Люминесценция комплексов лантанидов с органическими лигандами..... | 27 |
| 1.3.1. Люминесценция ионов лантанидов..... | 28 |
| 1.3.2. Фотофизические процессы в комплексах лантанидов с S-донорными лигандами..... | 32 |
| 1.3.3. Фотоиндуцированные окислительно-восстановительные процессы в комплексах лантанидов..... | 38 |
| 1.3.4. Металл-органические каркасные структуры на основе терефталатов лантанидов..... | 43 |
| Заключение..... | 44 |
| ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ..... | 46 |
| 2.1. Приборы и материалы..... | 46 |
| 2.2. Программное обеспечение..... | 47 |
| 2.3. Приготовление растворов и регистрация спектров..... | 48 |
| 2.4. Расчет квантового выхода и коэффициентов экстинкции 1,10-фенантролина в триплетном состоянии..... | 49 |
| 2.5. Вычисление константы агрегации..... | 52 |
| ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ..... | 54 |
| 3.1. Фотопроцессы в NP, NP-Eu и NP-Gd..... | 54 |
| 3.1.1. Спектры поглощения и люминесценции NP, NP-Eu и NP-Gd..... | 55 |

| | |
|--|-----|
| 3.1.2. Спектры и кинетики триплет-триплетного поглощения и кинетики $f-f$ люминесценции..... | 59 |
| 3.2. Люминесценция комплексов европия и гадолиния, содержащих 1,1-дитиолаты и 1,10-фенантролин..... | 62 |
| 3.2.1. Поглощение и люминесценция комплексов..... | 63 |
| 3.2.2. Наносекундный лазерный флеш-фотолиз комплексов..... | 65 |
| 3.2.3. Наносекундный лазерный флеш-фотолиз Phen в растворе с 1,1-дитиолатами..... | 66 |
| 3.2.4. Объяснение отсутствия люминесценции..... | 71 |
| 3.3. Люминесценция комплексов $\text{Ln}(\text{PhenM})_2(\text{NO}_3)_3$ ($\text{Ln} = \text{Eu, Tb и Gd}$) в твердом состоянии и ацетонитриле. Специфический гидролиз этих комплексов в ацетонитриле..... | 72 |
| 3.4. Люминесценция металл-органических каркасных структур на основе гетерометаллических комплексов терефталатов европия–лютеция..... | 76 |
| ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ..... | 81 |
| СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ..... | 82 |
| СПИСОК ЛИГАНДОВ, ИСПОЛЬЗОВАННЫХ В РАБОТЕ..... | 83 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ..... | 84 |
| БЛАГОДАРНОСТИ..... | 100 |

Актуальность темы

Комплексы лантанидов с органическими лигандами активно исследуются благодаря их $f-f$ люминесценции, возбуждение которой происходит вследствие процесса переноса энергии с возбужденного лиганда на ион лантанида («эффект антенны»). Эффективность этого процесса может быть достаточно высокой, и это делает перспективным применение наиболее ярко люминесцирующих комплексов в различных областях науки и техники. В настоящее время комплексы лантанидов активно используются для биоаналитического анализа, имиджинга клеток и тканей живых организмов, а также в методах аналитической химии [4, 10, 120]. Большое количество публикаций посвящено использованию этих комплексов в OLED-устройствах (*organic light emitting diodes*) в роли электронно-люминесцирующих компонентов [10, 84, 85, 156, 163, 168]. Особый интерес привлекают комплексы с $f-f$ люминесценцией в ИК области, например, комплексы иттербия, так как ближнее ИК излучение, мало рассеиваясь и незначительно затухая, способно проникать вглубь биологических объектов [73, 126]. Кроме того, на основе комплексов лантанидов могут быть синтезированы металл-органические структуры с уникальными, применимыми на практике свойствами, например, с термочувствительной люминесценцией [158].

Каждый тип комплексов лантанидов обладает своими уникальными характеристиками, задаваемыми лигандами: расположение возбужденных уровней энергии, пространственное строение, взаимодействие лигандов между собой и др. Меняя лиганд, можно контролировать цвет и квантовый выход люминесценции. В литературе имеется много содержательных и обширных обзоров, посвященных свойствам комплексов лантанидов, среди которых наиболее полными являются обзоры J.-C.G. Bünzli и его коллег [35-38, 61]. В основном в этих обзорах уделяется внимание комплексам с N- и O-донорными органическими лигандами, но в них практически отсутствует подробный анализ комплексов с S-донорными лигандами.

Возможности современной синтетической химии позволяют получить различные модифицированные органические молекулы (в нашей работе – производные 1,8-нафтамида и 1,10-фenantролина) с заранее заданными фотохимическими и фотофизическими свойствами для последующего синтеза комплексов лантанидов. Сбор, анализ и систематизация знаний об их люминесцентных свойствах необходим для направленного синтеза новых комплексов с требуемыми свойствами. Актуальность данной

работы заключается в исследовании фотоиндуцированных процессов в новых комплексах лантанидов и металл-органических структурах на их основе, которые могут влиять на эффективность «эффекта антенны», в растворе и в твердом состоянии для будущего поиска комплексов с необходимыми характеристиками.

Степень разработанности темы

В литературе имеется достаточно много публикаций, посвященных синтезу, строению и различным свойствам комплексов лантанидов. С каждым годом растет количество новых синтезированных комплексов. Для описания люминесцентных свойств химики имеют хорошо исследованный механизм «эффекта антенны». Однако, из-за специфических свойств самих лигандов в комплексах могут протекать побочные процессы, влияющие на $f-f$ люминесценцию. Для того, чтобы определить, что из себя представляют эти процессы, стационарных методов бывает недостаточно и требуется использовать время-разрешенные методы.

Цель работы

Исследование механизма фотофизических превращений в комплексах лантанидов и металл-органических структурах на основе комплексов лантанидов.

Задачи работы

Исследование фотофизических свойств комплексов лантанидов в растворе и/или в твердом состоянии:

- 1) NP-Ln, где Ln = Eu, Gd (комpleксы $C_{28}H_{32}N_5O_8Eu \cdot 1.25CF_3CO_2H \cdot 2.75H_2O$ и $C_{28}H_{32}N_5O_8Gd \cdot 2CF_3CO_2H \cdot 5.5H_2O$);
- 2) LnPhen(L)₃, где Ln = Eu и Gd, L – S-донорный лиганд: пирролидиндитиокарбамат ($C_4H_8NCS_2^-$) или диизобутилдитиофосфинат ($i\text{-Bu}_2PS_2^-$);
- 3) Ln(PhenM)₂(NO₃)₃, где Ln = Eu, Gd и Tb;
- 4) металл-органические каркасные структуры на основе гетерометаллических комплексов терефталатов европия–лютеция ($(Eu_xLu_{1-x})_2bdc_3 \cdot nH_2O$, где x = 0–1).

Научная новизна

Свободный лиганд NP и комплексы NP-Ln агрегируют в растворе при увеличении концентрации благодаря входящим в их состав фрагментам 1,8-нафталимида.

Предложен новый механизм исчезновения люминесценции Eu³⁺ в комплексах EuPhen(L)₃, где L – 1,1-дитиолат, который связан с межлигандным переносом электрона с 1,1-дитиолата на возбужденный 1,10-фенантролин.

Диссоциация комплексов Ln(PhenM)₂(NO₃)₃ в ацетонитриле при низких концентрациях сопровождается специфическим гидролизом с образованием протонированной формы PhenM.

Показано, что металл-органические каркасные структуры на основе гетерометаллических комплексов терефталатов европия–лютеция в зависимости от концентрации иона Eu^{3+} могут состоять из одной кристаллической фазы – $(\text{Eu}_x\text{Lu}_{1-x})_2\text{bdc}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, или из двух – $(\text{Eu}_x\text{Lu}_{1-x})_2\text{bdc}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{Eu}_x\text{Lu}_{1-x})_2\text{bdc}_3$.

Практическая значимость

Новые фотофизические процессы, выявленные в различных классах комплексов лантанидов в растворе и/или твердом состоянии, могут быть использованы химиками-синтетиками для целенаправленного получения новых люминесцентных комплексов и предсказания их возможных фотофизических свойств.

Методология и методы диссертационного исследования

В настоящей работе основными методами исследования фотофизических и photoхимических свойств комплексов являются оптическая спектроскопия (электронного поглощения), люминесцентная спектроскопия и метод регистрации промежуточного поглощения (наносекундный лазерный флеш-фотолиз).

На защиту выносятся:

- результаты по люминесценции, промежуточной спектроскопии и концентрационной агрегации NP и комплексов NP-Eu и NP-Gd в растворе;
- новый механизм тушения люминесценции в комплексах $\text{EuPhen}(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3$ и $\text{EuPhen}(\text{i-Bu}_2\text{PS}_2)_3$;
- механизм гидролиза комплексов $\text{Ln}(\text{PhenM})_2(\text{NO}_3)_3$ в ацетонитриле, сопровождающего диссоциацию комплексов;
- корреляция между люминесцентными свойствами и составом металл-органических каркасных структур на основе гетерометаллических комплексов терефталатов европия–лютеция $(\text{Eu}_x\text{Lu}_{1-x})_2\text{bdc}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с содержанием Eu^{3+} от 0 до 100 ат. %.

Степень достоверности и апробация работы

Основные результаты работы докладывались на **10 конференциях**:

51 Международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технический прогресс», 12–18 апреля 2013, Новосибирск.

8 Всероссийская конференция «Менделеев–2014», 1–4 апреля 2014, Санкт-Петербург.

52 Международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технический прогресс», 11–18 апреля 2014, Новосибирск.

XXVI Международная Чугаевская конференция по координационной химии, 6–10 октября 2014, Казань.

Двадцать первая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных (ВНКСФ-21), 26 марта – 2 апреля 2015, Омск.

III Всероссийская конференция «Успехи химической физики», 3–7 июля 2016, Черноголовка.

«III Российской день редких земель», 20–21 февраля 2017, Новосибирск.

IV Школа-конференция молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM–2017, 21–26 мая 2017, Новосибирск.

IX International Voevodsky Conference, June 25–30, 2017, Novosibirsk.

XXVIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии, 3–8 октября 2021, Туапсе.

Личный вклад соискателя

Все представленные в диссертации спектральные и кинетические данные получены при непосредственном участии автора. Их анализ и обработка были выполнены совместно с соавторами публикаций. Самостоятельно выполнен поиск литературы для составления литературного обзора и для сравнения приведенных в них данных с результатами, полученными в ходе экспериментальной работы. Автор участвовал в разработке плана исследований, формулировке цели, задач и выводов, а также в подготовке публикаций по теме диссертационной работы.

Публикации

По теме диссертации опубликованы 6 статей в журналах, рекомендованных ВАК, и тезисы докладов 10 конференций. Научные публикации достаточно точно отражают содержание диссертации [3, 94, 95, 113, 124, 125].

1. Plyusnin V.F, Kupryakov A.S., Grivin V.P., Shelton A.H., Sazanovich I.V., Weinstein J.A., Ward M.D. Photophysics of macrocycle-appended 1,8-naphthalimide and its Eu(III) and Gd(III) complexes. Process of energy transfer to the Eu(III) center // Photochem. Photobiol. Sci. – 2013. – V. 12. – N. 9. – P. 1666-1679.
2. Kupryakov A.S., Plyusnin V.F., Grivin V.P., Bryleva J.A., Larionov S.V. Interligand electron transfer as a reason of very weak red luminescence of Eu((i-Bu)₂PS₂)₃Phen and Eu(C₄H₈NCS₂)₃Phen complexes // Journal of Luminescence. – 2016. – V. 176. – P. 130-135.
3. Брылева Ю.А., Плюснин В.Ф., Глинская Л.А., Купряков А.С., Корольков И.В., Пирязев Д.А., Ларионов С.В. Синтез, строение и фосфоресценция комплексов (A)[GdL₄] и (A)[Gd(Phen)L₃] (L = изо-Bu₂PS₂⁻, C₄H₈NCS₂; A = NH₄⁺, Et₄N⁺) // Коорд. химия. – 2017. – Т. 43. – № 3. – С. 138-146.
4. Larionov S.V., Bryleva J.A., Glinskaya L.A., Plyusnin V.F., Kupryakov A.S., Agafontsev A.M., Tkachev A.V., Bogomyakov A.S., Piryazev D.A., Korolkov I.V. Ln(III) complexes (Ln = Eu, Gd, Tb, Dy) with a chiral ligand containing 1,10-phenanthroline and (–)-menthol fragments:

synthesis, structure, magnetic properties and photoluminescence // Dalton Trans. – 2017. – V. 46. – I. 34. – P. 11440-11450.

5. Plyusnin V.F., Mikheylis A.V., Kupryakov A.S., Shubin A.A., Grivin V.P., Bryleva J.A., Larionov S.V. Photophysical processes for phenanthroline-menthol ligand and its Eu(III) and Tb(III) complexes in solution // Journal of Luminescence. – 2019. – V. 214. – P. 116548.

6. Nosov V.G., Kupryakov A.S., Kolesnikov I.E., Vidyakin A.A., Tumkin I.I., Kolesnik S.S., Ryazantsev M.N., Bogachev N.A., Skripkin M.Yu., Mereshchenko A.S. Heterometallic europium(III)-lutetium(III) terephthalates as bright luminescent antenna MOFs // Molecules. – 2022. – V. 27. – N. 18. – P. 5763.

Структура и объем работы

Диссертация изложена на 100 страницах, содержит 46 рисунков и 5 таблиц. Работа состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), экспериментальной части (гл. 2), результатов и их обсуждения (гл. 3), выводов, списка сокращений, списка лигандов, использованных в работе, и списка цитируемой литературы (171 наименований).

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В первой части данного обзора рассмотрены фотофизические свойства производных органических молекул – 1,8-нафтамида и 1,10-фенантролина в растворе. Они имеют высокие коэффициенты экстинкции в ближней УФ области спектра, поэтому эти достаточно доступные вещества активно используются в роли «антенн» в комплексах трехзарядных ионов лантанидов для возбуждения их люминесценции. Знание фотофизических свойств простых хромофоров в свободном состоянии и в составе комплексов лантанидов позволяет *a priori* предсказать, какие процессы могут протекать в более сложных производных хромофоров и в их комплексах.

Фотофизические процессы, протекающие в возбужденных органических молекулах, можно наглядно представить в виде диаграммы Яблонского на Рис. 1.1 [1]. Она включает в себя поглощение кванта света, флуоресценцию, различные безызлучательные переходы, интеркомбинационную конверсию и фосфоресценцию. В дополнении, на данной диаграмме приведен процесс поглощения света молекулой в триплетном состоянии (T_1 -состоянии) – Т-Т поглощение, который лежит в основе наблюдения исчезновения возбужденных органических молекул в методе наносекундного флеш-фотолиза.

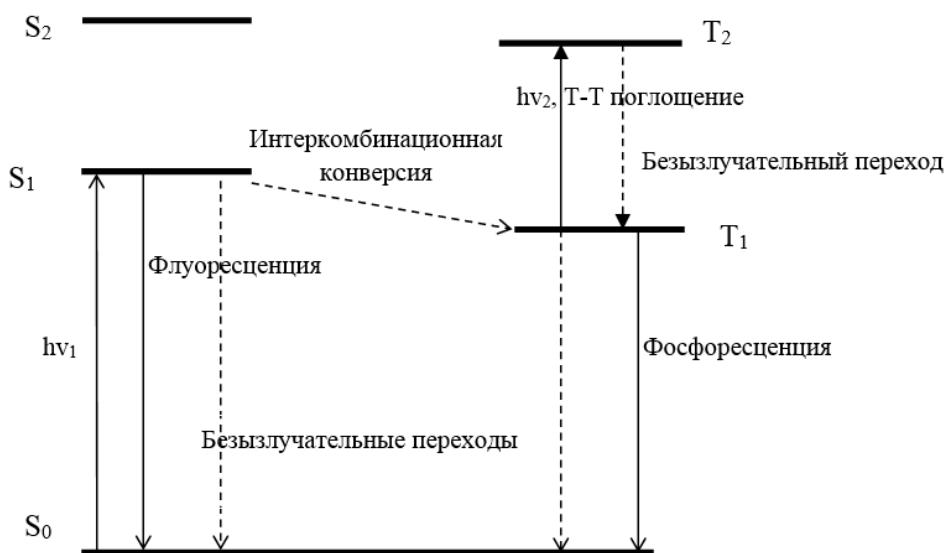


Рис. 1.1. Диаграмма Яблонского, дополненная Т-Т поглощением.

Литературный обзор включает данные, связанные с фотофизическими свойствами органических молекул: оптические спектры, спектры люминесценции, спектры Т-Т поглощения, а также квантовые выходы и времена жизни люминесценции и возбужденных состояний.

Вторая часть литературного обзора посвящена фотофизическими свойствам комплексов лантанидов и металл-органических каркасных структур на основе гетерометаллических комплексов терефталатов лантанидов. В литературе имеются обширные обзоры, посвященные люминесцентным свойствам комплексов лантанидов, например, Bünzli и его коллег [35-38, 61], но в них приведено мало информации о фотоиндуцированных окислительно-восстановительных процессах комплексов лантанидов. Поэтому в данном обзоре этим процессам уделено особое внимание.

1.1. Спектроскопия и фотофизика производных 1,8-нафталимида

В этой главе приведены спектры поглощения, люминесценции и Т-Т поглощения производных 1,8-нафталимидов. Кроме того, здесь даны квантовые выходы их некоторых возбужденных состояний в растворах.

1.1.1. Поглощение, люминесценция и Т-Т поглощениe 1,8-нафталимида

Структурная формула 1,8-нафталимида приведена во вставке на Рис. 1.2. Оптические спектры производных 1,8-нафталимида имеют интенсивные полосы $\pi-\pi^*$ поглощения в ближней УФ области с максимумами в диапазоне 350–450 нм, которые могут смещаться в зависимости от природы заместителя и полярности растворителя [12, 29, 77, 116-120]. Например, на Рис. 1.2 приведен спектр поглощения N-метил-1,8-нафталимида в CH_3CN , который имеет полосы с максимумами на 332 ($\varepsilon = 12500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) и 345 ($\varepsilon = 11600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) нм [120].

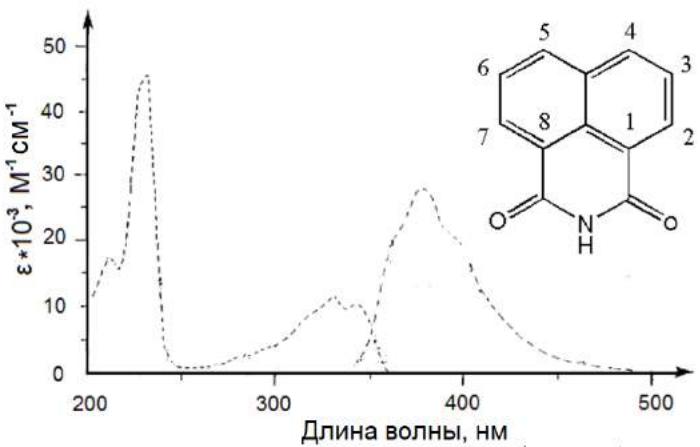


Рис. 1.2. Спектр поглощения (слева) и люминесценции (справа) N-метил-1,8-нафталимида в CH_3CN [29]. Вставка: структурная формула 1,8-нафталимида с общепринятой нумерацией положений.

Спектры люминесценции различных производных 1,8-нафталимида имеют полосы с максимумами в диапазоне от 360 до 540 нм [12, 29, 77]. Квантовый выход люминесценции простых производных 1,8-нафталимида обычно не очень высок и приблизительно равен 0.03 [12, 29]. Для сравнения, 1,2-нафталимид и 2,3-нафталимид имеют большие квантовые выходы люминесценции (0.76 и 0.24, соответственно) [29]. Такое различие объясняется более быстрой интеркомбинационной конверсией в 1,8-нафталимиде. Эффективность интеркомбинационных переходов для различных нафталимидов зависит от разницы энергий между ${}^1\pi\pi^*$ и ${}^3\pi\pi^*$ -состояниями. Для 1,8-нафталимида ${}^3\pi\pi^*$ -состояние находится чуть выше, чем ${}^1\pi\pi^*$ -состояние, и разница энергий между ними очень мала по сравнению с 1,2- и 2,3-нафталимидами. Такое расположение уровней приводит к более эффективному смешиванию этих возбужденных состояний и, следовательно, к более эффективному переходу молекулы 1,8-нафталимида из ${}^1\pi\pi^*$ -состояния в нижележащее ${}^3\pi\pi^*$ -состояние [29].

Время жизни флуоресценции 1,8-нафталимида и его квантовый выход возрастают при увеличении полярности растворителя и смене аprotонного растворителя на протонный [29]. Например, для N-метил-1,8-нафталимида времена жизни флуоресценции и квантовые выходы (в скобках) равны: 0.145 нс (0.027) в CH_3CN , 0.115 нс (0.013) в бензоле, 0.140 нс (0.031) в CH_2Cl_2 , 0.475 нс (0.071) в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 2.1 нс (0.023) в $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$, < 0.060 нс (0.003) в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$, < 0.060 нс (0.001) в гексане. При этом максимум полосы люминесценции N-метил-1,8-нафталимида смещается незначительно, например: $\lambda_{\max} = 376$ нм в CH_3CN и $\lambda_{\max} = 364$ нм в гексане.

Сложные заместители в производных 1,8-нафталимида могут значительно менять фотофизические свойства 1,8-нафталимида, например, улучшать люминесцентные

характеристики [116-118]. Также они могут участвовать в процессе внутримолекулярного переноса электрона [42, 108, 130, 144] и образовывать с 1,8-нафталимидом эксиплексные комплексы [42].

В [144] при присоединении к 1,8-нафталимиду в N-положение через пропильный мостик N,N-диметиламинной группы (синтез N-3-диметиламинопропил-1,8-нафталимида) наблюдали значительное уменьшение квантового выхода люминесценции по сравнению с N-метил-1,8-нафталимидом. Причиной этого является внутримолекулярный перенос электрона с атома азота NH₂ группы на возбужденный 1,8-нафталимид с последующим обратным переносом электрона. Обычно протекание такого переноса электрона можно предотвратить, добавив в раствор соль металла, катионы которого хорошо координируются к NH₂ группе, или прилив кислоту. Поэтому, чтобы явно показать, что люминесценция 1,8-нафталимида тушится именно из-за переноса электрона с NH₂ группы, авторы добавили в растворы ионы Cu²⁺, Ni²⁺, Eu³⁺ и H⁺ (1:1) и наблюдали появление люминесценции 1,8-нафталимида.

Спектр Т-Т поглощения 1,8-нафталимида приведен в ряде статей (Рис. 1.3) [29, 41, 137, 144]. В [41] и [139], используя метод актинометрии по бензофенону и предполагая полную интеркомбинационную конверсию 1,8-нафталимида, получили разные коэффициенты экстинкции 1,8-нафталимида в T₁-состоянии в CH₃CN: 5100 M⁻¹cm⁻¹ и 10300 M⁻¹cm⁻¹ на $\lambda = 470$ нм, соответственно. На Рис. 1.3 представлен спектр Т-Т поглощения N-метил-1,8-нафталимида в CH₃CN из [29] с коэффициентами экстинкции, численно равными коэффициентам экстинкции из [139].

Согласно спектрам фосфоресценции, энергия T₁-состояния 1,8-нафталимида равна 52.8 ккал/моль (18500 см⁻¹) [107, 139].

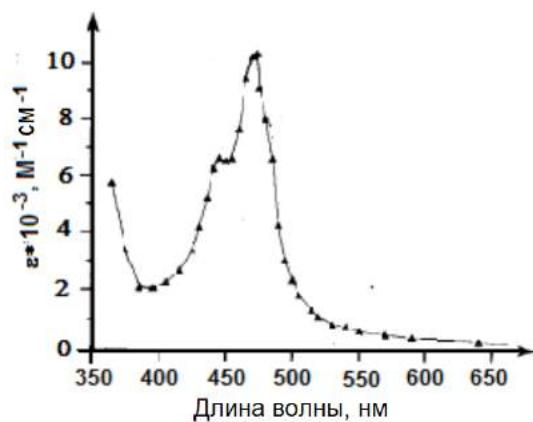


Рис. 1.3. Спектр Т-Т поглощения N-метил-1,8-нафталимида в CH₃CN ($\lambda_{\text{возб}} = 308$ нм) [29].

В уже упоминавшейся статье [144] при проведении титрования раствора N-3-диметиламинопропил-1,8-нафталимида ионами Eu³⁺ в CH₃CN наблюдалось не только

увеличение QY флуоресценции 1,8-нафталимида, но и появление его Т-Т поглощения, которое отсутствовало в начальном растворе.

1.1.2. Эксимерное состояние двух 1,8-нафталимидов

Органические молекулы способны к агрегации в растворе. Это может привести к понижению квантовых выходов люминесценции веществ [70] или, наоборот, к их повышению (AIE, aggregation induced emission) [16, 70, 103]. Одной из причин агрегации органических молекул является их слабая растворимость в очень полярных или неполярных растворителях, в зависимости от полярности самих молекул. Агрегация, с другой стороны, характерна для молекул с ароматической цепью связей, так как она вызвана их π - π взаимодействием [72].

Итак, агрегация молекул может приводить к увеличению QY люминесценции растворенного вещества. Это связано, с одной стороны, с уменьшением значений безызлучательных констант скоростей исчезновения возбужденных состояний из-за ограничения колебательных и вращательных движений молекул, с другой – с образованием более ярко люминесцирующего эксимера (*анг. eximer (сокр. от excited dimer)*). Эксимер – это димер, существующий только в возбужденном состоянии и образующийся из возбужденной и невозбужденной молекул одного вещества [127]. Образование эксимера экспериментально можно проследить по смещению максимума полосы в спектре люминесценции в более длинноволновую область по сравнению с максимумом полосы мономера.

Кроме того, фрагменты 1,8-нафталимида могут образовывать эксимеры в различных диадных молекулах – 1,8-нафталимид-линкер-1,8-нафталимид (NP-линкер-NP) [164], или в органических полимерах, например, в полиамидоамине, сопряженном с 1,8-нафталимидом [149]. Вероятность образования эксимеров в диадах обычно увеличивается при увеличении способности линкера сгибаться или, в специальных случаях, при изменении его конформации, что приводит к сближению возбужденного и невозбужденного фрагментов 1,8-нафталимида.

В [164] получили соединение, состоящее из двух фрагментов N-бутил-4-ацетамило-1,8-нафталимида, присоединенных к атомам азота пiperазина (NP-пиперазин-NP) (Рис. 1.4(слева)) и исследовали его способность выступать в роли флуоресцентной пробы на ионы Cu^{2+} .

Спектры люминесценции растворов NP-пиперазин-NP на Рис. 1.4(справа) содержат две полосы: первую – с максимумом на приблизительно 450 нм и вторую – с максимумом на приблизительно 544 нм. Полоса люминесценции с максимумом на 450 нм принадлежит фрагменту 1,8-нафталимида, а полоса на 544 нм – эксимеру из двух фрагментов 1,8-нафталимида. Как видно из спектров, при увеличении полярности растворителя отношение интенсивностей первой полосы ко второй ($I(450 \text{ нм})/I(544 \text{ нм})$) уменьшается: в дихлорметане ($\epsilon = 8.9$) имеется только одна полоса с максимумом на 450 нм, в CH_3CN ($\epsilon = 37.5$) – две почти равные по интенсивности полосы с максимумами на 450 и 544 нм. Дело в том, что при увеличении полярности растворителя молекула пиперазина может переходить из конформации «кресло» в конформацию «ванна», что приводит к сближению двух фрагментов 1,8-нафталимида. Это, в свою очередь, увеличивает вероятность образования внутримолекулярного эксимера 1,8-нафталимида при электронном возбуждении одного из фрагментов. На то, что полоса с максимумом на 544 нм принадлежит эксимеру двух 1,8-нафталимидов, указывают аналогичные формы полос в спектрах возбуждения люминесценции на 450 и 544 нм на Рис. 1.4(справа). Совпадение этих полос явно показывает, что эксимер образуется после перехода одного из 1,8-нафталимидов в возбужденное состояние.

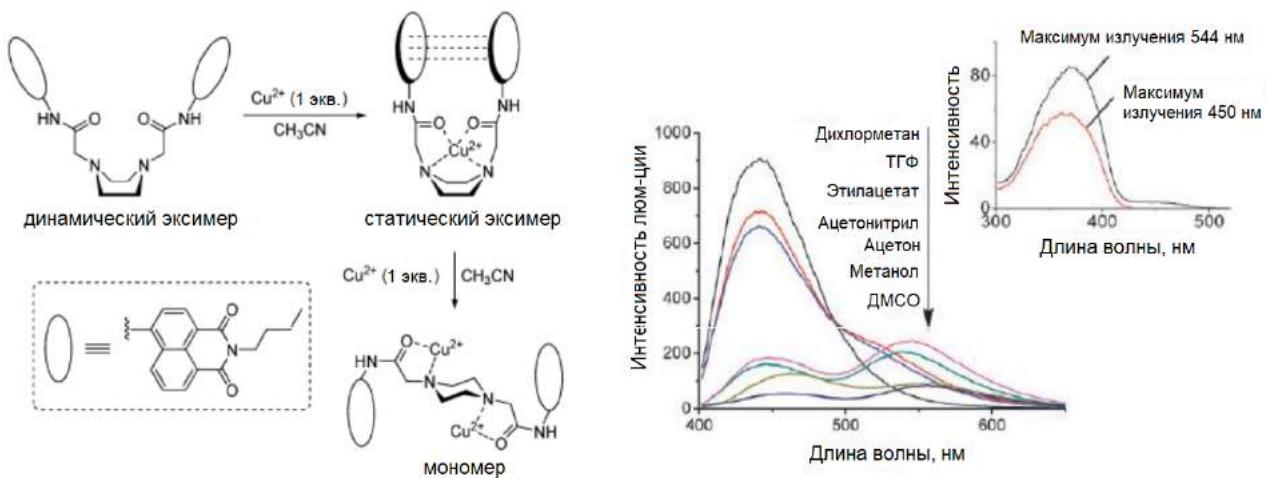


Рис. 1.4. Слева: образование комплексов Cu^{2+} с NP-пиперазин-NP 1:1 и 1:2. Справа: спектры люминесценции растворов NP-пиперазин-NP ($C = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$) в растворителях разной полярности ($\lambda_{\text{возб}} = 370 \text{ нм}$). Вставка: спектры возбуждения люминесценции на 450 и 544 нм в CH_3CN [164].

При титровании NP-пиперазин-NP солью Cu^{2+} в CH_3CN , происходит последовательное образование комплексов 1:1 и 1:2 по уравнениям реакции на Рис. 1.4. Величина $I(450\text{нм})/I(544\text{нм})$ практически не меняется вплоть до соотношения концентрации 1:1 (Рис. 1.5 (слева)): спектр люминесценции свободного NP-пиперазин-NP идентичен спектру люминесценции комплекса NP-пиперазин-NP: $\text{Cu}^{2+} = 1:1$. Это связано с

тем, что в CH_3CN пиперазин находится в конформации «ванна» и 1,8-нафталимиды расположены близко друг к другу. Добавление Cu^{2+} не меняет конформацию пиперазина и лишь приводит к более жесткому закреплению 1,8-нафталимидов напротив друг друга. При этом в спектрах поглощения полоса с максимумом на 375 нм расширяется.

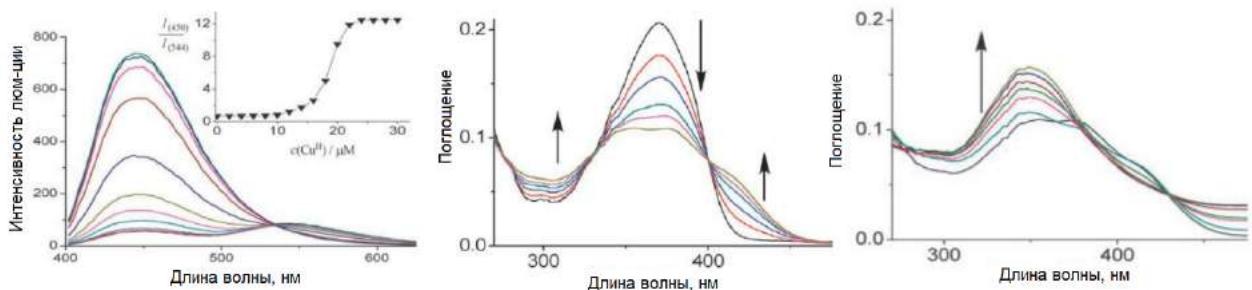


Рис. 1.5. Слева: спектры люминесценции NP-пиперазин-NP ($C = 1 \times 10^{-5}$ М) в CH_3CN при титровании ионами Cu^{2+} . $\text{pH} = 7.4$, $\lambda_{\text{возб}} = 370$ нм. Вставка: график зависимости $I(450)/I(544)$ от концентрации Cu^{2+} . Справа: спектры поглощения раствора NP-пиперазин-NP ($C = 1 \times 10^{-5}$ М) при титровании ионами Cu^{2+} в CH_3CN . Спектры поглощения слева: $C(\text{Cu}^{2+}) = 0-1 \times 10^{-5}$ М; спектры поглощения справа: $C(\text{Cu}^{2+}) = 1 \times 10^{-5}-2 \times 10^{-5}$ М [164].

При дальнейшем добавлении Cu^{2+} (отношение NP-пиперазин-NP: Cu^{2+} от 1:1 до 1:2) происходит постепенное образование комплекса 1:2, в котором пиперазин имеет «открытую» конформацию с увеличенным расстоянием между фрагментами 1,8-нафталимида. Это ведет, как показано на Рис. 1.5(слева), к значительному увеличению интенсивности полосы люминесценции с максимумом на 450 нм вплоть до полного исчезновения полосы на 544 нм. Несмотря на распад димера, спектр поглощения комплекса 1:2 не становится аналогичным спектру поглощения свободного соединения из-за появления дополнительной полосы переноса заряда с атома кислорода группы $\text{C}=\text{O}$ на Cu^{2+} .

В [43, 64, 79] представлены данные по фотофизическими свойствам других диад, содержащих 1,8-нафталимиды (NP-L-NP), с различными типами и длинами линкеров (линкер присоединен к атомам азота 1,8-нафталимида). В [43] линкерами являются полиметиленовые $(\text{CH}_2)_n$ цепочки с $n = 3, 4, 6, 7, 8$ и 9. В [64] и [79] два фрагмента 1,8-нафталимида соединены линкерами состава: $(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2$, $(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_3$ и $(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2$.

Среди вышеупомянутых работ наиболее подробное исследование было проведено в [43] с использованием фемтосекундной люминесцентной спектроскопии. Его целью было понять, как находящиеся рядом молекулы возбужденного и невозбужденного 1,8-нафталимида взаимодействуют друг с другом.

Спектры поглощения диад $\text{NP}-(\text{CH}_2)_n-\text{NP}$ в CH_3CN (Рис. 1.6) совпадают со спектром поглощения мономера N-гептил-1,8-нафталимида в CH_3CN , что указывает на отсутствие сильных взаимодействий между двумя 1,8-нафталимидами в основном состоянии в диадах. Спектры люминесценции растворов диад имеют полосы в коротковолновой области спектра (одна из них – с максимумом 379 нм) и одну широкую в более длинноволновой области, принадлежащую эксимеру с максимумом в интервале от 436 до 500 нм, в зависимости от длины метиленового мостика.

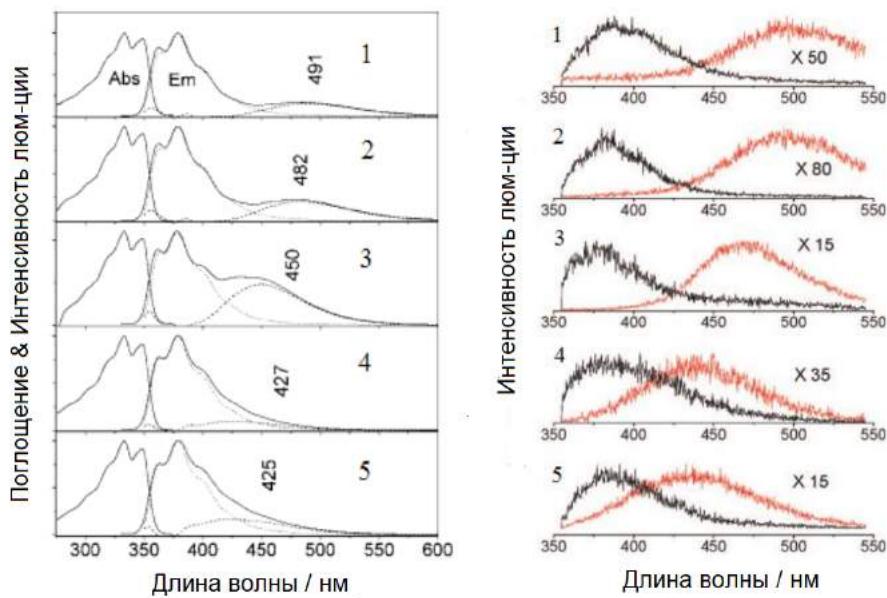


Рис. 1.6. Слева: спектры поглощения и люминесценции $\text{NP}-(\text{CH}_2)_n-\text{NP}$ ($n = 3$ (1), 4 (2), 6 (3), 8 (4), 9 (5)) в CH_3CN , $C = 2.9 \times 10^{-5}$ М ($\lambda_{\text{возб}} = 330$ нм). Справа: время-разрешенные спектры люминесценции $\text{NP}-(\text{CH}_2)_n-\text{NP}$ ($n = 3$ (1), 4 (2), 6 (3), 8 (4), 9 (5)) в CH_3CN на временах 30 пс (слева) и 1.5 нс (справа), $C = 2.9 \times 10^{-5}$ М ($\lambda_{\text{возб}} = 330$ нм) [43].

Полосы, принадлежащие люминесценции мономера и эксимера, были разделены с помощью время-разрешенной люминесцентной спектроскопии при возбуждении фемтосекундным импульсом света ($\lambda_{\text{возб}} = 330$ нм) (Рис. 1.6). Максимумы полос эксимера в спектре люминесценции ко времени 1.5 нс равны 500, 489, 464, 438 и 436 нм для диад с $n = 3, 4, 6, 8$ и 9, соответственно. При этом для диады с $n = 7$ в спектре люминесценции подобная полоса люминесценции эксимера отсутствовала. Причиной этого является то, что линкер с $n = 7$ не может согнуться так, чтобы 1,8-нафталимиды приблизились друг к другу [171].

Из анализа данных время-разрешенных спектров был сделан вывод, что полоса люминесценции с максимумом на 380 нм, принадлежащая мономеру, исчезает за время менее 240 пс. При этом появляется полоса, принадлежащая эксимеру 1,8-нафталимида, время жизни люминесценции которого больше 10 нс.

В [64] описаны свойства двух диад с аминосодержащими линкерами $(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2$ (**1**) и $(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_3$ (**2**) в различных растворителях: 2,2,2-трифторэтанол, вода, метанол, этанол, CH_3CN и смесь метанол/ CH_3CN (1:1 по объему). Спектры поглощения этих двух диад совпадают со спектром поглощения фрагмента 1,8-нафталимида. Спектры люминесценции диады (**1**) во всех растворителях имеют две полосы: мономера и эксимера, за исключением аprotонного CH_3CN . В спектрах люминесценции диады (**2**) во всех растворителях отсутствует полоса люминесценции эксимера, за исключением воды. Чтобы объяснить такое разное поведение диад, авторы сослались на работы [43, 171], в которых, как уже упоминалось, линкер с числом атомов 7 препятствует образованию эксимера, так как в линкере диады (**2**) содержится именно 7 атомов.

В диаде (**1**) эксимер образуется во всех растворителях, за исключением CH_3CN . Её линкер является достаточно изогнутым, чтобы за время существования 1,8-нафталимида в возбужденном состоянии эксимер успел образоваться (Рис. 1.7). И, наоборот, в случае диады (**2**) изгиба линкера не хватает, и эксимер не образуется.

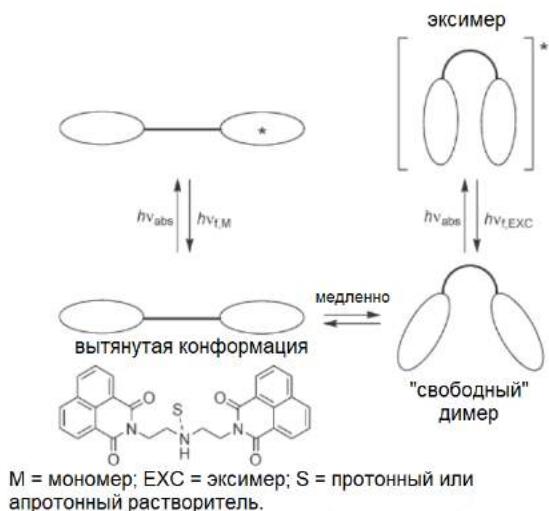


Рис. 1.7. Схема появления люминесценции эксимера в растворе диады (**1**) [64].

1.1.3. Агрегация 1,8-нафталимидов в растворе

Агрегация молекул производных 1,8-нафталимида может происходить в растворе благодаря их слабой растворимости в сильно полярных или сильно неполярных растворителях, в зависимости от полярности самой модифицированной молекулы [44, 110].

С помощью флуоресцентного метода в [44] исследовали агрегацию N-гептил-1,8-нафталимида в смеси двух растворителей $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (в различных объемных долях) и в гексане. N-гептил-1,8-нафталимид в растворе 100 % CH_3CN обладает слабой люминесценцией с $QY = 0.021$. После добавления воды, с увеличением её объемной доли в растворе с 0 до 70 %, QY увеличился десятикратно (Рис. 1.8). Дальнейшее увеличение объемной доли с 70 до 95 % привело к исчезновению полосы люминесценции мономера с максимумом на 380 нм и появлению полосы агрегированных молекул с максимумом на 470 нм.

Кроме того, образование агрегированных молекул N-гептил-1,8-нафталимида по увеличению интенсивности их люминесценции также наблюдали при увеличении концентрации от 5 до 50 μM в растворе $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$.

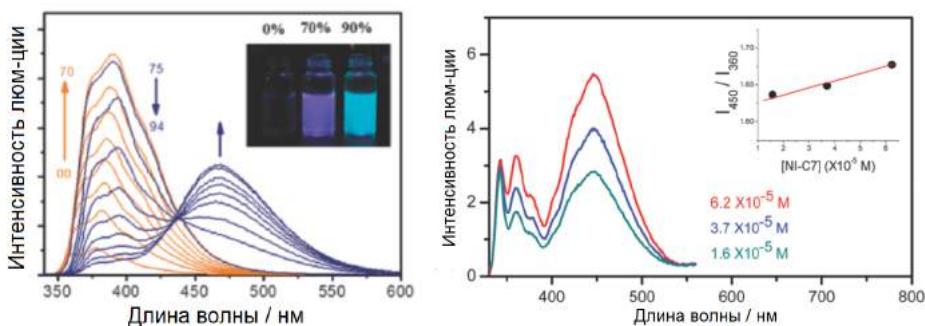


Рис. 1.8. Слева: спектры люминесценции N-гептил-1,8-нафталимида в $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$, $C = 1.5 \times 10^{-5} \text{ M}$. Оранжевые спектры: объемная доля $\text{H}_2\text{O} - 0-70 \%$; синие спектры: объемная доля – 75–94 % [44]. Справа: спектры люминесценции N-гептил-1,8-нафталимида в гексане, $C = 1.6-6.2 \times 10^{-5} \text{ M}$. Вставка: зависимость отношения интенсивностей $I(450)/I(360)$ от концентрации.

В неполярных растворителях производные 1,8-нафталимида плохо растворимы. В гексане авторы зарегистрировали спектр люминесценции N-гептил-1,8-нафталимида похожий на спектры в $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ с высокой объемной долей воды больше 70 %. Из-за слабого увеличения отношения интенсивностей максимумов полос $I(450)/I(360)$ на Рис. 1.8 авторы делают вывод, что полоса с максимумом на 450 нм принадлежит эксимеру, образующемуся в результате бимолекулярной реакции столкновения двух 1,8-нафталимидов.

В спектрах люминесценции N-этил-1,8-нафталимида с различными ароматическими заместителями в 4 положении (Рис. 1.2) также наблюдали длинноволновую люминесценцию от агрегированных молекул в ТГФ/ H_2O с высокой объемной долей воды (≈ 0.9) [110]. Идентичные спектры люминесценции были зарегистрированы и для твердых образцов. Рентгеноструктурный анализ показал, что расстояние между плоскостями 1,8-нафталимидов в этих соединениях равно 0.630–0.652 Å.

1.1.4. Взаимодействие двух 1,8-нафталимидов в металл-органических каркасных структурах

Благодаря π - π взаимодействию между 1,8-нафталимидами им нашли применение в металл-органических каркасных структурах (MOF) как структурообразующим компонентам [131-135]. Далее приведено описание некоторых MOF, данных в литературе, целью которого является выяснение взаимного расположения двух взаимодействующих фрагментов 1,8-нафталимидов.

В работе [132] были синтезированы два MOF из ацетата меди (II) ($\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2$) при добавлении к нему N-(3-пропановая кислота)-1,8-нафталимида (NP-1) и N-(4-бутановая кислота)-1,8-нафталимида (NP-2) в присутствии пиридина (py). Они имеют состав: $[\text{Cu}_2(\text{NP-1})_4(\text{py})_2]_3 \cdot 2(\text{CH}_2\text{Cl}_2) \cdot 3(\text{CH}_3\text{OH})$ и $[\text{Cu}_2(\text{NP-2})_4(\text{py})_2]_3 \cdot 2(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$. Как было упомянуто выше, в этих соединениях сильное π - π взаимодействие между фрагментами 1,8-нафталимида играет основную роль в образовании пространственных структур. Дипольный момент 1,8-нафталимида направлен от ароматической системы нафталинового кольца к атому азота имидной группы, что приводит к выгодному голова-хвост (антипаралльному) расположению двух молекул как в растворе [131], так и в твердом состоянии (Рис. 1.9) [132]. Также в [132] на примере MOF на основе комплекса меди (II) показана возможность проскальзывания ароматических систем 1,8-нафталимидов относительно друг друга и отклонения угла между дипольными моментами от 180° .

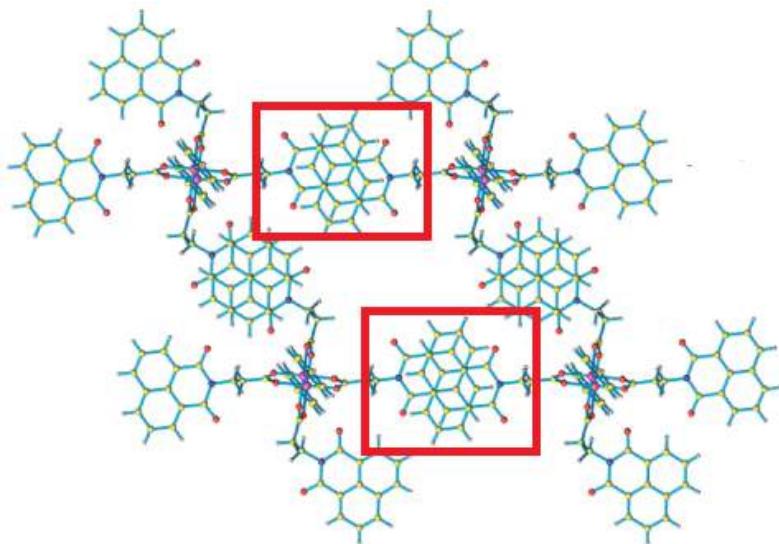


Рис. 1.9. Структура MOF $[\text{Cu}_2(\text{NP-1})_4(\text{py})_2]_3 \cdot 2(\text{CH}_2\text{Cl}_2) \cdot 3(\text{CH}_3\text{OH})$, имеющего структурообразующие фрагменты 1,8-нафталимидов (выделены красными рамками) [132].

Структура первого указанного MOF содержит внутри одного слоя два типа пар 1,8-нафталимидов. В этих парах плоскости 1,8-нафталимидов относительно друг друга расположены параллельно с одинаковыми углами между дипольными моментами 180° , но с разными межплоскостными расстояниями, равными 3.75 и 3.58 Å (Рис. 1.9).

В строении этих двух MOF также встречаются пары 1,8-нафталимидов, у которых углы между дипольными моментами меньше 180° . Например, во втором MOF по данным рентгеноструктурного анализа имеются пары с углом 169° и расстоянием между ароматическими плоскостями 3.32 Å.

Другие металл-органические каркасные структуры состава $[\text{M}(\text{L})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Fe, Co, Ni, Cu, Zn}$; $x = 4.25\text{--}5.52$), где 4,4'-bipy – 4,4-бипиридин, и L – модифицированная аминокислота (глицин, аланин или серин) с присоединенным к ней 1,8-нафталимидом, имеют спиралевидное расположение отдельных комплексов, которые связываются друг с другом через $\pi\text{-}\pi$ взаимодействие 1,8-нафталимидов (спирали достаточно длинные: ≈ 60 Å один поворот и ≈ 40 Å диаметр) [133]. Углы между дипольными моментами 1,8-нафталимидов в этих структурах равны $64\text{--}68^\circ$ и расстояния между плоскостями – 3.40–3.48 Å в зависимости от иона металла.

Таким образом, молекулы, имеющие фрагменты 1,8-нафталимидов в своем составе, могут образовывать эксимеры в диадах, в которых 1,8-нафталимиды располагаются голова-голова относительно друг друга. В металл-органических каркасных структурах 1,8-нафталимиды, благодаря $\pi\text{-}\pi$ взаимодействию могут образовывать димерные структуры с расположением ароматических плоскостей голова-хвост. Также соединения 1,8-нафталимида из-за плохой растворимости могут агрегировать в очень

полярных (например, смеси растворителей с большой объемной долей воды) и очень неполярных растворителях (например, гексане).

1.2. Фотофизические свойства производных 1,10-фенантролина

Производные 1,10-фенантролина хорошо известны как хелатирующие агенты для различных ионов металлов. Множество исследований посвящено поиску специальных производных для селективного детектирования катионов металлов в растворе [14, 17, 26], различных анионов [14] и селективного выделения одних катионов металлов из смеси с другими [78, 98, 140]. Супрамолекулярные химики включают фенантролиновые фрагменты в состав различных сложных самособирающихся структур [15, 17, 20, 59], так как они позволяют менять их свойства при добавлении или удалении ионов металлов или подкислении среды.

Далее будет описано изменение фотофизических свойств различных производных 1,10-фенантролина при изменении pH среды. Также будут приведены примеры образования анион-радикала 1,10-фенантролина в растворе и в составе комплексов металлов.

1.2.1. Люминесценция производных 1,10-фенантролина в кислых средах

Квантовые выходы люминесценции 1,10-фенантролина (Phen) низкие и не превышают 0.01 в полярных и неполярных растворителях, а времена жизни люминесценции меняются от 7 нс в воде до < 1 нс в циклогексане [24].

Спектры поглощения Phen и его протонированной формы PhenH^+ в воде приведены на Рис. 1.10. Полоса поглощения Phen с максимумом на 265 нм смещается в длинноволновую область на 5 нм при добавлении в раствор кислоты. Изменение спектров люминесценции раствора Phen при разных pH также приведены на Рис. 1.10. При уменьшении pH появляется новая полоса в более длинноволновой области с максимумом на 420 нм, принадлежащая PhenH^+ . pK_a для равновесия $\text{Phen} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{PhenH}^+$ равна 4.7 [24] или 4.9 [162].

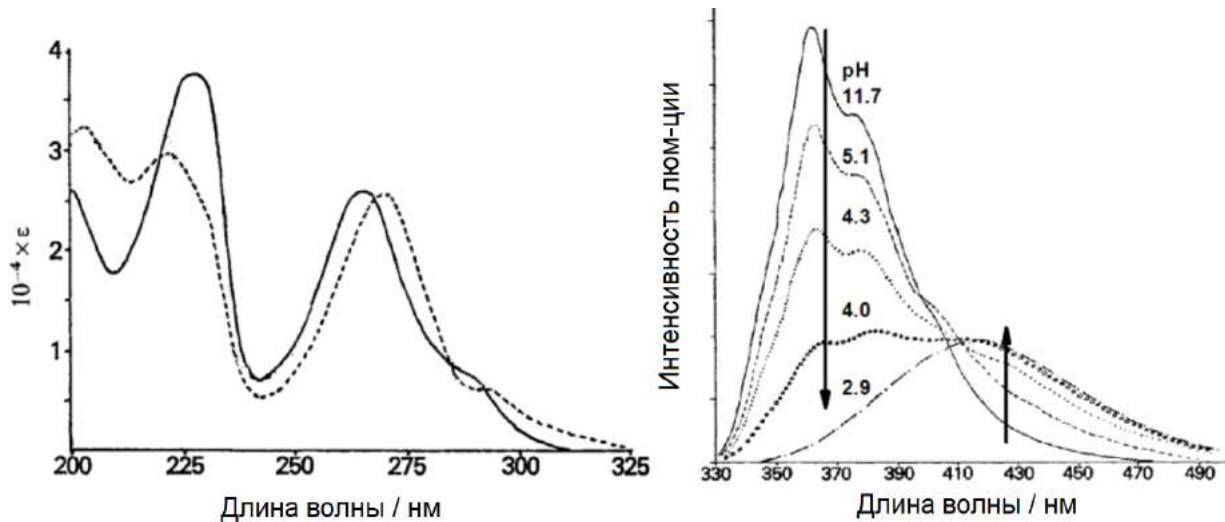


Рис. 1.10. Слева: спектр поглощения Phen (сплошной) и PhenH^+ (пунктирный) в воде. Справа: спектры люминесценции Phen в воде при разных $\text{pH} = 11.7, 5.1, 4.3, 4.0, 2.9$ [24].

В [101] Listorti и др. провели наиболее детальное исследование изменения люминесцентных характеристик различных 2- и 2,9-арилзамещенных 1,10-фенантролинов **1–9** (Рис. 1.11) в дихлорметане при их протонировании с помощью трифторуксусной кислоты. Образование протонированных форм наблюдали по изменениям в спектрах поглощения, люминесценции и ^1H ЯМР спектрах. При этом исследуемые соединения обладают более основными свойствами, чем незамещенный Phen: число эквивалентов кислоты, требуемое для протонирования 50 % молекул, уменьшается при появлении у Phen в C2 и C9 положениях электронодонорных арильных заместителей [18].

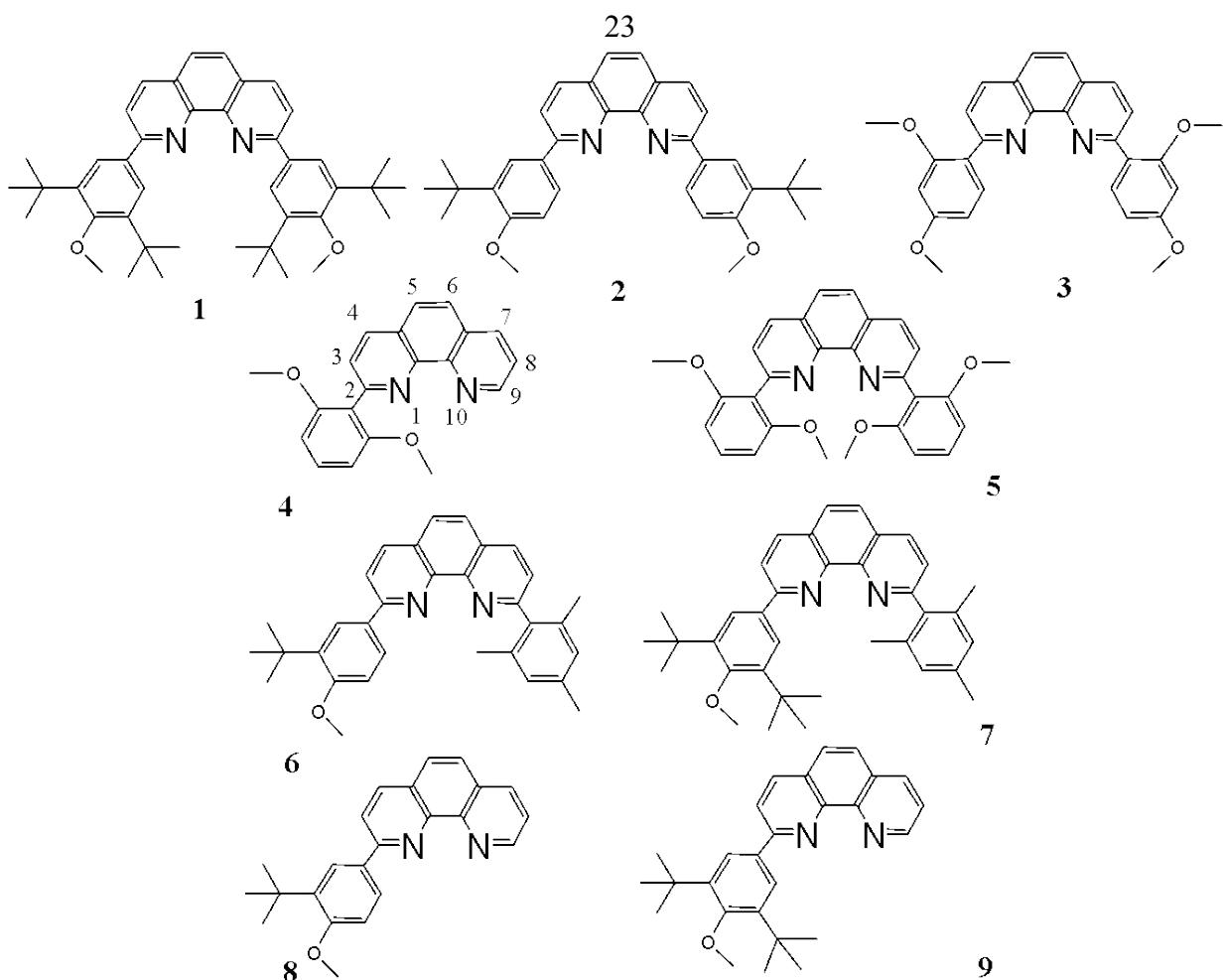


Рис. 1.11. Структурные формулы 2- и 2,9-арилзамещенных 1,10-фенантролинов [101].
Общепринятая нумерация положений в Phen показана на примере соединения 4.

При протонировании соединений **1–9** максимумы полос люминесценции смещаются в длинноволновую область на больше чем ≈ 150 нм. Такой большой сдвиг связан с электронно-донорными заместителями в C2 и C9 положениях. Для сравнения, для незамещенного Phen смещение полосы в длинноволновую область менее 70 нм (Рис. 1.10).

Однако, в спектрах фосфоресценции при протонировании тех же замещенных Phen положения максимумов полос и времена жизни фосфоресценции практически не менялись. Это можно объяснить тем, что электронная плотность в **1–9** в T_1 -состоянии при протонировании не меняет локализации [101].

Систематизируя полученные данные, 2- и 2,9-арилзамещенные 1,10-фенантролины **1–9** были разделены на 3 группы в зависимости от изменений их люминесцентных свойств при протонировании:

- 1 группа (**1–3**) – симметрично замещенные пара-дианизилфенантролины, которые люминесцируют в основной форме с QY 0.12–0.33, а при добавлении кислоты QY резко падает до 0.010–0.045;

- 2 группа (**4, 5**) – 2,6-диметоксифенилфенантролины со слабой люминесценцией в основной и кислой формах;
- 3 группа (**6–9**) – различные асимметричные арилзамещенные фенантролины с достаточно интенсивной люминесценцией в основной (QY 0.08–0.24) и в протонированной (QY 0.16–0.50) формах.

Анализ ^1H ЯМР спектров позволил определить положение H^+ в протонированных формах **1–9**: $\text{H}^+ = 1:1$. В симметричных фенантролинах (**1, 3, 5**) H^+ поочередно связывается то с одним, то с другим атомом азота – N1 или N10. В асимметричных (**2, 6, 7**) происходит протонирование преимущественно атома N1 из-за стерических и электронных факторов; с N10 H^+ связан очень малое время. В монозамещенных асимметричных (**4, 8, 9**) из-за большой разницы в основных свойствах атомов азота N1 и N10 протонируется только один из них: N1 у **4** и N10 у **8, 9**.

Также, согласно данным ^1H ЯМР, вторичного протонирования **1–9** в CH_2Cl_2 не происходит, за исключением фенантролинов **8** и **9**: при добавлении в раствор **8** и **9** второго эквивалента H^+ , он присоединяется ко второму атому азота N1. Стоит отметить, что в H_2O может происходить вторичное протонирование незамещенного Phen при очень низких pH, что подтверждается отличными друг от друга спектрами поглощения Phen, PhenH^+ и PhenH_2^+ [24].

При протонировании производных Phen, согласно данным спектров поглощения и люминесценции, происходит понижение энергии их S_1 -уровня. Это свойство может быть использовано для переключения фотolumинесцентных свойств молекул, например в диаде OPV-aPhen, где OPV – это олигофениленвинилен, aPhen – анизилфенантролин [21, 22]. В OPV-aPhen до протонирования, при поглощении кванта света фрагментом aPhen, происходит перенос энергии с его люминесцентного S_1 -уровня на S_1 -уровень OPV. Визуально это приводит к исчезновению люминесценции aPhen и усилинию свечения OPV. Протонирование фрагмента aPhen в OPV-aPhen, как было сказано выше, вызывает понижение энергии его люминесцентного S_1 -уровня, и он становится ниже S_1 -уровня OPV. Это отменяет перенос энергии с aPhenH^+ на OPV, и в результате светится только фрагмент aPhenH^+ . Из-за того, что QY PhenH^+ намного меньше, чем QY OPV, визуально в растворе наблюдается «выключение» люминесценции. Таким образом, в диадах с фрагментом Phen, манипулируя pH среды, можно «включать» или «выключать» люминесценцию.

Протонирование молекул, включающих в себя фрагменты Phen, может приводить к самосборке супрамолекулярных структур [59], а также может запускать внутри них движение субструктур [19, 22]. [2]-катенаны (*от лат. catena – цепь*), содержащие фрагменты -Ph-Phen-Ph- (Рис. 1.12(наверху)), где Ph – это арильная группа, могут

выступать в роли машин, работой которых можно управлять через изменение pH среды [19, 22]. Как показали данные по оптической, люминесцентной и ^1H ЯМР спектроскопии, при их протонировании в соотношении 1:1 происходит фиксация двух колец относительно друг друга. Это происходит благодаря тому, что Phen фрагменты двух колец образуют связи с одним H^+ . Кроме того, фиксации колец дополнительно способствует π - π взаимодействие между арильными группами разных цепочек, находящихся по бокам от Phen. Такая супрамолекулярная система называется машиной из-за её переключения между фиксированной (связанной) и свободной (несвязанной) формами. В щелочной и нейтральной средах ничего не мешает двум кольцам совершать вращательные движения относительно друг друга, тогда как протонирование приводит к связыванию этих колец друг с другом через H^+ и блокированию их относительного движения.

Стоит отметить, что добавление второго эквивалента H^+ к [2]-катенану на Рис. 1.12(наверху) не приводит к освобождению двух колец из-за π - π взаимодействия арильных фрагментов.

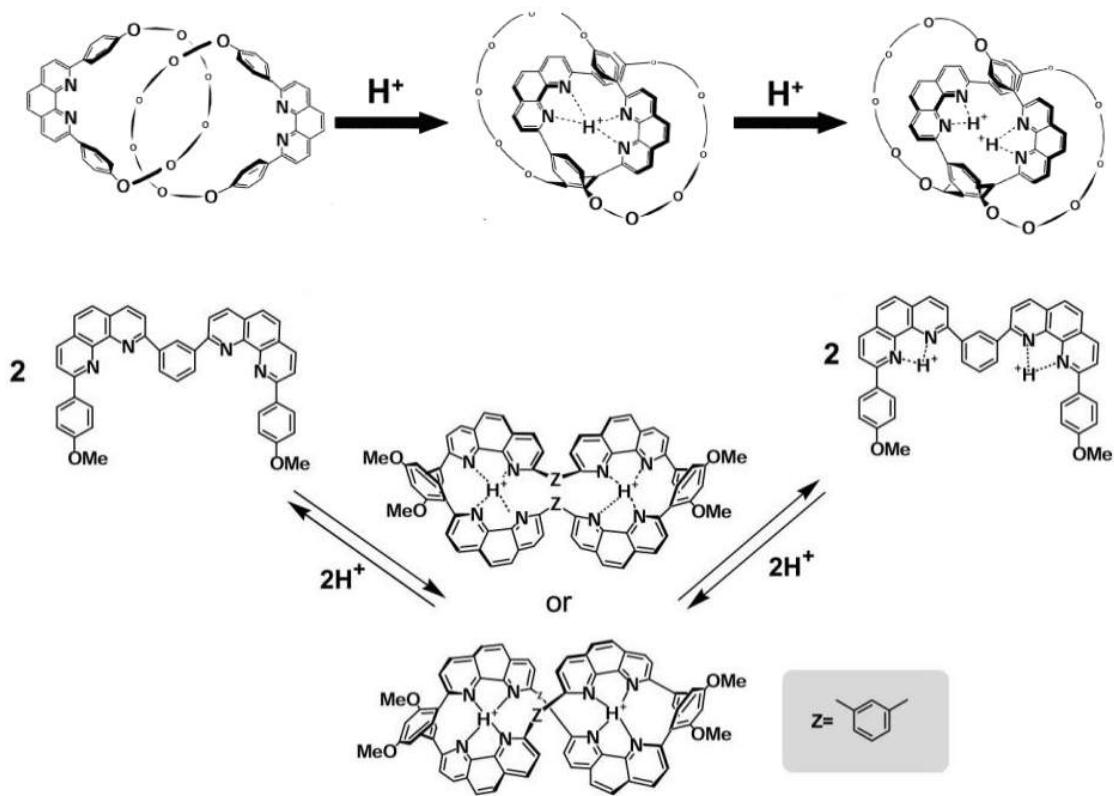


Рис. 1.12. Поведение супрамолекулярных систем на основе Phen в кислых средах.

Сверху: [2]-катенаны [19, 22]. Снизу: самосборка цепочек 1,10-фенантролинов при изменении pH среды [59].

В [59] было показано, что молекулы соединения, включающие цепочки -Ph-Phen-Ph-Phen-Ph- (Рис. 1.15(внизу)), образуют агрегаты при подкислении среды 1:1. Как в случае с [2]-катенанами, закрепление двух молекул напротив друга друга происходит

благодаря H^+-N связям и $\pi-\pi$ взаимодействию Ph-фрагментов. Однако, при дальнейшем протонировании (1:2) агрегаты распадаются.

Таким образом, фотофизические свойства производных Phen и их протонированных форм сильно меняются в зависимости от заместителей.

1.2.2. Образование анион-радикала 1,10-фенантролина

Спектр поглощения $\text{Li}^+\text{Phen}^{\bullet-}$ в ТГФ, принадлежащий анион-радикалу 1,10-фенантролина $\text{Phen}^{\bullet-}$, приведен на Рис. 1.13 [83]. Аналогичный спектр поглощения был зарегистрирован и для $\text{Phen}^{\bullet-}$, полученного после γ -облучения свободного Phen в замороженной матрице метилтетрагидрофурана при 77 К [153].

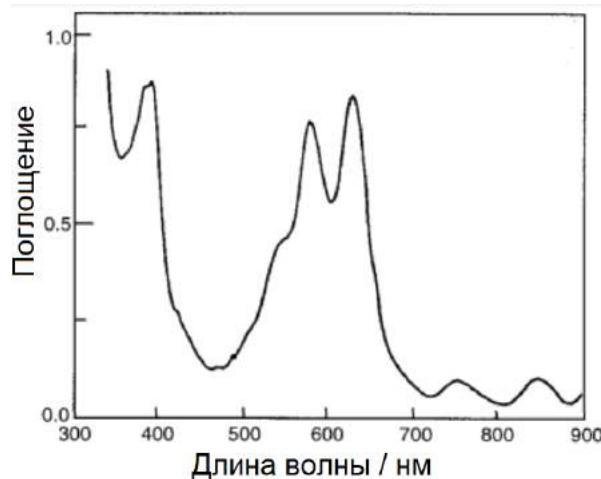


Рис. 1.13. Спектр поглощения $\text{Li}^+\text{Phen}^{\bullet-}$ в ТГФ [83].

В статье [88] образование $\text{Phen}^{\bullet-}$ представлено как начальная стадия в реакции фотоиндуцированного замещения атома водорода (Н) в Phen на нитрильную группу (CN) в водном растворе. Появление $\text{Phen}^{\bullet-}$ происходит вследствие переноса электрона с цианид-иона CN^- . Для иллюстрации термодинамической возможности этого процесса авторы использовали потенциалы полярографических полуволн Phen и цианид-иона в CH_3CN , равные -2.18 и $+1.3$ В (vs. СКЭ), и энергию Phen в S_1 -состоянии, равную 3.45 эВ. Изменение энергии Гиббса равно нулю, и, следовательно, данный процесс возможен при облучении Phen УФ светом.

В комплексе $[\text{Os}(\text{Phen})(\text{py})_4](\text{PF}_6)_2$ координированный анион-радикал $\text{Phen}^{\bullet-}$ образуется после облучения лазерным импульсом на 355 нм благодаря фотоиндуцированному переносу заряда (процесс переноса заряда с Os^{2+} на координированный Phen) [153]. Спектроскопия комбинационного рассеяния оказалась

наиболее подходящим методом для обнаружения $\text{Phen}^{\bullet-}$ благодаря тому, что в спектрах анион-радикал имеет слабые характерные полосы на 1275 и 1580 cm^{-1} . Подобные полосы наблюдаются и в спектрах комбинационного рассеяния $\text{Li}^+\text{Phen}^{\bullet-}$ [153].

Также образование координированного $\text{Phen}^{\bullet-}$ было зарегистрировано при облучении раствора комплекса $\text{W}(\text{CO})_4\text{Phen}$ в CH_3CN пикосекундным лазерным импульсом на 532 нм в полосу переноса заряда с металла на координированный Phen (в области спектра 350–550 нм) [100]. Во времяя-разрешенных спектрах промежуточного поглощения полоса поглощения координированного $\text{Phen}^{\bullet-}$ с максимумом на 580 нм исчезала со временем 1.0 ± 0.2 нс.

В [56] наблюдали перенос электрона с молекулы ДНК на возбужденный комплекс $\text{Cu}(\text{Phen})_2(\text{ClO}_4)_2$ в T_1 -состоянии с образованием координированного $\text{Phen}^{\bullet-}$ в буферном растворе. В ДНК при этом, скорее всего, образуется катион-радикал гуанина, так как из четырех азотистых оснований он легче всего окисляется [105].

Таким образом, Phen может образовывать свободный анион-радикал $\text{Phen}^{\bullet-}$ в растворе вследствии фотоиндуцированных бимолекулярных реакций. Координированный анион-радикал $\text{Phen}^{\bullet-}$ может образовываться при облучении комплексов переходных металлов с Phen (в полосу переноса заряда с иона металла на Phen) или как продукт переноса электрона с расположенной поблизости легкоокисляющейся органической молекулы.

1.3. Люминесценция комплексов лантанидов с органическими лигандами

Люминесцентным свойствам комплексов лантанидов и их использованию в различных научных областях посвящено множество содержательных обзоров [4, 30, 35-38, 61]. В основном, они выполнены под руководством профессора J.-C. G. Bünzli [35-38, 61]. Данный обзор посвящен люминесцентным свойствам некоторых ионов лантанидов, их комплексов и металл-органических каркасных структур на основе терефталатов лантанидов.

Кроме того, в этой части обзора будут описаны случаи фотоиндуцированного переноса электрона с возбужденных органических молекул (лиганда или свободной) на ионы трехвалентных лантанидов.

1.3.1. Люминесценция ионов лантанидов

Электроны $4f$ электронной оболочки в ионах лантанидов экранированы от окружения ионов внешними $5s$ и $5p$ электронами. По этой причине атомные свойства ионов лантаноидов сохраняются после образования комплексов, в отличие от ионов переходных металлов.

Спектры люминесценции ионов лантанидов имеют узкие, хорошо различимые $f-f$ полосы [40]. Однако, практически невозможно получить яркую $f-f$ люминесценцию, напрямую возбуждая ионы лантанидов, так как электроннодипольные переходы внутри $4f$ оболочки запрещены по четности. Частично этот запрет снимается при появлении колебаний в окружении иона металла, но всё же вероятность переходов остается малой и коэффициенты экстинкции ионов лантанидов $< 3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ [35].

Впервые высокие квантовые выходы люминесценции Ln^{3+} получил S.I. Weissman в комплексах благодаря процессу, известному как «эффект антенны» [160]. «Эффект антенны» заключается в том, что органический лиганд-хромофор может выполнять роль антенны: поглощать квант света и затем передавать часть его энергии на ион лантанида. Как результат, это позволяет инициировать $f-f$ люминесценцию с достаточно высокими квантовыми выходами. Принимая во внимание фотопроцессы в органических молекулах, приведенные в диаграмме Яблонского (Рис. 1.1), передачу энергии от «молекулы-антенны» к Ln^{3+} можно описать следующей цепочкой: возбужденный лиганд (S_1) → возбужденный лиганд (T_1) → Ln^{3+} (Рис. 1.14).

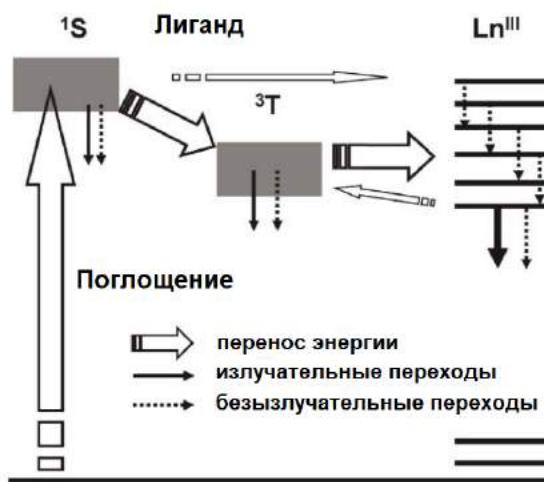


Рис. 1.14. Схема фотофизических процессов, приводящих к возбуждению люминесценции иона лантанида [35].

Стоит принять во внимание, что в некоторых случаях перенос энергии может также осуществляться и с лиганда в возбужденном S_1 -состоянии непосредственно на Ln^{3+} [71, 83, 89, 167]. Для Eu^{3+} передача энергии может происходить по путям, в которых может участвовать также второй возбужденный терм Eu^{3+} ($^5\text{D}_1$): возбужденный лиганд (S_1) $\rightarrow\text{Eu}^{3+}(^5\text{D}_0)$, возбужденный лиганд (S_1) $\rightarrow\text{Eu}^{3+}(^5\text{D}_1)\rightarrow\text{Eu}^{3+}(^5\text{D}_0)$, возбужденный лиганд (S_1) $\rightarrow\text{Eu}^{3+}(^5\text{D}_1)\rightarrow$ возбужденный лиганд (T_1) $\rightarrow\text{Eu}^{3+}(^5\text{D}_0)$. Однако, как правило, передача энергии с лиганда в S_1 -состоянии неэффективна, так как время жизни возбужденного лиганда в этом состоянии мало [167].

Перенос энергии с возбужденных уровней лиганда на возбужденные термы Ln^{3+} происходит эффективно при выполнении двух условий: 1) энергии возбужденных уровней лиганда больше энергий термов лантанидов ($E(\text{лиганда}) > E(\text{Ln}^{3+})$); 2) хорошее перекрывание спектров люминесценции лиганда (донора энергии) и поглощения Ln^{3+} (акцептора энергии). Второе условие должно выполняться для успешной передачи энергии как по диполь-дипольному механизму Фостера [65], так и по обменному механизму Декстера [55].

Возможен также обратный перенос энергии с возбужденного Ln^{3+} на молекулу хромофора, если разница между $E(T_1)$ и $E(\text{Ln}^{3+})$ не превышает значения 2500–3500 cm^{-1} (Рис. 1.14) [61, 67]. Из-за этого процесса время жизни люминесценции Ln^{3+} уменьшается, так как внутри хромофора происходят более быстрые потери энергии электронного возбуждения (излучательные и безызлучательные переходы с низких возбужденных уровней на основной), а также может происходить процесс триплет-триплетной аннигиляции в растворе [35, 67] и в твердом состоянии [10].

Ионы Ln^{3+} можно разделить на три группы в соответствии с их люминесцентными свойствами:

1) Gd^{3+} , La^{3+} и Lu^{3+} , не имеющие $f-f$ полос в видимой и ИК областях спектра люминесценции. У Gd^{3+} нижний излучающий терм ($^6\text{P}_{7/2}$, 33200 cm^{-1} (301 нм)) расположен намного выше возбужденных уровней большинства лигандов. La^{3+} не имеет f электронов, и у Lu^{3+} $4f$ оболочка полностью заполнена. По этой причине их комплексы используются для определения энергии T_1 -уровней лигандов по спектрам фосфоресценции;

2) Tb^{3+} , Dy^{3+} , Eu^{3+} и Sm^{3+} могут интенсивно люминесцировать, так как большинство органических лигандов хорошо сенсибилизирует их люминесценцию. Для них обычно хорошо выполняются приведенные выше два условия для эффективной передачи энергии. Для возбужденного иона Eu^{3+} в спектре люминесценции в видимой и ИК областях имеются полосы, соответствующие излучательным переходам между термами $^5\text{D}_0\rightarrow^7\text{F}_0$ ($\approx 580 \text{ nm}$), $^7\text{F}_1$ ($\approx 590 \text{ nm}$), $^7\text{F}_2$ ($\approx 612 \text{ nm}$), $^7\text{F}_3$, $^7\text{F}_4$ (Рис. 1.15). В [80] дана

характеристика полос переходов $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, 7F_2 для Eu^{3+} . Переход $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ($\Delta J = 1$) является магнитодипольным и интенсивность его полосы не зависит от окружения возбужденного иона. Интенсивность полосы, соответствующей электроннодипольному переходу $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ($\Delta J = 2$), показывает высокую чувствительность к окружению. Для возбужденного Tb^{3+} реализуются излучательные переходы $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ (≈ 485 нм), 7F_5 (≈ 545 нм), 7F_4 (≈ 590 нм), 7F_3 (≈ 620 нм) (Рис. 1.15).

3) Yb^{3+} , Tm^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} и Er^{3+} – слабо или практически не люминесцирующие ионы. В них полученная энергия тратится в основном на безызлучательные переходы из-за малого зазора между возбужденными и основным уровнями.

Люминесценция Ln^{3+} тушится окружением, особенно молекулами воды (из-за переноса энергии на колебательные уровни OH связи), входящими во внутреннюю сферу их комплексов. Такие потери энергии можно избежать, помещая Ln^{3+} в полидентатный циклический лиганд [66, 120, 142, 145, 157]. Кроме того, можно оценить число молекул воды во внутренней координационной сфере Ln^{3+} по феноменологическим уравнениям, приведенными в [25, 147]. Для этого сравнивают времена жизни $f-f$ люминесценции комплекса Eu^{3+} в H_2O и D_2O , так как OD осцилляторы почти не участвуют в её тушении, а геометрия комплекса в этих двух случаях не различается.

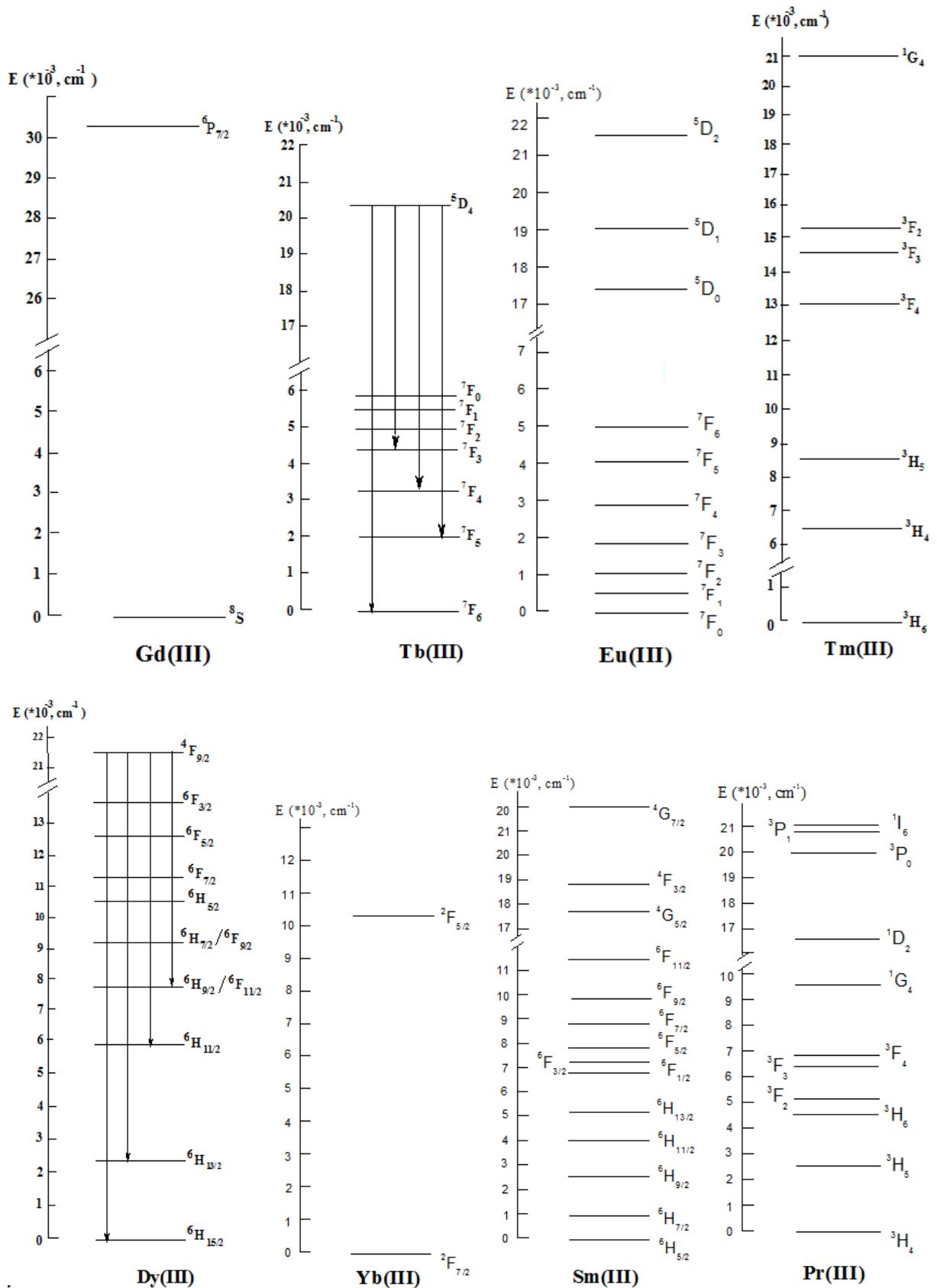


Рис. 1.15. Частичные диаграммы энергетических уровней Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Eu^{3+} , Yb^{3+} , Sm^{3+} , Tm^{3+} и Pr^{3+} [40, 145].

В ряде работ описан эффект «тяжелого атома», заключающийся в том, что парамагнитные ионы Gd^{3+} [151, 152, 170], Tb^{3+} [152] и Pr^{3+} [75] увеличивают

эффективность интеркомбинационной конверсии ($S_1 \rightarrow T_1$ и $T_1 \rightarrow S_0$ конверсии) в возбужденном лиганде за счет смешения синглетных и триплетных состояний. Важно отметить, что для возникновения этого эффекта в комплексах необходимо перекрывание электронных оболочек Ln^{3+} и лиганда.

Впервые эффект «тяжелого атома» заметили R. Yuster и S.I. Weissman, когда они сравнили между собой интенсивности фосфоресценции и времена жизни фосфоресценции комплексов трехзарядных катионов Al^{3+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , Gd^{3+} и Lu^{3+} с 1,3-дифенил-1,3-пропандионом (дibenзоилметаном) [170]. Оказалось, что комплексы ионов Gd^{3+} и La^{3+} , возбужденные термы которых располагаются выше T_1 -уровня аниона дibenзоилметана по энергии, обладают чрезвычайно слабой фосфоресценцией. Однако, время фосфоресценции комплекса Gd^{3+} в 30 раз меньше (2 мс), чем у комплекса La^{3+} (60 мс), что можно объяснить значительным увеличением скорости $T_1 \rightarrow S_0$ конверсии в случае комплекса Gd^{3+} .

В [151] показали увеличение скорости $S_1 \rightarrow T_1$ конверсии в комплексе Gd^{3+} с метилсалацилатом, сравнивая его время жизни флуоресценции с временами флуоресценции комплексов La^{3+} и Lu^{3+} . Времена жизни флуоресценции метилсалацилата в комплексах Gd^{3+} , La^{3+} и Lu^{3+} равны 240 пс, 2.2 нс и 2.4 нс, соответственно.

1.3.2. Фотофизические процессы в комплексах лантанидов с S-донорными лигандами

Как уже упоминалось, люминесцентным свойствам различных комплексов Ln^{3+} посвящено много обзоров в литературе [4, 30, 35-38, 61]. В основном, это комплексы с N- и O-донорными органическими лигандами. Однако, в литературе практически отсутствуют обзоры, посвященные фотофизическим свойствам комплексов Ln^{3+} с мягкими S-донорными лигандами.

Одним из самых простых классов комплексов Ln^{3+} с S-донорными лигандами можно назвать комплексы Ln^{3+} с тиолят-анионами. Некоторые комплексы с ароматическими тиолят-анионами, имеющие формулы $Ln(SPh)_3$ и $Ln(S-2-Py)_3$, где Ph – фенил, и Py – пиридин, ярко окрашены благодаря наличию полосы LMCT с атома серы лиганда на Ln^{3+} в видимой области спектра поглощения [27, 97]. Например, комплекс $Yb(SPh)_3$ ярко окрашен (цвет не указан), и $Sm(SPh)_3$ имеет интенсивный оранжевый цвет, а подобные комплексы ионов No^{3+} и Tb^{3+} бесцветны [97]. Комплекс $[PEt_4][Tm(S-2-Py)_4]$ бесцветный, тогда как $[PEt_4][Eu(S-2-Py)_4]$ ярко красный [27, 97].

Окраска комплексов Ln^{3+} за счет наличия LMCT полос поглощения определяется, с одной стороны, окислительно-восстановительными потенциалами $\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+}$, с другой – окислительно-восстановительным потенциалом координированного лиганда. В Таблице 1.1 приведены стандартные электродные потенциалы $\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+}$ в порядке уменьшения их значений [62].

Таблица 1.1. Стандартные электродные потенциалы $\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+}$.

| | | | | | | | | | |
|----|---------|----|--------|----|--------|----|--------|----|--------|
| Eu | -0.35 В | Tm | -2.3 В | Pr | -2.7 В | Er | -3.1 В | Gd | -3.9 В |
| Yb | -1.15 В | Nd | -2.6 В | No | -2.9 В | Ce | -3.2 В | | |
| Sm | -1.55 В | Dy | -2.6 В | La | -3.1 В | Tb | -3.7 В | | |

Из Таблицы 1.1 видно, что легче всего до двухзарядных катионов восстанавливаются ионы Eu^{3+} , Yb^{3+} и Sm^{3+} , потому что они имеют электронные конфигурации близкие к наполовину или полностью заполненной 4f оболочке. Например, Eu^{3+} легко восстанавливается до Eu^{2+} , так как Eu^{2+} имеет наполовину заполненную 4f оболочку ($[\text{Xe}]f^7$ конфигурация). Аналогичная ситуация складывается и с Yb^{3+} , так как Yb^{2+} имеет полностью заполненную 4f оболочку ($[\text{Xe}]f^{14}$ конфигурация).

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы координированных лигандов в комплексах практически невозможно точно определить, так как нельзя избежать влияния центрального катиона. Поэтому для оценки их способности выступать в роли восстановителей обычно используют стандартные окислительно-восстановительные потенциалы свободных лигандов. Например, для ароматического тиолят-аниона PhS^- в воде $E^\circ(\text{PhS}^\cdot/\text{PhS}^-) = 0.69$ В (vs. СВЭ) [23], а для тиолят-аниона с типичным алкильным заместителем $E^\circ(\text{RS}^\cdot/\text{RS}^-) = 0.79$ В (vs. СВЭ) [148]. Используя эти значения, для комплекса $(\text{Py})_3\text{Yb}(\text{SPh})_3$, где Py – пиридин, было оценено изменение свободной энергии Гиббса ΔG при переносе заряда после поглощения кванта света с $\lambda = 470$ нм ($E_{hv} = 2.1$ эВ) [96]. Чтобы произошел перенос заряда (электрона), энергии поглощенного кванта света должно хватить на то, чтобы окислить PhS^- и восстановить Yb^{3+} . Используя формулу

$$\Delta G = e(E_{ox}^0 - E_{red}^0) - E_{hv}, \quad (1.1)$$

где E_{ox}^0 и E_{red}^0 – это стандартные окислительно-восстановительные потенциалы для $\text{RS}^\cdot/\text{RS}^-$ и $\text{Yb}^{3+}/\text{Yb}^{2+}$, соответственно, e – элементарный заряд, E_{hv} – энергия поглощенного кванта света, было получено, что ΔG равно –0.3 эВ. Отрицательное значение ΔG показывает, что в спектре поглощения комплекса $(\text{Py})_3\text{Yb}(\text{SPh})_3$ можно наблюдать полосу переноса заряда на $\lambda = 470$ нм.

Другие S-донорные комплексы, данные по люминесцентным свойствам которых имеются в литературе, – это комплексы Ln^{3+} (LnL_3) с 2-меркаптолизолином,

2-меркаптобензоксазолом и 2-меркаптобензотиазолом [82]. Среди них наибольшее внимание уделено люминесцентным свойствам комплексов Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} и Tm^{3+} с 2-меркаптобензотиазолом. Спектры люминесценции комплексов Eu^{3+} и Tb^{3+} в ТГФ при 293 и 77 К имеют полосу флуоресценции 2-меркаптобензотиазолят-аниона с максимумом на 410 нм. Кроме того, в спектрах при 77 К также дополнительно присутствует широкая полоса его фосфоресценции с максимумом на 550 нм. Интенсивности узких $f-f$ полос люминесценции для ионов Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} и Tm^{3+} ничтожно малы при 293 К, и $f-f$ полосы наиболее заметны только для комплекса Tb^{3+} . Для комплексов Sm^{3+} и Tm^{3+} с 2-меркаптобензотиазолом $f-f$ полосы в спектрах люминесценции отсутствуют даже при 77 К.

Как упоминалось ранее, для того, чтобы энергия эффективно передавалась с возбужденного лиганда на Ln^{3+} , необходимо, чтобы энергии уровней лиганда были больше энергий термов ионов лантанидов: $E(\text{лиганда}) > E(\text{Ln}^{3+})$. Используя это условие, М.А. Каткова и др. попробовали объяснить различие интенсивностей $f-f$ полос в спектрах люминесценции комплексов Ln^{3+} с 2-меркаптобензотиазолом. Энергия координированного 2-меркаптобензотиазолята в T_1 -состоянии равна 18500 см^{-1} ; энергии возбужденных термов Ln^{3+} приведены на Рис. 1.15. Из этого видно, что передача энергии на ионы Eu^{3+} и Sm^{3+} разрешена. Однако, $f-f$ полосы присутствуют только в спектре люминесценции комплекса Eu^{3+} ($E(^5\text{D}_0) = 16920 \text{ см}^{-1}$). Вероятнее всего, Sm^{3+} ($E(^4\text{G}_{5/2}) = 17700 \text{ см}^{-1}$) не люминесцирует из-за малого зазора между резонансными уровнями, что приводит к быстрой обратной передаче энергии на лиганд и к последующей диссипации энергии. Что касается люминесценции комплексов Tb^{3+} ($E(^5\text{D}_4) = 20500 \text{ см}^{-1}$) и Tm^{3+} ($E(^1\text{G}_4) = 21000 \text{ см}^{-1}$), то у первого комплекса ничтожно малоинтенсивная $f-f$ люминесценция наблюдается, а для у второго её нет. У обоих комплексов $E(^5\text{D}_4)$ и $E(^1\text{G}_4)$ больше $E(T_1)$ координированного 2-меркаптобензотиазола. Как предполагают М.А. Каткова и др., в комплексе Tb^{3+} сенсибилизация $f-f$ люминесценции происходит 2-меркаптобензотиазолят-анионом в возбужденном S_1 -состоянии ($E(S_1) = 25100 \text{ см}^{-1}$).

Ещё одним типом S-донорного лиганда являются 1,1-дитиолатные лиганды: дитиофосфинаты и дитиокарбаматы. Литературы по люминесцентным свойствам этих комплексов лантанидов достаточно мало, а по люминесценции дитиофосфинатных комплексов практически отсутствует. Стоит выделить работу [89] по люминесценции дитиокарбаматного тетракис-комплекса $\text{Na}[\text{Eu}(\text{Me}_2\text{NCS}_2)_4] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$. В спектре поглощения данного комплекса имеется полоса LMCT в видимой области спектра от 400 до 550 нм, из-за которой комплекс имеет оранжевый цвет. Люминесценция Eu^{3+} в комплексе появляется только при низкой температуре $T < 100 \text{ K}$. Отличительной чертой спектра

возбуждения люминесценции на $\lambda_{\text{взл}} = 612$ нм является отсутствие полос внутрилигандных переходов координированного $\text{Me}_2\text{NCS}_2^-$. Это показывает, что перенос энергии с возбужденных состояний $\text{Me}_2\text{NCS}_2^-$ на Eu^{3+} не происходит. Однако, на спектре возбуждения имеется полоса LMCT с $\text{Me}_2\text{NCS}_2^-$ на Eu^{3+} , а это значит, что энергия передается с LMCT состояния на $^5\text{D}_0$. Из-за того, что интенсивности $f\text{-}f$ полос иона Eu^{3+} и LMCT полосы сравнимы, можно сделать вывод о малоэффективности этого пути сенсибилизации люминесценции Eu^{3+} . Время жизни люминесценции Eu^{3+} при 4.2 К равно 0.11 мс, и оно постепенно уменьшается с ростом температуры.

Анализируя имеющуюся информацию о возбуждении люминесценции Eu^{3+} через полосу LMCT $\text{O} \rightarrow \text{Eu}$, на примере полиоксометаллоевропатах можно сделать вывод, что уровень LMCT $\text{O} \rightarrow \text{Eu}$ расположен выше по энергии, чем $^5\text{D}_0$, и не так сильно зависит от температуры [165]. На основании этого можно сделать вывод о термальном пересечении уровня LMCT $\text{S} \rightarrow \text{Eu}$ с термом $^5\text{D}_0$ в комплексе $\text{Na}[\text{Eu}(\text{Me}_2\text{NCS}_2)_4] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ (Рис. 1.16) [28]. Для сравнения, $E(\text{LMCT } \text{O} \rightarrow \text{Eu}) = 32000 \text{ см}^{-1}$ в $\text{LaWO}_4\text{Cl}:\text{Eu}^{3+}$ и $\text{La}_3\text{WO}_6\text{Cl}_3:\text{Eu}^{3+}$ [31], а $E(\text{LMCT } \text{S} \rightarrow \text{Eu}) = 20500, 24000, 26000 \text{ см}^{-1}$ в $\text{Na}[\text{Eu}(\text{Me}_2\text{NCS}_2)_4] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ [89].

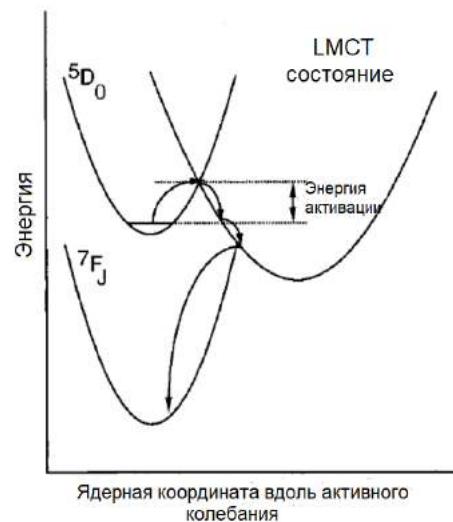


Рис. 1.16. Пересечение термов Eu^{3+} и уровня LMCT вдоль ядерной координаты [28].

Достаточное количество работ посвящено синтезу разнолигандных дитиокарбаматных комплексов лантанидов с 1,10-фенантролином (Phen) и 2,2'-бипиридином (2,2'-bipy) – $\text{Ln}(\text{L})(\text{R}_2\text{NCS}_2)_3$, где L – Phen или 2,2'-bipy, R – алкильный радикал [34, 63, 136]. Их целью являлся поиск комплексов с высокой эффективностью поглощения света и улучшенной сенсибилизацией люминесценции Ln^{3+} . Исходной предпосылкой для синтеза таких комплексов было то, что большое число лигандов в комплексе позволит заполнить все координационные места вокруг Ln^{3+} и предотвратить тушение $f\text{-}f$ люминесценции молекулами растворителя, особенно молекулами H_2O [25, 66, 147]. Более подробно люминесцентные свойства таких комплексов описаны в [63, 136].

W.M. Faustino и др. впервые наблюдали люминесценцию Eu^{3+} в твердом комплексе $\text{EuPhen}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3$ при комнатной температуре (300 K). Спектр люминесценции при 77 K и спектры возбуждения люминесценции ($\lambda_{\text{воз}} = 612 \text{ нм}$) при 77 и 300 K приведены на Рис. 1.17 [63].

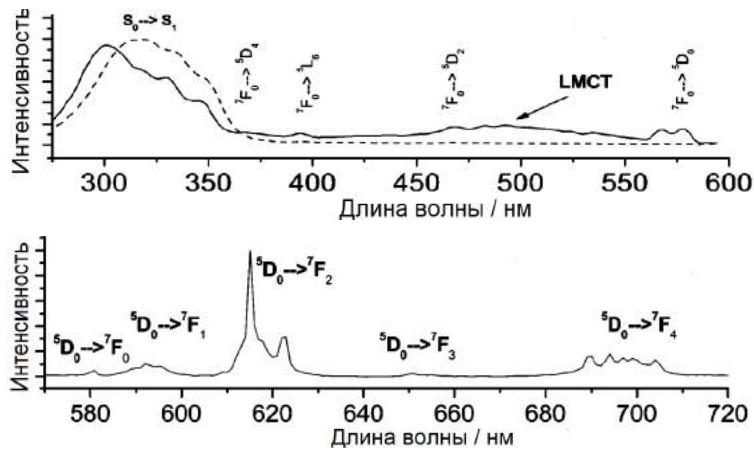


Рис. 1.17. Наверху: спектры возбуждения люминесценции $\text{EuPhen}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3$ $\lambda_{\text{воз}} = 612 \text{ нм}$ при 70 K (сплошная линия) и 300 K (пунктирная линия) [63]. Внизу: спектр люминесценции твердого $\text{EuPhen}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3$ при 70 K [63].

Спектры возбуждения были интерпретированы следующим образом: широкая полоса в УФ области до 350 нм принадлежит координированному Phen ($S_0 \rightarrow S_1$ переход) при 70 и 300 K, а широкая полоса в видимой области 450–550 нм при 77 K является полосой LMCT, как в [89]. Можно увидеть, что спектр возбуждения при 300 K, в отличие от спектра возбуждения при 77 K, не имеет $f-f$ полос и полосы LMCT. Авторы объяснили отсутствие $f-f$ полос очень быстрым переносом энергии $^5\text{D}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow \text{LMCT}$ (энергия состояния LMCT немного больше, чем энергии $^5\text{D}_1$ и $^5\text{D}_0$), после которого комплекс в состоянии LMCT быстро переходит в основное состояние.

Времена жизни люминесценции Eu^{3+} в $\text{EuPhen}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3$ равны $224 \pm 10 \mu\text{s}$ при 77 K и $90 \pm 15 \mu\text{s}$ при 300 K, что меньше обычных времен жизни люминесценции Eu^{3+} в комплексах с O- и N-донорными лигандами при 300 K ($\approx 1 \text{ мс}$) [11, 66, 106, 115, 144, 157].

Таким образом, W.M. Faustino и др. сделали вывод, что процесс передачи энергии $^5\text{D}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow \text{LMCT}$ является основной причиной тушения люминесценции Eu^{3+} в $\text{EuPhen}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3$.

M.D. Regulacio и др. зарегистрировали спектры люминесценции при 300 K для комплексов $\text{LnPhen}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3$, где $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$ и Dy [136]. Однако, они не оценили численных значений QY люминесценции и описывали фотофизические процессы, сравнивая между собой интенсивности люминесценции комплексов. Разные интенсивности $f-f$ люминесценции комплексов $\text{LnPhen}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3$ авторы объясняют

различием энергетического зазора между T_1 -уровнем Phen и нижними излучательными термами Ln^{3+} , а также возможностью процесса LMCT.

Энергия T_1 -состояния $\text{Et}_2\text{NCS}_2^-$ была определена из спектров фосфоресценции тетракис-комплексов $\text{NH}_2\text{Et}_2[\text{Gd}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_4]$ и $\text{NH}_2\text{Et}_2[\text{La}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_4]$ и равна 23095 см^{-1} (полоса с максимумом на 433 нм). Энергия T_1 -уровня координированного Phen равна 22222 см^{-1} . Это значение получили из спектра фосфоресценции $\text{GdPhen}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3$, максимумы полос в котором совпадают с максимумами полос в спектре фосфоресценции $\text{Gd}(\text{Phen})_2\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [166]. Сравнивая энергии T_1 -уровней координированных $\text{Et}_2\text{NCS}_2^-$ и Phen, авторы предположили, что в комплексе, возможно, может происходить перенос энергии с T_1 -уровня Phen на T_1 -уровень $\text{Et}_2\text{NCS}_2^-$ (T-T перенос энергии). Стоит отметить, что подобный перенос энергии между разными лигандами происходит в комплексе SmPhen(DBM)_3 , где DBM – дibenзоилметан [143]. Перенос энергии в этом случае происходит внутри комплекса с возбужденных S_1 - и T_1 -уровней Phen на нижележащие возбужденные S_1 - и T_1 -уровни DBM.

Термы $^5\text{D}_2$, $^5\text{D}_1$, $^5\text{D}_0$ (17500 см^{-1}) иона Eu^{3+} располагаются ниже T_1 -уровня Phen, и депопуляция люминесцентного $^5\text{D}_0$ уровня происходит на уровень LMCT [63].

Терм $^5\text{D}_4$ иона Tb^{3+} (20500 см^{-1}) располагается ниже по энергии, чем T_1 -уровень Phen. Но из-за маленького энергетического зазора ($\Delta E \approx 1700 \text{ см}^{-1}$) происходит обратная передача энергии на Phen и последующая её диссипация. Из-за этого люминесценция Tb^{3+} тушится. То же самое характерно и для иона Dy^{3+} ($\Delta E = 1200 \text{ см}^{-1}$, так как нижний излучательный терм – $^4\text{F}_{9/2}$ (21000 см^{-1})).

Комpleксы Sm^{3+} и Pr^{3+} люминесцируют ярче других, так как термы этих ионов располагаются значительно ниже T_1 -уровня Phen ($\Delta E > 2500\text{--}3500 \text{ см}^{-1}$), и нет обратного переноса энергии на Phen, как в комплексах Tb^{3+} и Dy^{3+} . Ион Sm^{3+} имеет нижние термы $^4\text{G}_{7/2}$ (20050 см^{-1}), $^4\text{F}_{3/2}$ (18700 см^{-1}), $^4\text{G}_{5/2}$ (17700 см^{-1}), среди которых люминесцентный – $^4\text{G}_{5/2}$. Ион Pr^{3+} имеет четыре нижних возбужденных терма: $^1\text{I}_6$ (21000 см^{-1}), $^3\text{P}_1$ (20800 см^{-1}), $^3\text{P}_0$ (20050 см^{-1}) и $^1\text{D}_2$ (16500 см^{-1}) (Рис. 1.15), которые близки по энергии к T_1 -уровню Phen. Кроме того, комплексы Sm^{3+} и Pr^{3+} не имеют полосы LMCT с $\text{Et}_2\text{NCS}_2^-$ в спектре возбуждения люминесценции из-за достаточно низких значений их окислительно-восстановительных потенциалов (Таблица 1.1).

Стоит отметить, что простые комплексы Sm^{3+} , Pr^{3+} и Dy^{3+} с Phen также обладают крайне слабой люминесценцией: квантовые выходы их $f\text{-}f$ люминесценции не превышают значения 10^{-3} [76, 114, 129].

Таким образом, комплексы лантанидов с S-донорными лигандами (тиоляты, 2-меркаптобензотиазоляты и дитиокарбаматы), как правило, обладают слабой $f\text{-}f$

люминесценцией. Причиной этого является то, что такие лиганды плохо её сенсибилизируют, так как времена жизни их возбужденных состояний очень короткие. Кроме того, в таких комплексах возможны процессы: LMCT с S-донорного лиганда на некоторые ионы лантанидов (Eu^{3+} , Yb^{3+} и Sm^{3+}) и Т-Т перенос энергии между разными лигандами в смешанных комплексах, что также может приводить к тушению люминесценции комплексов.

1.3.3. Фотоиндуцированные окислительно-восстановительные процессы в комплексах лантанидов

Помимо хорошо описанного процесса переноса энергии на ионы трехвалентных лантанидов, между возбужденной органической молекулой (лигандом или свободной) и ионом лантанида может происходить фотоиндуцированный перенос электрона (ПЭТ).

Термодинамическим условием для инициирования такого ПЭТ является то, чтобы энергия возбужденного состояния была достаточна для образования двухвалентного иона Ln^{2+} и катион-радикала органической молекулы. Это условие достаточно редко выполняется, поэтому в литературе имеется не так много таких примеров [5, 9, 45, 71, 73, 74, 86, 126, 146, 155, 169]. Возможность процесса можно оценить через вычисление изменения свободной энергии Гиббса в реакции $\text{L}^* + \text{Ln}^{3+} \rightarrow \text{L}^{+} + \text{Ln}^{2+}$, где L – это органическая молекула, по формуле Веллера [86]:

$$\Delta G(\text{ПЭТ}) = E(\text{L}^{+}/\text{L}) - E(\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+}) - E(\text{L}^*) - e^2/\epsilon r, \quad (1.2)$$

где $E(\text{L}^{+}/\text{L})$ – окислительно-восстановительный потенциал L^{+}/L , $E(\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+})$ – окислительно-восстановительный потенциал $\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+}$ (Таблица 2.1), $E(\text{L}^*)$ – энергия L в возбужденном состоянии (S_1 или T_1), $e^2/\epsilon r$ – кулоновское отталкивание между L^{+} и Ln^{2+} , r – расстояние между ними, ϵ – диэлектрическая проницаемость, e – элементарный заряд. Обычно, в указанных работах пренебрегают оценкой вклада кулоновского отталкивания (< 0.2 эВ [86]) из-за трудностей расчета, связанных с определением расстояний между L^{+} и Ln^{2+} .

Одной из таких пар, в которой может происходить ПЭТ, является пара Ln^{3+} и фрагмент индола, который может входить в состав аминокислоты триптофана [5, 6, 71, 146] или быть присоединенным через $-\text{CH}_2-$ мостик к молекуле этилендиаминтетрауксусной кислоты (индол- CH_2 -ЭДТА) [9, 87]. Во всех упомянутых

работах образующиеся продукты ПЭТ: катион-радикал индола и Ln^{2+} , напрямую не наблюдали. О протекании ПЭТ судили по тушению люминесценции индола в триптофане и индол- CH_2 -ЭДТА, и единственной оцениваемой количественной характеристикой являлось относительное понижение интенсивности люминесценции фрагмента индола.

В [5] исследовали тушение люминесценции свободного триптофана ($QY = 0.14$ в воде [60]) комплексами Eu^{3+} : $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 1,1,1,2,2,3,3-гептафтор-7,7-диметилюктандионат-4,6 европия(III) ($\text{Eu}(\text{fod})_3$), в этаноле в нормальных условиях. В обоих случаях присутствие комплексов в растворе уменьшает интенсивность люминесценции триптофана. Однако, в случае $\text{Eu}(\text{fod})_3$, согласно выводам, сделанными В.П. Казаковым и др. из зависимостей Штерн-Фольмера, картина фотофизических процессов выглядит сложнее, чем описано выше: акцептором электрона выступает не центральный Eu^{3+} , а координированный анион fod^- . Дело в том, что свободный fodH также способен тушить люминесценцию триптофана, и из-за окружения координированных анионов fod^- невозможен близкий прямой контакт Eu^{3+} с триптофаном, необходимый для переноса электрона на металлический центр.

В [9] синтезировали комплексы La^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} и Yb^{3+} с индол- CH_2 -ЭДТА, 1-бензил-ЭДТА, 1-(параметоксибензил)-ЭДТА и 1-(парацианобензил)-ЭДТА (Рис. 1.18(справа)). Во всех этих комплексах ароматические заместители не связаны с Ln^{3+} напрямую, а через ЭДТА. Все указанные бензиловые и индолевые группы обладают регистрируемой флуоресценцией, поэтому авторы оценивали тушение люминесценции этих групп в комплексах Ln^{3+} . Значения относительной интенсивности флуоресценции комплексов приведены на Рис. 1.18(слева). Из графика видно, что тушение люминесценции происходит сильнее в двух комплексах Ln^{3+} , а именно в комплексах Yb^{3+} и Eu^{3+} , наиболее способных к восстановлению. Кроме того, люминесценция 1-(парацианобензил)-ЭДТА эффективно тушится только в комплексе Eu^{3+} , так как фрагмент парацианобензила хуже окисляется по сравнению с другими заместителями.

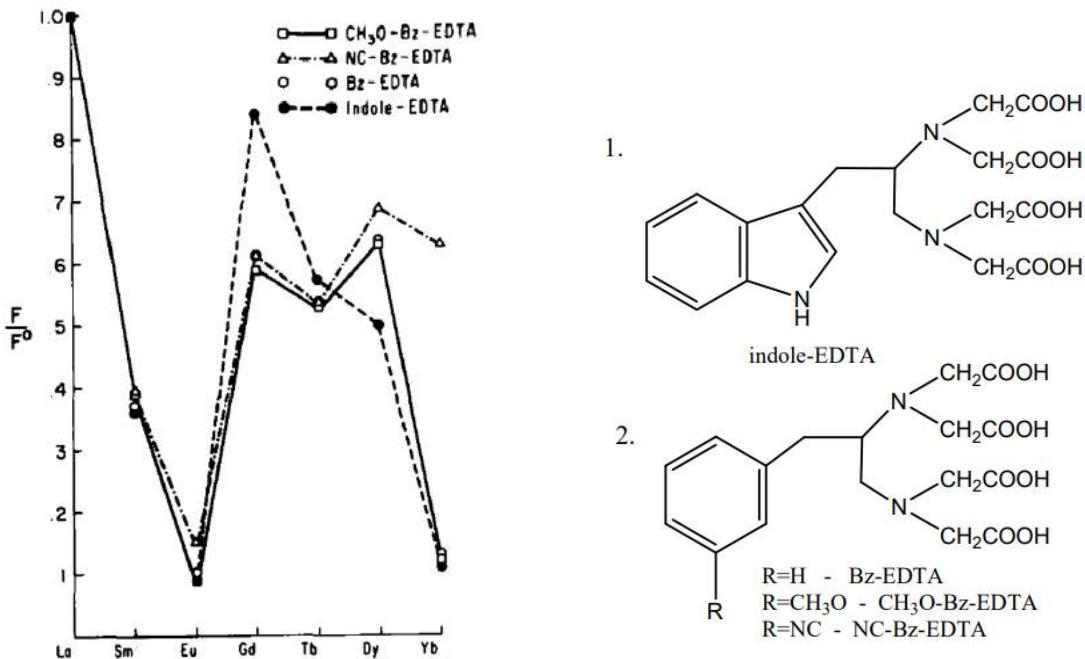


Рис. 1.18. Слева: отношение интенсивностей люминесценции комплексов La³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺ и Yb³⁺ к интенсивности люминесценции комплекса La³⁺ [9]. Обозначения: CH₃O-Bz-EDTA – 1-(параметоксибензил)-ЭДТА, NC-Bz-EDTA – 1-(парацианобензил)-ЭДТА, Bz-EDTA – 1-бензил-ЭДТА, и indole-CH₂-ЭДТА – индол-CH₂-ЭДТА. Справа: структурные формулы соответствующих лигандов.

Также для комплексов Gd³⁺ и La³⁺ с индол-CH₂-ЭДТА и NC-Bz-ЭДТА были зарегистрированы спектры фосфоресценции и получены времена жизни фосфоресценции боковых групп – индола и NC-Bz: для комплексов Gd³⁺ $\tau = 3.0$ и 1.1 с, соответственно, и для комплексов La³⁺ $\tau = 6.2$ и 3.4 с, соответственно. В случае комплексов Eu³⁺, Sm³⁺, Dy³⁺ и Tb³⁺ фосфоресценция практически полностью отсутствовала. В комплексе Eu³⁺ причиной тушения фосфоресценция был ПЭТ. В комплексах Sm³⁺, Dy³⁺ и Tb³⁺ фосфоресценция ароматических групп отсутствовала из-за эффективного переноса энергии, вследствие чего наблюдали *f-f* люминесценцию.

Важным результатом данных наблюдений является необходимость принимать во внимание возможность протекания ПЭТ в паре Eu^{3+}/Yb³⁺-триптофан при применении комплексов Ln³⁺ в биоимиджинге, так как триптофан входит в состав белков.}

В [71, 146] получили комплексы Yb³⁺, Eu³⁺ и других лантанидов с белком парвальбумином, в котором места двух Ca²⁺ занимают Ln³⁺. По сравнению с обычным белком и его комплексами с другими Ln³⁺, комплексы парвальбумина с Yb³⁺ и Eu³⁺ показали пониженную флуоресценцию триптофана из-за ПЭТ (в 0.46 и 0.26 раз, соответственно). Более того, так как расстояние между индольным кольцом триптофана и Ln³⁺ в исследуемых комплексах составляет 8–11 Å, то можно сделать вывод, что в паре Eu^{3+}/Yb³⁺-триптофан протекает удаленный перенос электрона.}

Авторы также оценили изменение свободной энергии Гиббса $\Delta G(\text{ПЭТ})$ в комплексах парвальбумина с Yb^{3+} и Eu^{3+} , равные -1.54 и -2.24 эВ, соответственно.

Примечательным в [71] является то, что при облучении комплекса парвальбумина с Yb^{3+} УФ светом ($\lambda_{\text{возб}} = 290$ нм) была зарегистрирована относительно интенсивная $f\text{-}f$ люминесценция Yb^{3+} (${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$, $\lambda_{\text{изл}} = 977$ нм), а в случае Eu^{3+} $f\text{-}f$ люминесценция отсутствовала. W.D. Horrocks Jr. и др. объяснили это различие разными путями возвращения пар $\text{Yb}^{2+}\text{-триптофан}^{++}$ и $\text{Eu}^{2+}\text{-триптофан}^{++}$ в исходное состояние. На Рис. 1.19 приведены уровни энергий для участников ПЭТ. В паре $\text{Yb}^{3+}\text{-триптофан}$ люминесцентный ${}^2\text{F}_{5/2}$ терм иона Yb^{3+} расположен ниже уровня энергии $\text{Yb}^{2+}\text{-триптофан}^{++}$, поэтому исчезновение состояния $\text{Yb}^{2+}\text{-триптофан}^{++}$ может приводить либо к появлению люминесцирующего Yb^{3+} , либо к появлению сразу исходной невозбужденной пары без сопутствующей люминесценции. А в паре $\text{Eu}^{3+}\text{-триптофан}$ уровень энергии пары $\text{Eu}^{2+}\text{-триптофан}^{++}$ расположен ниже, чем терм ${}^5\text{D}_0$ иона Eu^{3+} , поэтому на пути к основному состоянию возбужденный Eu^{3+} не образуется и $f\text{-}f$ люминесценция отсутствует.

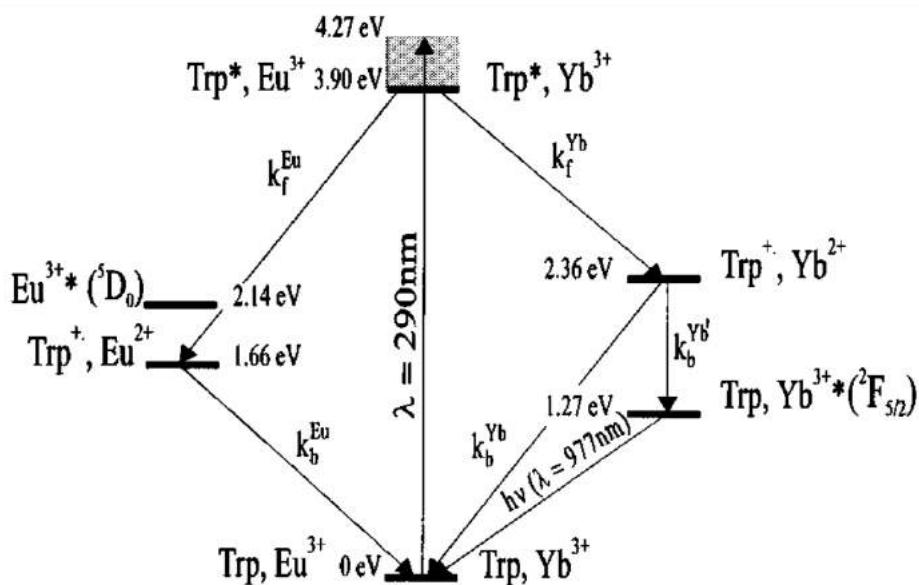


Рис. 1.19. Уровни энергий для участников реакции $\text{Trp}^* + \text{Ln}^{3+} \rightarrow \text{Trp}^{++} + \text{Ln}^{2+}$ (Ln = Eu, Yb). Обозначения: Trp – триптофан [71].

Сенсибилизация люминесценции Yb^{3+} через состояние $\text{Yb}^{2+}\text{-триптофан}^{++}$ в [71] привлекла внимание сотрудников лаборатории Полиядерных Металлорганических Соединений под руководством М.Н. Бочкарева Института Металлоорганической Химии РАН с целью получения эффективной люминесценции комплексов Yb^{3+} и их электролюминесценции в OLED [73, 126]. Так как Yb^{3+} люминесцирует в ближней ИК области спектра, где биологические ткани и жидкости относительно прозрачны [61], его комплексы также можно использовать в биоимиджинге. В лаборатории были синтезированы комплексы $\text{Yb}(\text{SSN})_3$ и $\text{Yb}_2(\text{OSN})_6$, где SSN –

2-(2'-меркаптофенил)бензотиазолат, OSN – 2-(2'-меркаптофенил)бензоксазолат, а также комплексы $\text{Yb}_2(\text{NpOON})_6$ и $\text{Yb}_2(\text{NpSON})_6$, где NpOON – 3-(2-бензоксазол-2-ил)-2-нафтолат, и NpSON – 3-(2-бензотиазол-2-ил)-2-нафтолат [73, 126]. Эти комплексы обладают сравнительно интенсивной *f-f* люминесценцией в твердом состоянии, но в растворе её возбуждение не происходит. Однако, все эти четыре комплекса обладают яркой электролюминесценцией на 978 нм.

Ещё одной парой с возможностью протекания ПЭТ является пара Ln^{3+} -амин, так как амины являются сильными донорами электрона.

В [155] наблюдали ПЭТ с возбужденного в S_1 -состоянии свободного дифениламина (ДФА) на Ln^{3+} в воде, что приводило к тушению флуоресценции ДФА. В спектрах промежуточного поглощения раствора ДФА с добавлением ионов Eu^{3+} , Sm^{3+} и Dy^{3+} наблюдали появление полос поглощения катион-радикала ДФА. Используя $E^\circ(\text{ДФА}^+/\text{ДФА}) = 0.85$ эВ и $E(\text{ДФА}^*) = 3.81$ эВ, можно оценить изменение $\Delta G(\text{ПЭТ})$ для всех ионов Ln^{3+} и сделать вывод, что в данном РЕТ теоретически могут участвовать Eu^{3+} , Yb^{3+} , Sm^{3+} , Nd^{3+} , Dy^{3+} , Pr^{3+} и Ho^{3+} , расположенные в ряду от более отрицательных значениях ΔG к менее. Ионы Er^{3+} , Tb^{3+} и Gd^{3+} имеют положительные значения ΔG . На практике получилась другая картина. Полученные из зависимостей Штерна-Фольмера, бимолекулярные константы тушения для различных Ln^{3+} уменьшались в ряду: Eu^{3+} , Yb^{3+} , Gd^{3+} , Pr^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} и Nd^{3+} , и их значения равны 15.9, 13.9, 10.6, 8.7, 7.8, 6.5, 5.7, 4.4, 3.0 и $2.9 \times 10^{-9} \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$, соответственно. При этом авторы не дают ясного объяснения такому расхождению, хотя в случае иона Gd^{3+} тушение можно было бы объяснить с помощью эффекта «тяжелого атома». Стоит отметить, что в этих экспериментах перенос энергии с ДФА (в S_1 -состоянии) на ионы Ln^{3+} практически не наблюдался.

Важным является то, что ДФА образует комплексы с Ln^{3+} с небольшими константами равновесия, лежащими в диапазоне величин $0.8\text{--}2.8 \text{ M}^{-1}$. Данные величины были оценены по изменению спектра поглощения ДФА при увеличении концентрации Ln^{3+} в растворе. Протеканием данного комплексообразования при анализе результатов эксперимента пренебрегли из-за его незначительного вклада.

Похожую реакцию переноса электрона с трифениламина (NPh_3) на возбужденный комплекс $\text{Eu}(\text{Phen})_3^{3+}$ в CH_3CN , при котором квантовый выход *f-f* люминесценции уменьшался, наблюдали в [169]. Также, с помощью спектроскопии промежуточного поглощения наблюдали появление и исчезновение полос поглощения катион-радикала трифениламина NPh_3^{+} в спектрах.

1.3.4. Металл-органические каркасные структуры на основе терефталатов лантанидов

Синтез и люминесценция металл-органических каркасных структур (MOF) на основе терефталатов различных ионов лантанидов Ln^{3+} (Eu^{3+} , Sm^{3+} , Nd^{3+} и Pr^{3+}) описаны в [51]. Терефталаты часто используются в роли линкеров в люминесцирующих MOF с ионами лантанидов, потому что интенсивно поглощают свет в УФ области спектра и хорошо сенсибилизируют люминесценцию Ln^{3+} [13, 49, 154].

MOF на основе гетерометаллических комплексов различных лантанидов с терефталатами привлекают внимание исследователей благодаря возможности варьирования яркости и цвета люминесценции при изменении процентного содержания каждого из ионов лантанида. Первый такой MOF, имеющий состав $\text{Gd}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{bdc}_3\cdot 3\text{ДМФА}\cdot \text{H}_2\text{O}$, где ДМФА – это N,N-диметилформамид, и bdc – терефталат (1,4-бензолдикарбоксилат), получили в [111]. Присутствие в MOF второго иона Gd^{3+} , который является сильно парамагнитным, может увеличивать эффективность интеркомбинационной конверсии ($\text{S}_1\rightarrow\text{T}_1$ конверсии) в терефталате (эффект «тяжелого атома»), что, как утверждают авторы в [111], может способствовать «эффекту антенны».

Гетерометаллические MOF с тремя Ln^{3+} – Gd^{3+} , Eu^{3+} и Tb^{3+} ($(\text{Gd}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Tb}_y)_2\text{bdc}_3$, где $x + y \leq 1$), согласно данным РФА, имеют сложный состав: MOF с концентрацией Eu^{3+} до 7 ат. % состоит из одной фазы (1), при концентрации Eu^{3+} 9 ат. % он состоит из двух фаз (1) и (2) [112]. Фаза (1) изоструктурна фазе $[\text{Eu}_2\text{bdc}_3\cdot 2\text{ДМФА}\cdot \text{H}_2\text{O}]\cdot \text{ДМФА}$, о которой сообщали как сами авторы в более ранней работе [111], так и R. Decadt и др. в [51]. Фаза (2) изоструктурна фазе $\text{Eu}_2\text{bdc}_3\cdot 2\text{ДМФА}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

О наличии двух кристаллических фаз, кроме данных РФА, можно судить по спектрам люминесценции. Как было сказано ранее, спектр люминесценции Eu^{3+} имеет узкие полосы, соответствующие переходам $^5\text{D}_0\rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0-4$). Тонкая структура этих полос зависит от симметрии координационного окружения иона. Подробная схема расщепления каждой полосы в зависимости от симметрии окружения составлена A. Sengupta и др. [141]. Переход $^5\text{D}_0\rightarrow ^7\text{F}_0$ запрещен по четности, однако запрет частично снимается, когда Eu^{3+} находится в координационном окружении с низкой симметрией без центра инверсии, например: C_n , C_{nv} и C_s [104]. Согласно спектрам люминесценции и схеме A. Sengupta и др., в фазе (1) окружение из 8 атомов Eu^{3+} имеет форму искаженной тетрагональной антипризмы с симметрией C_{4v} или C_4 , а в фазе (2) окружение из 9 атомов имеет форму искаженной одношапочкой тетрагональной антипризмы с симметрией C_{2v} или ниже.

Металл-органические каркасные структуры $(\text{Gd}_{0.5}\text{Ln}_{0.5})_2\text{bdc}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, где $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$ и Sm , могут быть синтезированы в твердофазной механохимической реакции $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с терефталевой кислотой [13]. Eu^{3+} и Tb^{3+} в таких MOF люминесцируют с одними временами, равными 0.28 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$) и 0.81 мс ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$), соответственно, что указывает на наличие только одной кристаллической фазы. Sm^{3+} люминесцирует с двумя временами – 0.006 и 0.062 (малый вклад) мс ($^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$).

Таким образом, можно сделать вывод, что металл-органические каркасные структуры на основе гетерометаллических комплексов различных лантанидов с терефталатами могут содержать одну или две кристаллические фазы, отличающиеся количеством молекул растворителя (например, H_2O и/или ДМФА), координированных к центральному иону Ln^{3+} . В дополнении к РФА, наличие одной и более фаз можно установить с помощью анализа тонкой структуры узких $f-f$ полос Eu^{3+} в люминесцентной спектроскопии, и по результатам обработки кинетик исчезновения $f-f$ люминесценции.

Заключение

Все фотофизические процессы внутри комплексов лантанидов можно разделить на две части: процессы связанные с лигандром, которые отражены в диаграмме Яблонского, и процессы, связанные с присутствием иона лантанида. В первую группу входят процессы, которые характерны почти для всех органических молекул: излучательные и безызлучательные исчезновения возбужденных синглетного и триплетного состояний. Во вторую группу можно включить перенос энергии электронного возбуждения с возбужденного лиганда на ион лантанида с последующей его люминесценцией. Люминесценция иона лантанида может тушиться из-за переноса энергии на колебательные уровни молекул, особенно на связь OH молекулы воды, а также из-за переноса энергии (как правило, обратного) на органический лиганд.

Молекулы органических веществ могут проявлять в растворе и в твердом состоянии специфичные для них свойства. Производные 1,8-нафталимида, благодаря $\pi-\pi$ взаимодействию двух ароматических систем, образуют агрегаты в сильно полярных или неполярных растворителях, а производные 1,10-фенантролина образуют протонированные формы при низких pH. Способность двух 1,8-нафталимидов к $\pi-\pi$ взаимодействию имеет практическое применение в синтезе различных металл-органических каркасных структур, в которых два 1,8-нафталимидных фрагмента являются структурообразующими.

Ионы Ln^{3+} , а именно: Eu^{3+} , Yb^{3+} и Sm^{3+} , могут восстанавливаться до Ln^{2+} в процессе фотоиндуцированного переноса электрона с окружающих молекул (лиганда или свободной органической молекулы) за счет либо собственной энергии возбуждения, либо энергии возбужденной молекулы. Протекание такого переноса электрона сильно зависит от свойств молекул, например: в роли доноров электрона охотнее вступают молекулы с фрагментом индола или ароматические амины – дифениламин или трифениламин. Как правило, появляющаяся пара Ln^{2+} -катион-радикал живет короткое время, так как ион Ln^{2+} является очень сильным восстановителем, что способствует быстрому обратному переносу электрона. Экспериментально перенос электрона можно наблюдать как обычное тушение $f-f$ люминесценции комплекса или флуоресценции органической молекулы. Кроме того, в некоторых случаях образование катион-радикала молекулы можно зафиксировать с помощью техники промежуточной спектроскопии, при условии, что он обладает интенсивным поглощением и достаточно удален от Ln^{2+} , чтобы избежать быстрого обратного переноса электрона.

2.1. Приборы и материалы

Для получения спектров промежуточного поглощения и кинетик исчезновения промежуточных частиц использовали метод лазерного импульсного флеш-фотолиза. В качестве источника возбуждающего излучения использовали импульсы третьей и четвертой гармоники (355 и 266 нм, соответственно) неодимового лазера (YAG:Nd³⁺) с длительностью 6–7 нс и энергией 4–30 мДж. Лазерное излучение фокусировали на отверстие диаметром 2 мм (площадь 0.03 см²), через которое пропускали зондирующий свет от ксеноновой лампы ДКСШ-150. На эту лампу, горящую в режиме дежурной дуги, на время эксперимента накладывается импульс тока (около 150 А) длительностью около 1 мс, что увеличивает интенсивность зондирующего света на два порядка. Зондирующий свет после лазерного импульса проходит через монохроматор и преобразуется в электрическую форму с помощью ФЭУ-84, сигнал с которого поступает на широкополосный усилитель. Далее с помощью АЦП из сигнала промежуточного поглощения вычитается сигнал зондирующего света, затем он поступает на компьютер. Чувствительность установки по оптической плотности – 5×10^{-4} , спектральный диапазон – 280–800 нм, временное разрешение – 50 нс.

Для измерения энергии лазерного импульса применяли систему фирмы Gentec-EO (Канада) (монитор SOLO-2 и пироэлектрическая измерительная головка QE25SP-H-MB).

Спектры поглощения соединений были зарегистрированы с помощью спектрофотометра HP 8354 фирмы «Hewlett Packard» в кварцевых кюветах.

Спектры возбуждения и испускания люминесценции были записаны на флуориметре FLS920 фирмы Edinburg Instruments с высокой чувствительностью и высоким спектральным разрешением до 0.05 нм. Источником возбуждающего света в данном флуориметре является ксеноновая дуговая лампа CW 450 Вт. Она позволяет возбуждать люминесценцию образцов при действии света с длинами волн в диапазоне 230–1000 нм. Для получения кинетик люминесценции при комнатной температуре использовали лазерные диоды (EPLD) на длинах волн 280 и 320 нм с длительностью импульсов 0.6 нс. Для регистрации испускаемого излучения в флуориметре предусмотрен ФЭУ счетчик фотонов.

Термогравиметрический анализ проводился при помощи TG 209 F1 Libra вакуум-плотных микро-термовесов (Netzsch, Германия). Спектры люминесценции для

металл-органических каркасных структур на основе гетерометаллических комплексов терефталатов европия–лютеция были зарегистрированы с помощью флуориметра Fluorolog-3 (Horiba Jobin Yvon, Япония). Кинетики исчезновения люминесценции были получены также с использованием флуориметра Fluorolog-3 с использованием импульсной ксеноновой лампы с длительностью импульса 3 мкс.

Абсолютные значения квантовых выходов люминесценции для металл-органических каркасных структур были получены с помощью приставки Fluorolog-3 Quanta-phi. Для получения относительных квантовых выходов при анализе остальных химических соединений в растворе и в твердом состоянии использовали антрацен как стандарт, квантовый выход которого в ацетонитриле равен 0.28 и в твердом состоянии – 0.94 [50, 161]. Для получения квантовых выходов люминесценции в водных

$$\frac{n_{H_2O}^2}{n_{CH_3CN}^2} = 1.079$$

растворах, измеренные значения умножали на поправку , связанную с разными коэффициентами преломления воды n_{H_2O} и ацетонитрила n_{CH_3CN} .

2.2. Программное обеспечение

Программное обеспечение ANALYSIS в установке импульсного флеш-фотолиза позволяет проводить аппроксимацию полученных кинетических данных кривыми первого и второго порядков, а также суммой двух экспонент. Для увеличения отношения сигнал/шум предусмотрена возможность цифрового накопления кинетик. Количество накоплений может быть произвольным. Обычно кривая представляет собой результат от 5 до 20 накоплений. Полученные данные перезаписывали в формате ASCII, что позволяло импортировать и обрабатывать их в различных программах. Для представления полученных данных в графическом виде использовали программу ORIGIN 7.5.

Для обработки кинетических кривых изменения оптической плотности, зарегистрированных методом лазерного импульсного фотолиза, было использовано программное обеспечение «SPARK» (Software for Photochemical kinetic Analysis using Runge-Kutta method with global optimization), разработанное к.х.н. А.В. Коломеец. Программа позволяет осуществлять решение системы дифференциальных уравнений, соответствующих заданной схеме фотохимических превращений, для неограниченного количества кинетических кривых, а также проводить автоматическую подгонку десятков

входных параметров (константы скоростей реакций, коэффициенты поглощения и начальные концентрации интермедиатов) [7].

Для обработки кинетик люминесценции использовали программное обеспечение FAST, разработанное фирмой Edinburg Instruments. Данная программа позволяет проводить обработку кинетик исчезновения люминесценции в рамках модели нескольких (до 4-х) экспоненциальных кривых первого порядка.

2.3. Приготовление растворов и регистрация спектров

N-{2-[4,7,10-трис(карбоксиметил)-1,4,7,10-тетраазациклогодекан-1-ил]этил}-1,8-н афталимид $C_{28}H_{35}N_5O_8 \cdot 1.5CF_3CO_2H \cdot 0.5H_2O$ (NP), комплексы $C_{28}H_{32}N_5O_8Eu \cdot 1.25CF_3CO_2H \cdot 2.75H_2O$ (NP-Eu) и $C_{28}H_{32}N_5O_8Gd \cdot 2CF_3CO_2H \cdot 5.5H_2O$ (NP-Gd) были синтезированы и очищены на факультете химии в Университета Шеффилда (University of Sheffield) под руководством профессора M.D. Ward.

Комплексы $LnPhen(i\text{-}Bu_2PS_2)_3$, $LnPhen(C_4H_8NCS_2)_3$, где $Ln = Eu, Gd$, и $Ln(PhenM)_2(NO_3)_3$, где $Ln = Eu, Tb, Gd$, тетракис-комплексы $Et_4N[Gd(i\text{-}Bu_2PS_2)_4]$ и $NH_4[Gd(C_4H_8NCS_2)_4]$ были синтезированы Ю.А. Брылевой в Лаборатории Координационных Соединений Института Неорганической Химии СО РАН под руководством проф., д.х.н. С.В. Ларионова и к.х.н. Т.Е. Кокиной.

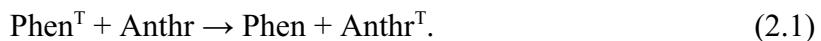
Металл-органические каркасные структуры (MOF) на основе гетерометаллических комплексов терефталатов европия–лютеция состава $(Eu_xLu_{1-x})_2bdc_3 \cdot nH_2O$ были синтезированы и охарактеризованы В.Г. Носовым под руководством доцента Кафедры Лазерной Химии и Лазерного Материаловедения Института химии СПбГУ, д.х.н. А.С. Мерещенко.

В качестве растворителей для всех соединений использовались дистиллированная вода и ацетонитрил осн сорт 0. В случае необходимости, для удаления кислорода растворы продували аргоном в течение 15–20 минут.

Так как мы располагали специальными кюветами с большим диапазоном толщин от 1 см до 10 мкм, то это позволило нам регистрировать спектры поглощения и люминесценции в широком интервале концентраций от 10^{-5} до 10^{-2} М. Это обстоятельство помогло показать образование агрегатов (димеров) NP и комплексов NP-Eu и NP-Gd в растворах с высокими концентрациями и оценить константы агрегации.

2.4. Расчет квантового выхода и коэффициентов экстинкции 1,10-фенантролина в триплетном состоянии

Квантовый выход и коэффициенты экстинкции 1,10-фенантролина в триплетном состоянии были получены по методике, приведенной в [138, 139]. В данной работе в роли актинометра выступал антрацен. Энергия с 1,10-фенантролина в T_1 -состоянии передается на антрацен, согласно уравнению:



Антрацен является хорошим акцептором энергии в данной реакции, так как его энергия в T_1 -состоянии меньше, чем у Phen в T_1 -состоянии: 1.82 [47] vs. 2.34 эВ [88]. Разница энергий между Phen^T и Anthr^T способствует прохождению только прямой передаче энергии, то есть, другими словами, обратной передачи энергии с Anthr^T на Phen не происходит, т.к. $\Delta E > 5kT$ (0.128 эВ).

Важным моментом является то, что на длине волны возбуждения $\lambda_{\text{возб}} = 266$ нм в смешанном растворе Phen и антрацена оба вещества поглощают свет. Коэффициенты экстинкции Phen и антрацена на 266 нм равны 25870 и $300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, соответственно. В проведенном эксперименте концентрации были равны: $C(\text{Phen}) = 1.8 \times 10^{-5} \text{ M}$ и $C(\text{Anthr}) = 1.1 \times 10^{-4} \text{ M}$. Это значит, что в растворе при облучении лазерным импульсом в начальный момент при $t = 0$ мкс (в микросекундной области времен) появляются 1,10-фенантролин и антрацен в T_1 -состояниях (Phen^T и Anthr^T).

Спектр Т-Т поглощения Phen и антрацена приведены на Рис. 2.1. Оба соединения в T_1 -состоянии имеют полосу поглощения с максимумом на 420 нм (Рис. 2.1(a)). У антрацена полоса поглощения намного уже: амплитуда поглощения на 440 нм в 20 раз меньше, чем на 420 нм. Для 1,10-фенантролина, наоборот, полоса намного шире: амплитуды поглощения на 420 и 440 нм сравнимы по величине. Поэтому кинетики промежуточного поглощения (Т-Т поглощения) мы регистрировали на двух длинах волн зондирующего света: на 420 и 440 нм. Пример регистрируемых кинетик приведен на Рис. 2.1(б).

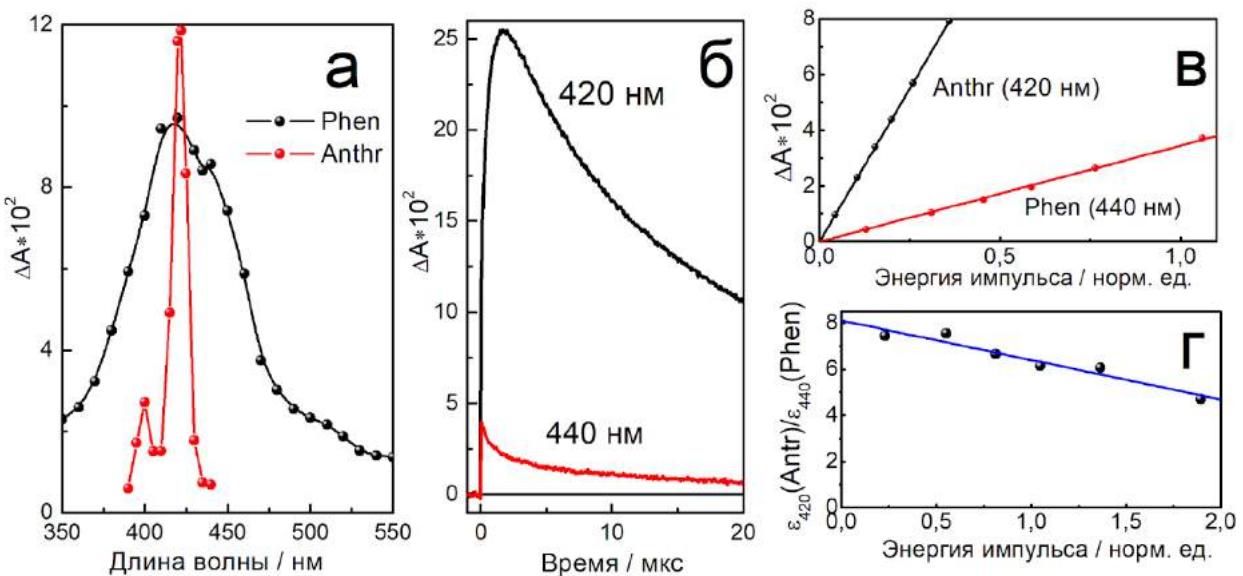


Рис. 2.1. **(а)** – спектры Т-Т поглощения 1,10-фенантролина (Phen) и антрацена (Anthr) ($\lambda_{\text{возб}} = 266$ нм); **(б)** – кинетики Т-Т поглощения смешанного раствора на 420 и 440 нм: С(Phen) = 1.8×10^{-5} М и С(Anthr) = 1.1×10^{-4} М; **(в)** – график зависимости начальных амплитуд Т-Т поглощения Phen на 440 нм и Anthr на 420 нм от энергии облучающего лазерного импульса; **(г)** – график зависимости отношения экспериментально полученных коэффициентов экстинкции Anthr^T (420 нм) и Phen^T (440 нм) – $\frac{\varepsilon_{420}(\text{Anthr}^T)}{\varepsilon_{440}(\text{Phen}^T)}$, от энергии лазерного импульса.

Как уже говорилось, при $t = 0$ мкс после облучения в растворе появляются Phen^T и Anthr^T. При этом регистрируемые амплитуды Т-Т поглощения на 420 и 440 нм являются суперпозицией амплитуд поглощений Phen^T и Anthr^T.

Принимая, что энергия с Phen^T полностью передается на антрацен к моменту времени $t = 2$ мкс с образованием Anthr^T, мы можем получить отношение коэффициентов экстинкции Anthr^T (420 нм) и Phen^T (440 нм). Для этого необходимо вычисление амплитуд Т-Т поглощения отдельно для Phen^T и Anthr^T, учитывая доли поглощенного света. Формула для отношения коэффициентов экстинкции Anthr^T и Phen^T имеет вид:

$$\frac{\varepsilon_{420}(\text{Anthr}^T)}{\varepsilon_{440}(\text{Phen}^T)} = \frac{\Delta A_{420}^{\text{Anthr}}(t = 2 \text{ mcs}) - \Delta A_{420}^{\text{Anthr}}(t = 0, \text{calc.})}{\Delta A_{440}^{\text{Phen+Anthr}}(t = 0) - \Delta A_{440}^{\text{Anthr}}(t = 0, \text{calc.})}, \quad (2.2)$$

где $\Delta A_{420}^{\text{Anthr}}(t = 0, \text{calc.})$ – это вычисленная амплитуда Т-Т поглощения антрацена на 420 нм в момент времени $t = 0$ мкс; $\Delta A_{420}^{\text{Anthr}}(t = 2 \text{ mcs})$ – амплитуда Т-Т поглощения антрацена на 420 нм в момент времени $t = 2$ мкс; $\Delta A_{440}^{\text{Phen+Anthr}}(t = 0)$ – это начальная амплитуда Т-Т поглощения смешанного раствора на 440 нм ($t = 0$ мкс), которая является суперпозицией

амплитуд Т-Т поглощения Phen и антрацена; $\Delta A_{440}^{Anthr}(t = 0, calc.)$ – вычисленная амплитуда Т-Т поглощения антрацена на 440 нм в начальный момент времени.

Для получения величины $\Delta A_{420}^{Anthr}(t = 0, calc.)$ мы строим зависимость амплитуды Т-Т поглощения антрацена $\Delta A_{420}^{Anthr}(t = 0)$ от энергии лазерного импульса для раствора антрацена без добавления Phen (Рис. 2.1(в)). После этого, зная тангенс угла этой зависимости и долю света, поглощенного антраценом в эксперименте, мы получаем значение $\Delta A_{420}^{Anthr}(t = 0, calc.)$.

$$\frac{\varepsilon_{420}(Anthr^T)}{\varepsilon_{440}(Phen^T)}$$

Зависимость отношения $\frac{\varepsilon_{420}(Anthr^T)}{\varepsilon_{440}(Phen^T)}$ от энергии лазерного импульса приведена на Рис. 2.1(г). Чтобы избежать искажения из-за влияния параллельного процесса Т-Т

аннигиляции, величина $\frac{\varepsilon_{420}(Anthr^T)}{\varepsilon_{440}(Phen^T)}$ для вычисления коэффициента экстинкции $Phen^T$ ($\varepsilon_{440}(Phen^T)$) должна быть взята на оси ординат, и она равна 8.11 ± 0.26 .

Для вычисления квантового выхода $Phen^T$ необходимо, в дополнение к уже построенной зависимости начальной амплитуды Т-Т поглощения антрацена (на 420 нм) от энергии лазерного импульса, построить такую же зависимость для $Phen^T$ (440 нм) (Рис. 2.1(в)). При этом растворы должны иметь равные значения оптической плотности на длине волны возбуждения (266 нм). Отношение тангенсов угла наклона для полученных двух прямых можно выразить уравнением:

$$\frac{tg(Phen^T)}{tg(Anthr^T)} = \frac{\varepsilon(Phen^T) \cdot \varphi(Phen^T)}{\varepsilon(Anthr^T) \cdot \varphi(Anthr^T)}, \quad (2.3)$$

где $\varphi(Phen^T)$ и $\varphi(Anthr^T)$ – это квантовые выходы $Phen^T$ и $Anthr^T$, соответственно; $\varepsilon(Phen^T)$ и $\varepsilon(Anthr^T)$ – это коэффициенты экстинкции $Phen^T$ и $Anthr^T$, соответственно. Используя значения $\varphi(Anthr^T)$ и $\varphi(Anthr^T)$, приведенные в литературе ($\varphi(Anthr^T) = 0.58$ в этаноле [46],

$\varepsilon(Anthr^T) = 45500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ на 420 нм [39]), и полученное выше отношение $\frac{\varepsilon_{420}(Anthr^T)}{\varepsilon_{440}(Phen^T)}$, можно получить значения $\varepsilon(Phen^T)$ на 440 и 420 нм: $\varepsilon_{440}(Phen^T) = 5600 \pm 200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ и $\varepsilon_{420}(Phen^T) = 5860 \pm 210 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, соответственно.

2.5. Вычисление константы агрегации

Как было предположено в нашей работе, NP и комплексы NP-Eu и NP-Gd при высоких концентрациях образуют в растворе агрегированные молекулы (димеры). Можно записать равновесное уравнение для такой агрегации: $M + M = D$, и выразить константу агрегации:

$$K = \frac{[D]}{[M]^2} . \quad (2.4)$$

Обозначив через C_0 начальную концентрацию соединения до агрегации, можно записать уравнение материального баланса: $C_0 = [M] + 2[D]$. Выразив отсюда $[D]$ и подставив его в уравнение для K , далее получим квадратное уравнение $2K[M]^2 + [M] - C_0 = 0$. Решив его, получим выражения для значений концентраций свободных и агрегированных молекул $[M]$ и $[D]$:

$$[M] = \frac{-1 + \sqrt{1 + 8KC_0}}{4K} , \quad (2.5)$$

$$[D] = \frac{C_0}{2} + \frac{1 - \sqrt{1 + 8KC_0}}{8K} . \quad (2.6)$$

Отношение данных концентраций равно:

$$\frac{[D]}{[M]} = 0.5 \left(\frac{4KC_0}{\sqrt{1 + 8KC_0} - 1} - 1 \right) . \quad (2.7)$$

Для определения константы агрегации были использованы спектры люминесценции растворов с разными концентрациями соединения. Так как полосы мономеров (максимум ≈ 395 нм) и агрегированных молекул (максимум ≈ 500 нм) в спектрах люминесценции хорошо разнесены, то интенсивности люминесценции на 395 и 500 нм ($I(395)$ и $I(500)$, соответственно) могут быть выражены через концентрации $[M]$ и $[D]$ следующим образом:

$$I(395) = \varphi_{395} I_M = \varphi_{395} I_0 (1 - e^{-2.3A_M}) = 2.3 \varphi_{395} I_0 A_M = 2.3 \varphi_{395} I_0 \varepsilon_M l [M] = k_1 [M] , \quad (2.8)$$

$$I(500) = \varphi_{500} I_D = \varphi_{500} I_0 (1 - e^{-2.3A_D}) = 2.3 \varphi_{500} I_0 A_D = 2.3 \varphi_{500} I_0 \varepsilon_D l [D] = k_2 [D] , \quad (2.9)$$

где I_M и I_D – это интенсивности света, поглощенные свободными и агрегированными молекулами, соответственно, φ_{395} и φ_{500} – эффективные квантовые выходы люминесценции на 395 и 500 нм, соответственно, I_0 – интенсивность падающего на кювету света, A и ε – оптическая плотность и коэффициент экстинкции для мономера или агрегированных

молекул, l – длина кюветы. Стоит упомянуть, что конечные выражения верны для $I(395)$ и $I(500)$ только при малых оптических плотностях A_M и A_D (< 0.2).

Конечную зависимость отношения $\frac{I(500)}{I(395)}$ от начальной концентрации соединения C_0 до агрегации можно выразить:

$$\frac{I(500)}{I(395)} = \frac{I(D)}{I(M)} = \varphi \left(\frac{4KC_0}{\sqrt{1+8KC_0}} - 1 \right), \quad (2.10)$$

где φ – это некоторая константа.

Далее в программе ORIGIN 7.5 задается скрипт с двумя неизвестными параметрами φ и K , после чего программа сама подбирает параметры, которые

оптимально описывают экспериментальную зависимость $\frac{I(500)}{I(395)}$ от C_0 .

3.1. Фотопроцессы в NP, NP-Eu и NP-Gd

Как уже упоминалось в главе «Литературный обзор», комплексы европия обладают яркой *f-f* люминесценцией. Коэффициенты экстинкции ионов лантанидов очень малы ($\epsilon < 3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), и органические лиганды в их комплексах обычно выступают в роли сенсибилизаторов *f-f* люминесценции.

Из литературного обзора также известно, что фрагмент 1,8-нафталимида в различных соединениях, как правило, демонстрирует коротковживущую люминесценцию в синей области спектра из $^1\pi\pi^*$ состояния. Агрегация производных 1,8-нафталимида может приводить к образованию эксимеров с полосами люминесценции, лежащими в более длинноволновой области спектра по сравнению полосами люминесценции свободных молекул.

Квантовый выход интеркомбинационной конверсии ($S_1 \rightarrow T_1$) 1,8-нафталимида близок к единице (0.95) [41, 139]. 1,8-нафталимид в триплетном состоянии является хорошим сенсибилизатором люминесценции иона Eu³⁺: 1) энергия T₁-уровня равна 18500 см⁻¹, у Eu³⁺ нижний терм $^5D_0 - 17500 \text{ см}^{-1}$ ($\Delta E < 2500-3500 \text{ см}^{-1}$); 2) спектр фосфоресценции 1,8-нафталимида хорошо пересекается со спектром люминесценции Eu³⁺ [107].

Структурные формулы исследуемых соединений: лиганда 1,8-нафталимида/макроцикл (N-{2-[4,7,10-Трис(карбоксиметил)-1,4,7,10-тетраазациклогидодекан-1-ил]-1,8-нафталимид}) (NP) и его комплексов с Eu³⁺ и Gd³⁺, показаны на Рис. 3.1. Макроцикл (1,4,7,10-тетраазациклогидодекан-1,4,7-триуксусная кислота (DO3A)) связывается с ионами лантанидов с очень высокими константами устойчивости ($K \geq 10^{20} \text{ M}^{-1}$) [128]. Синтезированные вещества NP, NP-Eu и NP-Gd имеют брутто-формулы C₂₈H₃₅N₅O₈·1.5CF₃CO₂H·0.5H₂O, C₂₈H₃₂N₅O₈Eu·1.25CF₃CO₂H·2.75H₂O и C₂₈H₃₂N₅O₈Gd·2CF₃CO₂H·5.5H₂O, соответственно [142]. Подкисление растворов трифтормуксусной кислотой ($pK_a = 0.23$) не приводит к изменению спектров поглощения и люминесценции, а также кинетик люминесценции данных соединений. Единственное влияние трифтормуксусной кислоты может быть связано с макроциклом DO3A, потому что этот макроцикл участвует в кислотно-основном равновесии, как описано в [33].

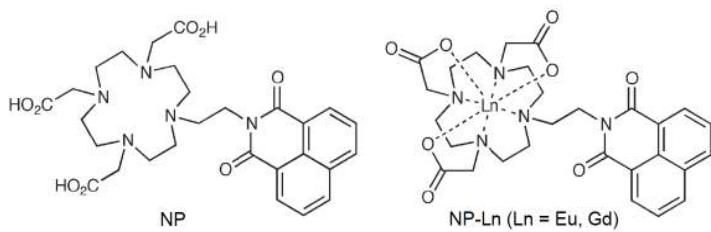


Рис. 3.1. Структурные формулы лиганда NP и комплексов NP-Eu и NP-Gd.

Результаты этой главы опубликованы в статье [124].

3.1.1. Спектры поглощения и люминесценции NP, NP-Eu и NP-Gd

Спектры поглощения исследуемых соединений в растворах с концентрациями $C < 10^{-4}$ М аналогичны спектру 1,8-нафталимида, который имеет четыре полосы с максимумами и коэффициентами экстинкции (в скобках) – 214 (19100 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 234 (49700 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 332 (12500 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) и 344 (11700 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) нм [50].

Увеличение концентрации соединений ведет к небольшим, но заметным изменениям спектра поглощения (Рис. 3.2). Высокие концентрации соединений достигались с использованием микрометровых кювет. Ниже будет показано, что эти изменения спектра при увеличении концентрации обусловлены агрегацией соединений за счет π - π взаимодействия двух фрагментов 1,8-нафталимида от разных молекул.

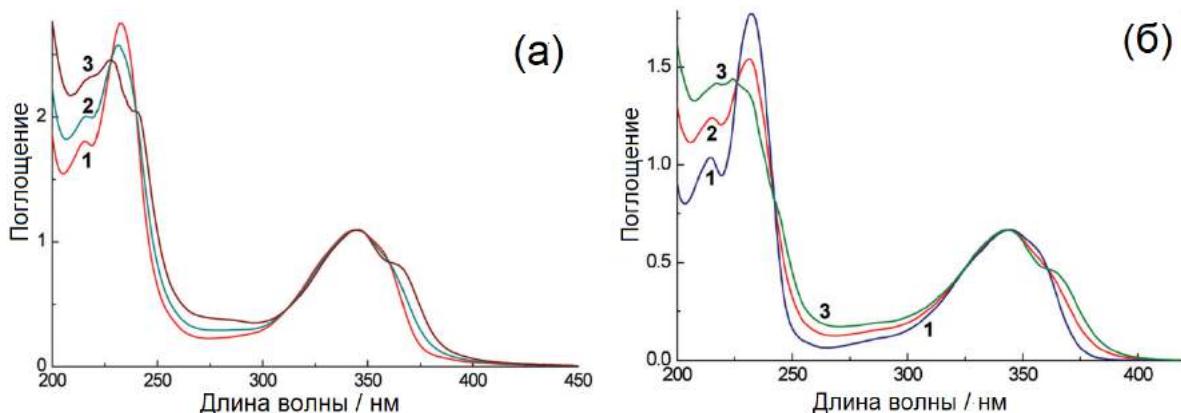


Рис. 3.2. Спектры поглощения NP (а) и NP-Eu (б) в H_2O . 1 – в кювете $l = 1$ см, 2 – в микрометровой кювете, 3 – рассчитанный спектр димера. NP: 1 – $C = 9.4 \times 10^{-5}$ М, 2 – $C = 1.8 \times 10^{-2}$ М ($l = 54$ мкм); NP-Eu: 1 – $C = 5.7 \times 10^{-5}$ М, 2 – $C = 2.3 \times 10^{-2}$ М ($l = 25$ мкм).

Спектры люминесценции NP и NP-Eu при разных концентрациях от самой малой 5.7×10^{-5} до 2.3×10^{-2} представлены на Рис. 3.3. Из них можно увидеть, что увеличение концентрации приводит к появлению новой широкой полосы с максимумом на 500–504

нм. При этом интенсивность начальной полосы фрагмента 1,8-нафталимида (максимум на 393–395 нм) уменьшается.

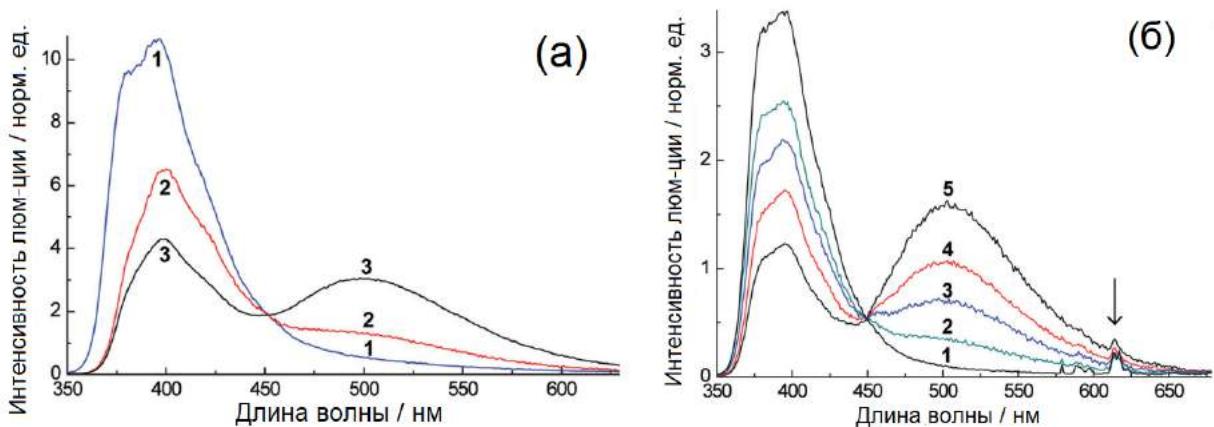


Рис. 3.3. Спектры люминесценции NP (а) и NP-Eu (б) в воде ($\lambda_{\text{возб}} = 320$ нм). С(O_2) в растворах нормальная. NP: 1–3 – С = 9.4×10^{-5} , 2.1×10^{-3} , 1.8×10^{-2} М; длины кювет: 1 – $l = 1$ см, 2 – $l = 0.1$ см, 3 – $l = 54$ мкм. NP-Eu: 1–5 – С = 5.7×10^{-5} , 1.1×10^{-3} , 3.45×10^{-3} , 9.23×10^{-3} и 2.3×10^{-2} М; длины кювет: 1 – $l = 1$ см, 2–4 – $l = 54$ мкм, 5 – $l = 25$ мкм.

Квантовые выходы люминесценции NP, NP-Eu и NP-Gd равны 7.0, 12.5 и 12.4 % (без O_2). Квантовый выход f_f люминесценции Eu^{3+} составляет 7 % от общего квантового выхода NP-Eu.

Обработка кинетик люминесценции растворов с низкой и высокой концентрациями для каждого соединения была проведена в рамках трехэкспоненциальной модели (Рис. 3.4). Параметры обработки приведены в Таблице 3.1. Полученные времена жизни люминесценции на максимумах полос на 393–395 нм ($C_{\text{p-pa}} \approx 10^{-5}$ М) и 500–504 нм ($C_{\text{p-pa}} \approx 10^{-2}$ М) значительно различаются. На 500 нм времена жизни люминесценции более длинные в отличие от времен на 395 нм: основные времена на этих длинах волн отличаются более чем в 10 раз (1.3 vs. 15–17 нс).

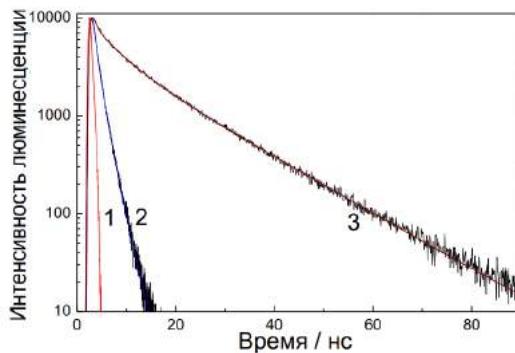


Рис. 3.4. Кинетики люминесценции NP в воде ($\lambda_{\text{возб}} = 320$ нм). 1 – инструментальная функция; 2 – кинетика $\lambda_{\text{изл}} = 395$ нм; 3 – кинетика $\lambda_{\text{изл}} = 500$ нм. 2 – С = 9.4×10^{-5} М, $l = 1$ см; 3 – С = 1.75×10^{-2} М, $l = 54$ мкм. Обработка кинетик в рамках трехэкспоненциальной модели приведена в Таблице 3.1.

Таблица 3.1. Параметры обработки кинетик люминесценции NP, NP-Eu и NP-Gd в воде в рамках трехэкспоненциальной модели.

| Соединение | Длина кюветы | $\lambda / \text{нм}$ | $\tau_1 / \text{нс}$ | $A_1\tau_1 / \%$ | $\tau_2 / \text{нс}$ | $A_2\tau_2 / \%$ | $\tau_3 / \text{нс}$ | $A_3\tau_3 / \%$ |
|---------------------------------|--------------|-----------------------|----------------------|------------------|----------------------|------------------|----------------------|------------------|
| [NP] | | | | | | | | |
| $9.4 \times 10^{-5} \text{ М}$ | 1 см | 395 | 0.41 | 28.6 | 1.26 | 50.0 | 2.23 | 21.4 |
| $1.75 \times 10^{-2} \text{ М}$ | 54 мкм | 500 | 0.52 | 4.9 | 5.04 | 23.5 | 15.01 | 71.6 |
| [NP-Eu] | | | | | | | | |
| $1.0 \times 10^{-4} \text{ М}$ | 1 см | 395 | 0.28 | 28.3 | 1.34 | 55.5 | 2.27 | 16.2 |
| $2.2 \times 10^{-2} \text{ М}$ | 54 мкм | 395 | 0.47 | 31.1 | 1.34 | 68.3 | 4.74 | 0.6 |
| $2.2 \times 10^{-2} \text{ М}$ | 54 мкм | 505 | 0.41 | 0.9 | 6.54 | 21.7 | 16.53 | 77.4 |
| [NP-Gd] | | | | | | | | |
| $1.1 \times 10^{-4} \text{ М}$ | 1 см | 393 | 0.34 | 28.5 | 1.28 | 38.0 | 2.24 | 33.5 |
| $7.9 \times 10^{-3} \text{ М}$ | 54 мкм | 393 | 0.45 | 18.6 | 1.57 | 72.7 | 2.58 | 8.7 |
| $7.9 \times 10^{-3} \text{ М}$ | 54 мкм | 504 | 0.35 | 1.5 | 5.91 | 19.1 | 17.2 | 79.5 |

Кинетики люминесценции на 500–504 нм не имеют передний возрастающий фронт (Рис. 3.4). Из этого был сделан вывод об агрегации исследуемых соединений в растворе: именно агрегированные молекулы (димеры) светятся на 500–504 нм. В главе «Литературный обзор» показано, что производные 1,8-нафталимида образуют агрегированные молекулы в сильно полярных (например, в ацетонитриле и воде [44, 110]) или сильно неполярных (в гексане [44]) растворителях.

На основании данных по строению MOF, имеющих в своем составе фрагменты 1,8-нафталимида, можно предположить, что две ароматические плоскости расположены относительно друг друга – голова к хвосту (антипараллельно), а также возможно и искажение от этого положения [131, 132]. Такое искажение может быть причиной наличия нескольких времен при обработке кинетики люминесценции на 500–504 нм.

Предполагая димерную агрегацию, можно оценить константу агрегации из зависимости отношения интенсивностей люминесценции на 500–504 и 393–395 нм ($I(D)/I(M)$) от начальной концентрации соединения. Отношение интенсивностей можно выразить уравнением:

$$\frac{I(500)}{I(395)} = \frac{I(D)}{I(M)} = \varphi \left(\frac{4KC_0}{\sqrt{1+8KC_0}} - 1 \right) , \quad (3.1)$$

где φ – это некоторая константа (см. «Экспериментальная часть»), K – константа агрегации, и C_0 – начальная концентрация соединения.

На Рис. 3.5 приведен график зависимости $I(D)/I(M)$ от концентрации C_0 : точки на графике – это экспериментальные данные, а сплошные кривые – подгонки по уравнению 3.1 в ORIGIN 7.5. Полученные параметры равны $K = 48 \pm 18 \text{ M}^{-1}$ и $\varphi = 1.25 \pm 0.32$ для NP, $K = 62 \pm 11 \text{ M}^{-1}$ и $\varphi = 1.03 \pm 0.12$ для NP-Eu, и $K = 65 \pm 13 \text{ M}^{-1}$ и $\varphi = 1.02 \pm 0.12$

для NP-Gd. Значения К были использованы для расчета спектра поглощения димеров NP и NP-Eu на Рис. 3.2.

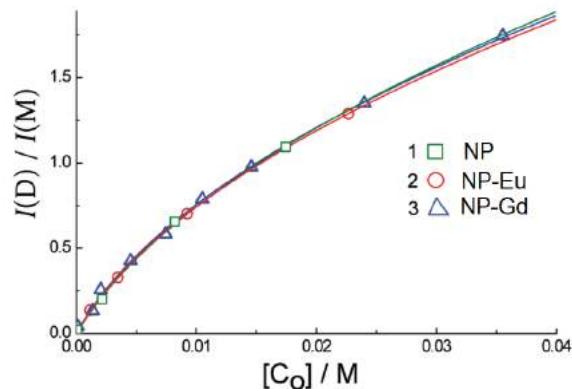


Рис. 3.5. Зависимость отношения интенсивностей люминесценции агрегированных и свободных молекул от начальной концентрации соединений в воде. 1 – NP, 2 – NP-Eu, 3 – NP-Gd. Кривые получены в программе ORIGIN 7.5 подгонкой по уравнению 3.1.

На Рис. 3.6 представлены спектры возбуждения люминесценции на $\lambda_{возб} = 400$ и 505 нм. Полоса в диапазоне 275–425 нм в спектре возбуждения $\lambda_{возб} = 505$ нм шире, чем полоса в спектре возбуждения $\lambda_{возб} = 400$ нм. Такое же различие имеют вычисленный спектр поглощения димера NP и экспериментальный спектр поглощения мономера NP.

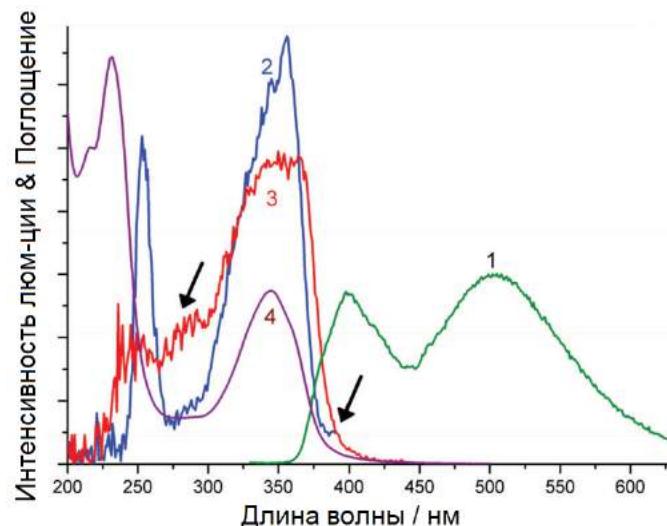


Рис. 3.6. Спектры NP в воде: 1 – спектр люминесценции ($\lambda_{возб} = 320$ нм); 2 – спектр возбуждения люминесценции $\lambda_{возб} = 400$ нм; 3 – спектр возбуждения люминесценции $\lambda_{возб} = 505$ нм; и 4 – спектр поглощения. $C = 1.7 \times 10^{-2}$ М, $l = 54$ мкм.

3.1.2. Спектры и кинетики триплет-триплетного поглощения и кинетики $f-f$ люминесценции

Стандартную схему превращений возбужденных органических молекул в T_1 -состоянии можно описать тремя процессами:

- 1) триплет-синглетная конверсия в начальное невозбужденное состояние: $T_1 \rightarrow S_0$;
- 2) триплет-триплетная аннигиляция: $T_1 + T_1 \rightarrow S_0 + S_1$;
- 3) появившаяся после триплет-триплетной аннигиляции молекула в S_1 -состоянии может снова переходить в T_1 -состояние: $S_1 \rightarrow T_1$.

Экспериментальный спектр Т-Т поглощения NP приведен на Рис. 3.7(а). Для всех соединений NP, NP-Eu, NP-Gd форма спектра Т-Т поглощения одинаковая и соответствует спектру 1,8-нафталимида в T_1 -состоянии [29, 41, 137, 144]. Отрицательная оптическая плотность (обесцвечивание) в диапазоне 300–400 нм возникает из-за разницы коэффициентов экстинкции 1,8-нафталимида в основном состоянии и в T_1 -состоянии.

Используя коэффициент экстинкции Т-Т поглощения на 470 нм: $\varepsilon = 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ [139], можно оценить квантовые выходы NP, NP-Eu и NP-Gd в T_1 -состоянии в воде, равные 6.3, 6.7 и 8.5 %, соответственно.

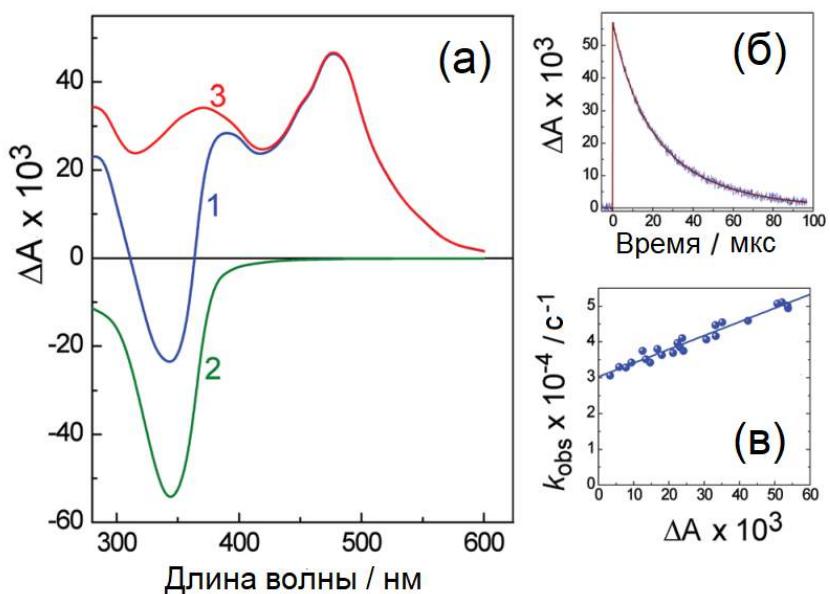


Рис. 3.7. (а) – спектры NP в воде: 1 – экспериментальный спектр Т-Т поглощения; 2 – инвертированный спектр поглощения; 3 – исправленный спектр Т-Т поглощения; (б) – кинетика исчезновения Т-Т поглощения NP в воде на 470 нм; (в) – график зависимости k_{obs} от начальной амплитуды Т-Т поглощения (ΔA). $\lambda_{\text{возб}} = 355 \text{ нм}$, $l = 1 \text{ см}$.

Зависимость наблюдаемой константы скорости исчезновения Т-Т поглощения (k_{obs}) от начальной амплитуды Т-Т поглощения (ΔA) представлена на Рис. 3.7(в). Наблюдаемую константу скорости k_{obs} можно выразить уравнением:

$$k_{\text{obs}} = k_1 + 2k_2 \times \Delta C = k_1 + \frac{2k_2}{\varepsilon l} \times \Delta A \quad , \quad (3.2)$$

где k_1 – константа скорости процесса (1), значение которой получается по отсечению по оси ординат; k_2 – бимолекулярная константа скорости Т-Т аннигиляции (процесс (2)). Значение k_2 входит в значение тангенса угла наклона вместе с коэффициентом экстинкции 1,8-нафталимида в T_1 -состоянии $\varepsilon = 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ [139] и длиной кюветы $l = 1 \text{ см}$. Значение k_1 для NP, NP-Eu и NP-Gd равно $(3.0 \pm 0.1) \times 10^4$, $(5.7 \pm 0.2) \times 10^4$ и $(4.7 \pm 0.1) \times 10^4 \text{ c}^{-1}$, соответственно. Значение k_2 равно $(2.2 \pm 0.3) \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$ для NP-Eu.

Разница значений k_1 для NP-Eu и NP-Gd обусловлена передачей энергии на Eu^{3+} , которая является одним из путей исчезновения 1,8-нафталимида в T_1 -состоянии в NP-Eu.

Из разности $k_{\text{ET}} = k_{\text{1}}^{\text{NP-Eu}} - k_{\text{1}}^{\text{NP-Gd}}$, мы можем получить значение константы передачи энергии, которая равна $1 \times 10^4 \text{ c}^{-1}$.

На Рис. 3.8 показаны кинетики исчезновения Т-Т поглощения и люминесценции иона Eu^{3+} . Люминесценция Eu^{3+} возгорается сразу после лазерного импульса со ступенькой на кинетической кривой, из чего можно сделать вывод, что *1,8-нафталимид сенсибилизирует люминесценцию Eu^{3+} , находясь в S_1 -состоянии (перенос энергии $S_1 \rightarrow ^5D_0$).* Из того, что начальная ступенька достаточно высокая, можно сделать вывод об эффективном переносе энергии из S_1 -состояния. Затем за $\approx 20 \text{ мкс}$ происходит возрастание интенсивности люминесценции, в то время как Т-Т поглощение ускоренно исчезает.

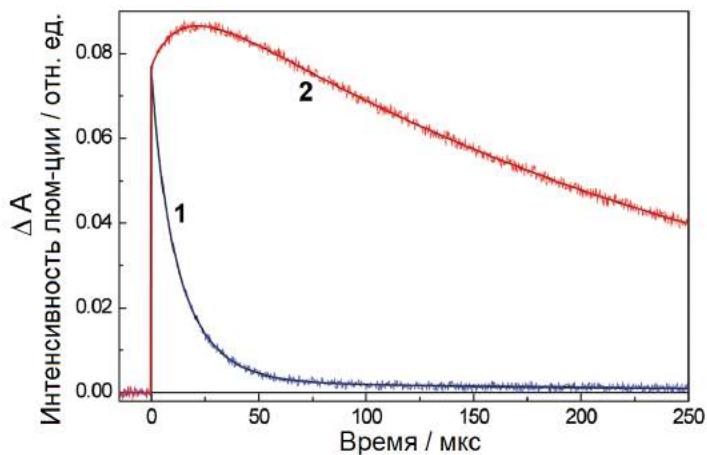


Рис. 3.8. 1 – кинетика Т-Т поглощения NP-Eu в воде на 470 нм, 2 – кинетика *ff* люминесценции $\lambda_{\text{изл}} = 613 \text{ нм}$. $C = 1.1 \times 10^{-4} \text{ M}$, $l = 1 \text{ см}$. Кривые рассчитаны по уравнениям 3.3 и 3.4 с параметрами из Таблицы 3.2.

Чтобы смоделировать экспериментальные кинетики люминесценции Eu^{3+} и исчезновения Т-Т поглощения, мы использовали программу для решения дифференциальных уравнений («SPARK», см. «Экспериментальная часть»). В неё мы ввели два уравнения:

$$\frac{d[T_1]}{dt} = -k_{T_1}[T_1] - 2k_{\frac{T_1+T_1}{T_1}}[T_1]^2 - k_{ET}^{T_1 \rightarrow ^5D_0}[T_1] + k_{ET}^{^5D_0 \rightarrow T_1}[^5D_0], \quad (3.3)$$

$$\frac{d[^5D_0]}{dt} = +k_{ET}^{T_1 \rightarrow ^5D_0}[T_1] - k_{^5D_0}[^5D_0] - k_{ET}^{^5D_0 \rightarrow T_1}[^5D_0], \quad (3.4)$$

где $[T_1]$ и $[^5D_0]$ – это концентрации 1,8-нафталимида в T_1 -состоянии и Eu^{3+} в 5D_0 , соответственно; $k_{ET}^{T_1 \rightarrow ^5D_0}$ и $k_{ET}^{^5D_0 \rightarrow T_1}$ – константы скорости прямого и обратного переноса энергии, соответственно;

k_{T_1} и $k_{^5D_0}$ – константы скорости исчезновения T_1 и 5D_0 состояний, соответственно;

$k_{\frac{T_1+T_1}{T_1}}$ – константа скорости Т-Т аннигиляции, соответствующая k_2 из уравнения 3.2.

Константа скорости $k_{ET}^{^5D_0 \rightarrow T_1}$ была введена из-за небольшой разницы энергий между T_1 -уровнем 1,8-нафталимида (18500 cm^{-1}) и 5D_0 иона Eu^{3+} (17500 cm^{-1}), что способствует обратному переносу энергии. Кинетики Т-Т поглощения из-за обратного переноса энергии в случае NP-Eu не уходят в ноль на временах 100–250 мкс (Рис. 3.8).

На Рис. 3.8 сплошными кривыми показаны рассчитанные кинетические кривые с параметрами, представленными в Таблице 3.2. Схема уровней и процессов в NP-Eu представлена на Рис. 3.9.

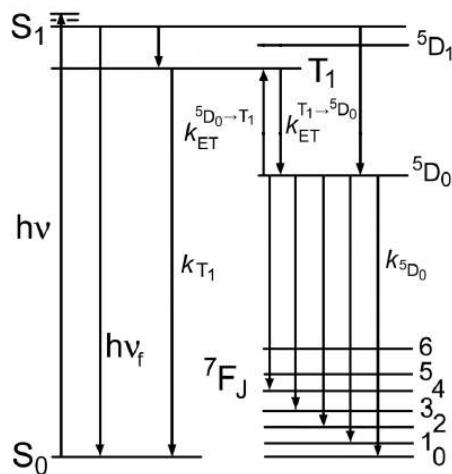


Рис. 3.9. Схема уровней и процессов в NP-Eu. Обозначения констант скоростей фотофизических процессов приведены в тексте.

Таблица 3.2. Параметры, полученные при моделировании кинетик на Рис. 3.8 по уравнениям 3.3 и 3.4.

| $[T_1] / M$ | $[{}^5D_0] / M$ | k_{T_1} / c^{-1} | $k_{T_1 \rightarrow T_1}^{T_1+T_1} / M^{-1} c^{-1}$ | $k_{ET}^{T_1 \rightarrow {}^5D_0} / c^{-1}$ | $k_{ET}^{{}^5D_0 \rightarrow T_1} / c^{-1}$ | $k_{{}^5D_0} / c^{-1}$ |
|----------------------|----------------------|--------------------|---|---|---|------------------------|
| 7.5×10^{-6} | 3.5×10^{-6} | 4.7×10^4 | 2.2×10^9 | 1×10^4 | 3.0×10^3 | 1.2×10^3 |

Таким образом, результаты по кинетике $f-f$ люминесценции комплекса NP-Eu показывают, что часть энергии попадает на ион Eu³⁺ благодаря переносу энергии с S₁-состояния 1,8-нафталимида, несмотря на достаточно короткое время жизни (основное время – 1.3 нс). Однако, как правило, считается, что перенос энергии на возбужденный 5D_0 терм иона Eu³⁺ происходит эффективно только с T₁-уровня лиганда.

3.2. Люминесценция комплексов европия и гадолиния, содержащих 1,1-дитиолаты и 1,10-фенантролин

В предыдущем разделе были описаны фотофизические процессы для комплексов Eu³⁺ и Gd³⁺ с NP, в которых ион лантанида, координированный в макроцикле, находится на расстоянии $\approx 8 \text{ \AA}$ от 1,8-нафталимида. Ниже подробно описаны фотофизические свойства смешанных комплексов LnPhen(L)₃, где Ln = Eu³⁺, Gd³⁺, Phen – 1,10-фенантролин, L – дитиокарбамат ($C_4H_8NCS_2^-$ – пирролидиндитиокарбамат) или дитиофосфинат (i-Bu₂PS₂⁻ – дизобутилдитиофосфинат) (Рис. 3.10). Для краткости, дитиокарбамат и дитиофосфинат далее названы 1,1-дитиолатами.

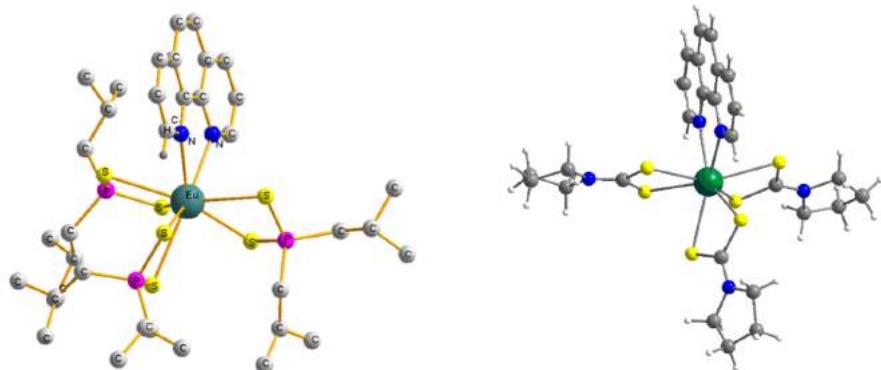


Рис. 3.10. Структура комплексов трис-(дизобутилдитиофосфинат)(1,10-фенантролин) лантанида LnPhen(i-Bu₂PS₂)₃ и трис-(пирролидиндитиокарбамат)(1,10-фенантролин) лантанида LnPhen(C₄H₈NCS₂)₃ [34, 90].

Яркая $f-f$ люминесценция простых комплексов Eu³⁺ с одной или двумя молекулами 1,10-фенантролина хорошо известна в литературе [80, 95, 106, 115, 128]. Например,

комплекс $\text{Eu}(\text{Phen})_2(\text{NO}_3)_3$ в растворе люминесцирует с $\text{QY} = 0.21$ [115]. Однако, смешанные комплексы LnPhen(L)_3 , где L – 1,1-дитиолат, обладают очень слабой $f\text{-}f$ люминесценцией [63, 136]. Главной причиной тушения люминесценции Eu^{3+} в этих комплексах указана депопуляция возбужденного $^5\text{D}_0$ уровня в LMCT состояние [63]. Но это не объясняет слабой $f\text{-}f$ люминесценции комплекса Tb^{3+} , так как комплексы TbPhen(L)_3 не имеют возбужденные LMCT состояния. Для сравнения, фенантролиновые комплексы Tb^{3+} люминесцируют с $\text{QY} = 0.15$ в воде и ацетонитриле [129]. В [136] причиной слабой люминесценцией таких смешанных комплексов указывают перенос энергии с возбужденного Phen в T_1 -состоянии на L, что препятствует «эффекту антенны».

В данной части главы описаны фотопроцессы в смешанных комплексах LnPhen(L)_3 , где $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$, и L – 1,1-дитиолат, в растворе (в ацетонитриле) и в твердом состоянии [94]. Главной задачей было найти другую возможную причину слабой $f\text{-}f$ люминесценции. Для этого дополнительно были проанализированы спектры промежуточного поглощения растворов свободного Phen с добавлением солей $(i\text{-Bu})_2\text{PS}_2\text{Na}$ и $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2\text{NH}_4$, полученные в ходе экспериментов по наносекундному лазерному флеш-фотолизу.

3.2.1. Поглощение и люминесценция комплексов

Спектры поглощения свободного Phen, солей $(i\text{-Bu})_2\text{PS}_2\text{Na}$ и $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2\text{NH}_4$, комплексов $\text{EuPhen}(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3$, $\text{EuPhen}(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3$, $\text{GdPhen}(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3$ и $\text{GdPhen}(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3$ в CH_3CN представлены на Рис. 3.11. Спектры поглощения комплексов $\text{EuPhen}(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3$ и $\text{EuPhen}(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3$, в отличие от комплексов Gd^{3+} , имеют широкую полосу переноса заряда LMCT с 1,1-дитиолатов на Eu^{3+} в диапазоне 350–550 нм с коэффициентами экстинкции $\epsilon < 500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. В комплексах LnPhen(L)_3 оба лиганда поглощают свет в УФ области спектра. В спектре поглощения $\text{EuPhen}(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3$ вклад от поглощения трех анионов дитиофосфината меньше, чем от координированного Phen. В спектре поглощения $\text{EuPhen}(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3$ вклад от поглощения дитиокарбаматов приблизительно в два раза больше, чем от координированного Phen.

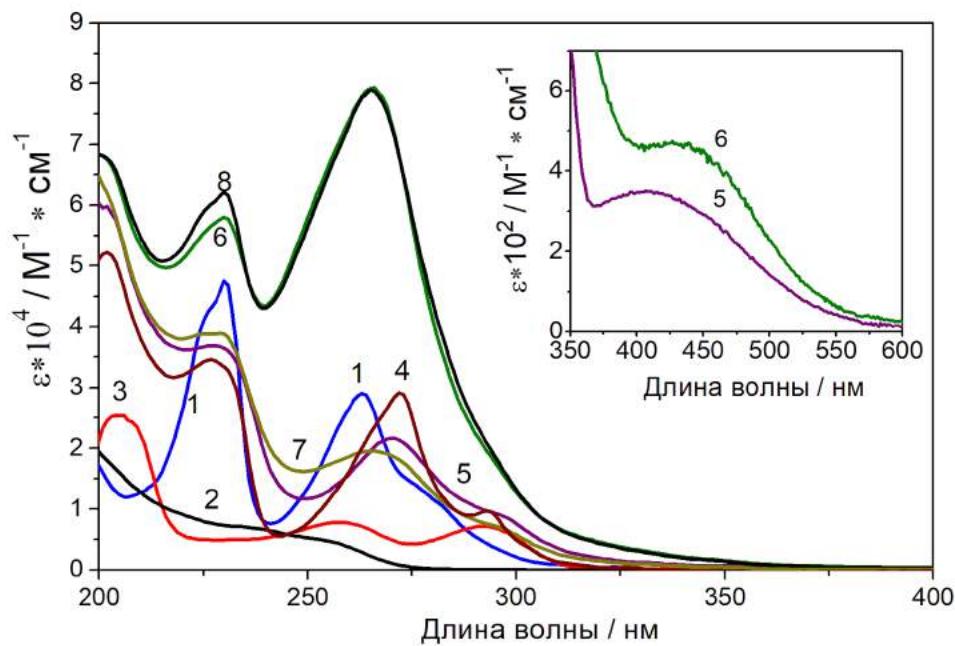


Рис. 3.11. Спектры поглощения Phen (1), $(i\text{-Bu})_2\text{PS}_2\text{Na}$ (2), $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2\text{NH}_4$ (3), $\text{EuPhen}(\text{NO}_3)_3$ (4), $\text{EuPhen}((i\text{-Bu})_2\text{PS}_2)_3$ (5), $\text{EuPhen}(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3$ (6), $\text{GdPhen}((i\text{-Bu})_2\text{PS}_2)_3$ (7) и $\text{GdPhen}(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3$ (8) в CH_3CN . Спектр поглощения $\text{EuPhen}(\text{NO}_3)_3$ был получен при добавлении соли $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в раствор 1,10-фенантролина в мольном соотношении 1:1.

Спектр люминесценции $\text{EuPhen}((i\text{-Bu})_2\text{PS}_2)_3$ приведен на Рис. 3.12. Спектр люминесценции $\text{EuPhen}(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3$ отсутствует из-за отсутствия детектируемого излучения. Для сравнения, $\text{EuPhen}(\text{NO}_3)_3$ и свободный Phen люминесцируют с квантовыми выходами $QY = 0.086$ ($f\text{-}f$ люминесценция) и 0.0028, соответственно. QY комплекса $\text{EuPhen}((i\text{-Bu})_2\text{PS}_2)_3$ равен $< 4 \times 10^{-4}$, что в 210 раз меньше, чем QY люминесценции $\text{EuPhen}(\text{NO}_3)_3$. Таким образом, оба комплекса EuPhen(L)_3 практически не люминесцируют.

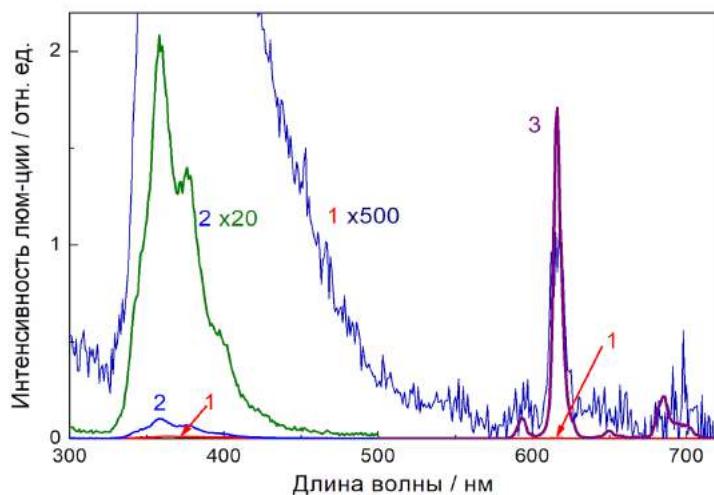


Рис. 3.12. Спектры люминесценции $\text{EuPhen}((i\text{-Bu})_2\text{PS}_2)_3$ (1), Phen (2) и $\text{EuPhen}(\text{NO}_3)_3$ (3) в CH_3CN ($\lambda_{\text{возб}} = 266$ нм). Также показаны дублированные спектры (1) и (2), увеличенные в 500 и 20 раз, соответственно.

На Рис. 3.13 представлены фотографии, демонстрирующие исчезновение люминесценции Eu^{3+} при постепенном добавлении $(i\text{-Bu})_2\text{PS}_2\text{Na}$ к раствору $\text{EuPhen}(\text{NO}_3)_3$.



Рис. 3.13. Фотографии кюветы с $\text{EuPhen}(\text{NO}_3)_3$ в CH_3CN под УФ облучением при постепенном добавлении соли $(i\text{-Bu})_2\text{PS}_2\text{Na}$. Происходит образование комплекса $\text{EuPhen}((i\text{-Bu})_2\text{PS}_2)_3$ и исчезновение $f\text{-}f$ люминесценции.

Также были зарегистрированы спектры фосфоресценции тетракис-комплексов $\text{Et}_4\text{N}[\text{Gd}(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_4]$ и $\text{NH}_4[\text{Gd}(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_4]$, комплексов $\text{GdPhen}(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3$ и $\text{GdPhen}(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3$ в замороженном этаноле для оценки энергий фосфоресцирующих Т₁-уровней координированных Phen, $i\text{-Bu}_2\text{PS}_2^-$ и $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2^-$ [3]. Полученные значения: $E_T(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2^-) = 23336 \text{ см}^{-1}$ ($\text{NH}_4[\text{Gd}(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_4]$), $E_T(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2^-) = 23506 \text{ см}^{-1}$ ($\text{Et}_4\text{N}[\text{Gd}(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_4]$), $E_T(\text{Phen}) = 22088 \text{ см}^{-1}$ ($\text{GdPhen}(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3$) или $E_T(\text{Phen}) = 21740 \text{ см}^{-1}$ ($\text{GdPhen}(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3$). В [136] приведены значения энергий: $E_T(\text{Et}_2\text{NCS}_2^-) = 23095 \text{ см}^{-1}$ и $E_T(\text{Phen}) = 22222 \text{ см}^{-1}$ в комплексе $\text{GdPhen}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3$.

3.2.2. Наносекундный лазерный флаш-фотолиз комплексов

Для растворов комплексов $\text{EuPhen}(\text{L})_3$ при их облучении лазерным импульсом (266 нм, длительность – 5 нс) мы не наблюдали появления промежуточного поглощения в диапазоне зондирования 300–700 нм.

Спектр Т-Т поглощения и кинетика исчезновения Т-Т поглощения комплекса $\text{EuPhen}(\text{NO}_3)_3$ в CH_3CN приведены на Рис. 3.14. Также на Рис. 3.14 приведена кинетика возгорания люминесценции Eu^{3+} на 615 нм, соответствующая передаче энергии с возбужденного координированного Phen. Люминесценция Eu^{3+} возгорается с временем равным 1.9 ± 0.1 мкс и исчезает с временем ≈ 0.6 мс.

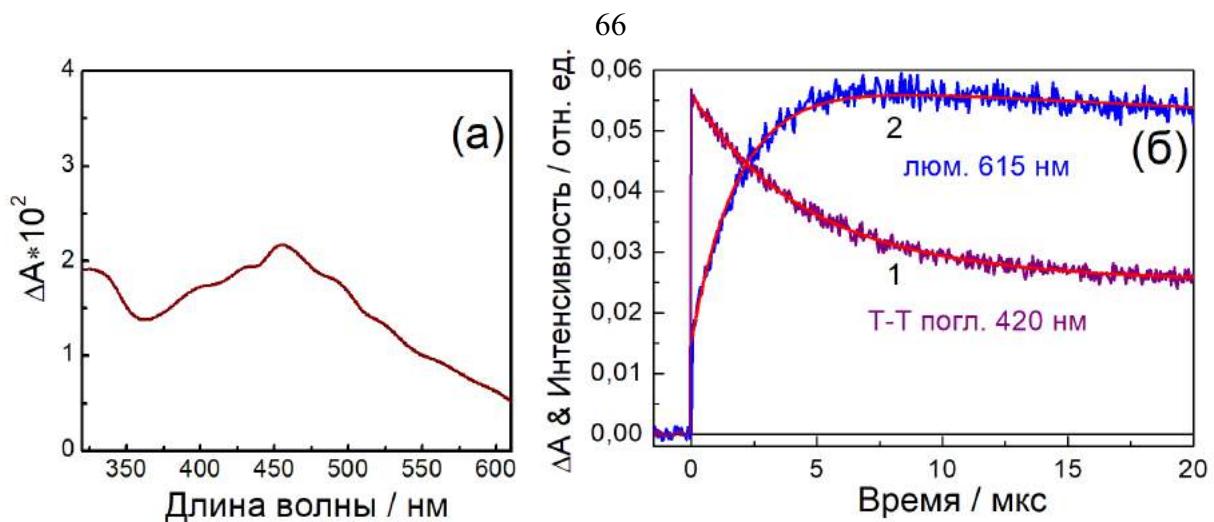


Рис. 3.14. (а) – спектр Т-Т поглощения раствора EuPhen(No₃)₃ в CH₃CN. (б): 1 – кинетика исчезновения Т-Т поглощения на 420 нм, 2 – кинетика возгорания люминесценции Eu³⁺ на 615 нм. C = 1.9 × 10⁻⁵ M ($\lambda_{\text{возб}} = 266$ нм).

Причиной отсутствия промежуточного поглощения в комплексах LnPhen(i-Bu₂PS₂)₃ и LnPhen(C₄H₈NCS₂)₃ является близкое расположение 1,1-дитиолатов и Phen. Согласно [136], это приводит к Т-Т передаче энергии с Phen на 1,1-дитиолат. Мы предположили, что отсутствие люминесценции и промежуточного поглощения в этих комплексах может иметь другую причину. Для её нахождения мы проанализировали спектры промежуточного поглощения раствора свободного Phen с добавлением солей (i-Bu)₂PS₂Na и C₄H₈NCS₂NH₄, полученные в экспериментах по наносекундному лазерному флеш-фотолизу, и данные, приведенные в литературе.

3.2.3. Наносекундный лазерный флеш-фотолиз Phen в растворе с 1,1-дитиолатами

Для Phen в растворе в экспериментах по импульльному лазерному флеш-фотолизу наблюдается появление интенсивной полосы в спектре Т-Т поглощения с максимумом на 420 нм (Рис. 3.15). Также во вставке на Рис. 3.15 приведена зависимость константы скорости исчезновения промежуточного поглощения (k_{obs}) от начальной амплитуды Т-Т поглощения на 420 нм (ΔA). Эту зависимость, с учетом реакции Т-Т аннигиляции, можно выразить через линейную функцию:

$$k_{\text{obs}} = k_1 + 2k_2 \times \Delta C = k_1 + \frac{2k_2}{\varepsilon l} \times \Delta A , \quad (3.5)$$

$$\frac{2k_2}{\varepsilon l} = 8.6 \times 10^5 \text{ c}^{-1}$$

где $k_1 = 3.8 \times 10^4 \text{ c}^{-1}$ – это константа скорости первого порядка и $\frac{2k_2}{\varepsilon l}$ – тангенс угла наклона, где k_2 – константа скорости Т-Т аннигиляции, ε – коэффициент экстинкции Phen в T_1 -состоянии на 420 нм, l – длина кюветы. ε и QY Phen в T_1 -состоянии были определены из экспериментов по переносу энергии с Phen в T_1 -состоянии на антрацен, так как энергия антрацена в T_1 -состоянии меньше, чем для Phen в T_1 -состоянии (1.82 [47] vs. 2.34 эВ [88]) (см. «Экспериментальная часть»). Предполагая, что энергия с Phen в T_1 -состоянии полностью передается на антрацен, и используя коэффициент экстинкции антрацена в T_1 -состоянии на 420 нм ($45500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ [39]) с квантовым выходом (0.58 [46]), для Phen в T_1 -состоянии были получены значения: $\varepsilon = 5900 \pm 200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ на 420 нм и QY = 0.76. Используя эти значения, можно оценить константу скорости Т-Т аннигиляции $k_2 = 2.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$.

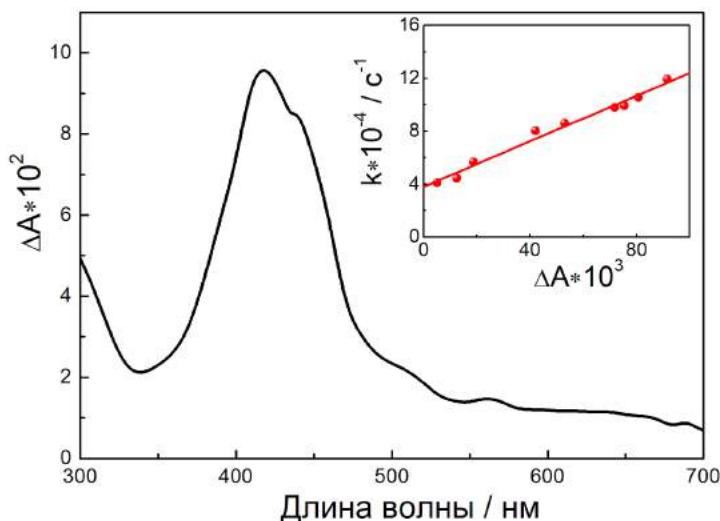


Рис. 3.15. Спектр Т-Т поглощения Phen ($C = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$) в CH_3CN ($\lambda_{6036} = 266 \text{ нм}$). Вставка: зависимость наблюдаемой константы исчезновения Т-Т поглощения от начальной амплитуды Т-Т поглощения на 420 нм.

Спектры промежуточного поглощения раствора, содержащего Phen и $(i\text{-Bu})_2\text{PS}_2\text{Na}$, приведены на Рис. 3.16. Из них видно, что исчезновение Т-Т поглощения Phen сопровождается появлением нескольких новых полос поглощения в областях спектра 350–450 и 550–700 нм. При этом начальная полоса Т-Т поглощения с максимумом на 420 нм исчезает быстрее, чем в отсутствии соли $(i\text{-Bu})_2\text{PS}_2\text{Na}$.

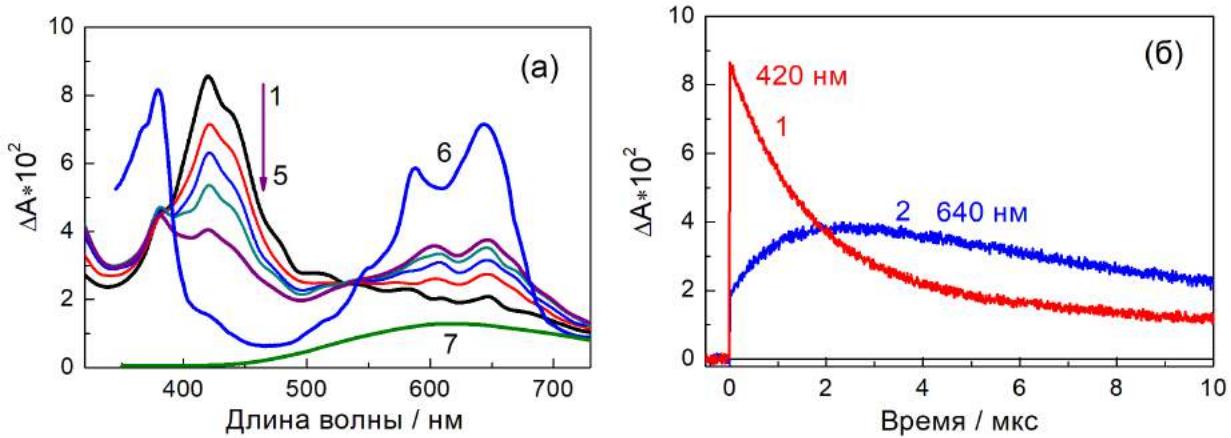
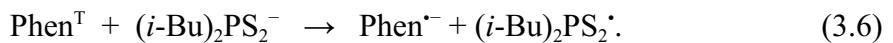


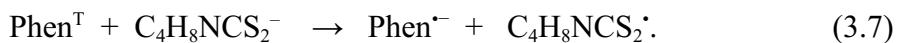
Рис. 3.16. (а) – спектры промежуточного поглощения раствора Phen ($C = 2.4 \times 10^{-5}$ М) и $(i\text{-Bu})_2\text{PS}_2\text{Na}$ ($C = 2.6 \times 10^{-4}$ М) в CH_3CN . 1–5 – спектры при 0, 0.4, 0.8, 1.2, 2.0 мкс после лазерного импульса, 6 – спектр анион-радикала Phen[–] [83], 7 – спектр поглощения радикала $(i\text{-Bu})_2\text{PS}_2^\cdot$ [122]. (б) – кинетики на 420 (1) и 640 (2) нм.

На основании литературных данных, можно предположить процесс переноса электрона с $(i\text{-Bu})_2\text{PS}_2^-$ на Phen в T_1 -состоянии (Phen^T) в растворе:



Спектр поглощения анион-радикала Phen[–] приведен в [83, 153]. Он имеет три полосы с максимумами на 380 ($\epsilon = 8142 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 590 и 643 нм (Рис. 3.16). Эти максимумы совпадают с максимумами полос в полученных промежуточных спектрах (388, 593 и 646 нм). Зарегистрированные спектры являются суперпозицией спектров Phen в T_1 -состоянии, анион-радикала Phen[–] и широкой полосы радикала $i\text{-Bu}_2\text{PS}_2^\cdot$ с максимумом на 590 нм [121, 122].

Подобные спектры промежуточного поглощения были зарегистрированы также и для раствора Phen с добавлением соли $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2\text{NH}_4$. Для переноса электрона с $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2^-$ на Phen в T_1 -состоянии (Phen^T) можно записать уравнение:



Максимумы полос поглощения $(i\text{-Bu})_2\text{PS}_2^\cdot$, $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2^\cdot$ и Phen[–] достаточно удалены от максимума полосы Т-Т поглощения Phen, чтобы из зависимости наблюдаемой константы скорости исчезновения Т-Т поглощения Phen (k_{obs}) от начальной амплитуды Т-Т поглощения (ΔA) в растворах с различными концентрациями 1,1-дитиолата мы смогли получить бимолекулярные константы скорости исчезновения Phen в T_1 -состоянии в реакции с 1,1-дитиолатом. Зависимость k_{obs} от концентрации 1,1-дитиолата может быть выражена линейной функцией:

$$k_{\text{obs}} = k_1 + \frac{2k_2}{\varepsilon l} \times \Delta A + k_{\text{bimol}} \times C, \quad (3.8)$$

где С – это концентрация добавленного 1,1-дитиолата, и k_{bimol} – это бимолекулярная константа скорости исчезновения Phen в T_1 -состоянии в реакции с 1,1-дитиолатом. Остальные параметры взяты из уравнения 3.5.

Из значения тангенса угла наклона зависимости наблюдаемой константы скорости k_{obs} на отсечении по оси ординат от концентрации 1,1-дитиолата на Рис. 3.17 были получены бимолекулярные константы скорости k_{bimol} исчезновения Phen в T_1 -состоянии в реакции с $(i\text{-Bu})_2\text{PS}_2\text{Na}$ и $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2\text{NH}_4$, равные $(7.9 \pm 0.3) \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$ и $(3.6 \pm 0.3) \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$, соответственно.

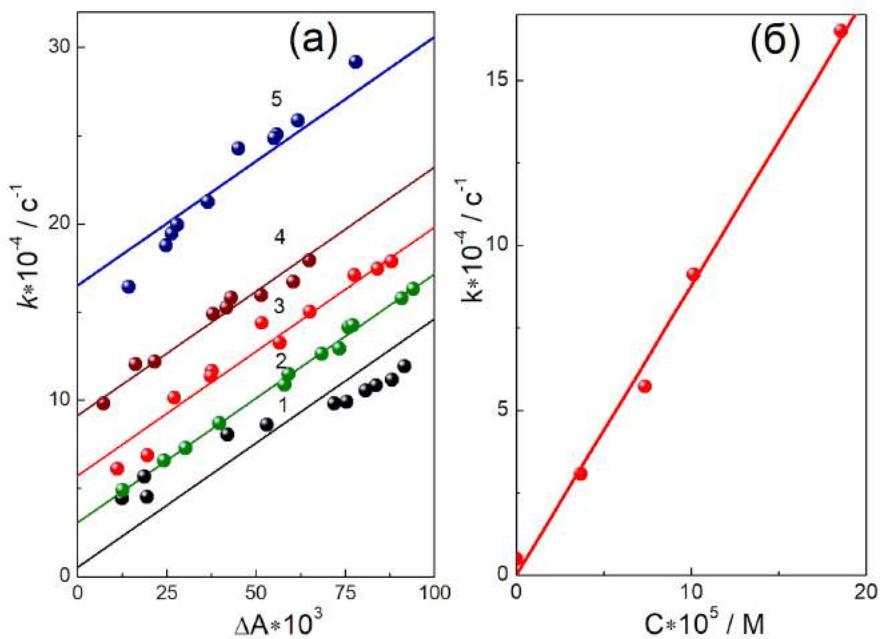


Рис. 3.17. (а) – зависимость наблюдаемой константы скорости исчезновения Phen в T_1 -состоянии от начальной амплитуды Т-Т поглощения ($\text{C(Phen)} = 2.4 \times 10^{-5} \text{ M}$) при разных концентрациях добавленного $(i\text{-Bu})_2\text{PS}_2\text{Na}$ в CH_3CN . 1–5 – $\text{C}((i\text{-Bu})_2\text{PS}_2\text{Na}) = 0, 3.7, 7.4, 10.2, 18.6 \times 10^{-5} \text{ M}$. (б) – зависимость значений наблюдаемых констант скоростей на отсечении по оси ординат от концентрации $(i\text{-Bu})_2\text{PS}_2\text{Na}$.

Изменение свободной энергии ΔG_{et} для переноса электрона может быть вычислено по уравнению:

$$\Delta G_{et} = e(E_{ox}^0 - E_{red}^0) - E_T \quad , \quad (3.9)$$

где E_{ox}^0 и E_{red}^0 – стандартные электродные потенциалы для 1,1-дитиолат/радикал 1,1-дитиолата (для H_2NCS_2^- 0.30 В vs. СВЭ в ДМСО [99]) и $\text{Phen}^\cdot/\text{Phen}$ (-2.18 В vs. СКЭ [88, 92] или -1.94 vs. СВЭ [159]), соответственно; e – элементарный заряд; E_T – энергия Phen в T_1 -состоянии (2.34 эВ [88]). Таким образом, ΔG_{et} равно -0.1 эВ. Отрицательное значение ΔG_{et} показывает, что процесс термодинамически возможен, и, следовательно, значение бимолекулярной константы скорости (k_{bimol}) близко к диффузионному пределу.

Для дитиофосфината в литературе также приведено значение E_{ox}^0 (0.39 В vs. СКЭ в CH_2Cl_2 или 0.15 В vs. СВЭ) [102]. Подставляя это значение в уравнение 3.9, получим $\Delta G_{et} = -0.25$ эВ.

Что происходит в растворе с образовавшимися радикалами $\text{Phen}^\cdot-$, $(i\text{-Bu})_2\text{PS}_2^\cdot$ и $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2^\cdot$?

Значительных изменений в спектре поглощения раствора Phen с 1,1-дитиолатами в ходе фотолиза не происходит. Это значит, что в ходе эксперимента новых соединений в растворе не образуется в достаточном количестве, чтобы быть обнаруженными с помощью оптической спектроскопии. Согласно [99, 121], два 1,1-дитиолатных радикала могут связываться друг с другом, образуя дисульфид (S-S связь). Например, два радикала $(i\text{-Bu})_2\text{PS}_2^\cdot$, образованные при фотолизе соответствующего дисульфида, рекомбинируют с бимолекулярной константой скорости $k_{bimol} = 7.4 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$ [121]. M. Lieder показал в [99], что такие дисульфиды, захватывая электрон, образуют анион-радикалы, которые немедленно распадаются на радикал и анион 1,1-дитиолата: $\text{L}_2^\cdot- \rightarrow \text{L}^\cdot + \text{L}^-$ (в нашем случае, $\text{L} = \text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2$ или $(i\text{-Bu})_2\text{PS}_2$). Источником такого электрона в растворе может быть образовавшийся анион-радикал $\text{Phen}^\cdot-$. Таким образом, соединения, пройдя цепочку превращений, возвращаются в исходные состояния, согласно схеме на Рис. 3.18. Подобные реакции между возбужденными органическими молекулами или их комплексами с 1,1-дитиолатами в растворе ранее были исследованы только в серии работ A. Deronzier и др. [52-54].

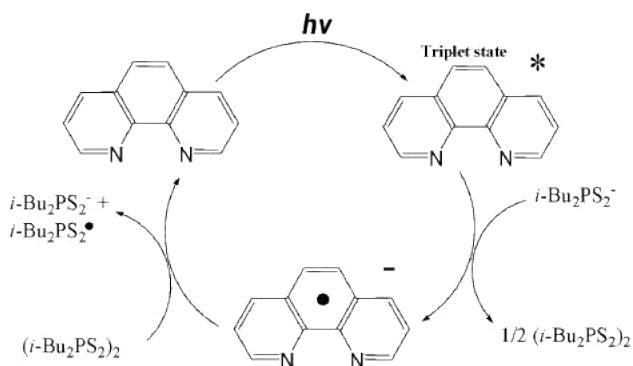
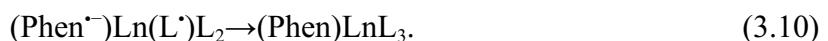


Рис. 3.18. Схема фотофизических и фотохимических превращений Phen и $(i\text{-Bu})_2\text{PS}_2^-$ в растворе.

Стоит отметить, что в работах по фотолизу дитиокарбаматов показали, что они подвергаются разложению на неустановленные продукты вследствие разрыва связей C-S и C-N [48, 109]. В [109] оценили квантовый выход фотолиза $\text{Et}_2\text{NCS}_2\text{Na}$ в CH_3CN по уменьшению полосы поглощения на 330 нм при $\lambda_{6030} = 265$ нм, который равен 0.17.

3.2.4. Объяснение отсутствия люминесценции

Протекание очень быстрого переноса электрона с координированного 1,1-дитиолата на координированный 1,10-фенантролин также может быть причиной отсутствия *f-f* люминесценции и Т-Т поглощения комплексов $\text{LnPhen}(\text{L})_3$. В этом случае отсутствие промежуточного поглощения координированных $\text{Phen}^{\cdot-}$ и L^{\cdot} в экспериментах по лазерному импульсному флеш-фотолизу указывает на обратный перенос электрона за время меньшее, чем длительность лазерного импульса (5–10 нс):



Таким образом, в дополнение к переносу энергии с T_1 -уровня координированного 1,1-дитиолата на T_1 -уровень координированного Phen, о котором упоминалось в литературном обзоре, мы предполагаем протекание фотоиндуцированного прямого и темнового обратного межлигандного переноса электрона внутри комплексов $\text{LnPhen}(\text{L})_3$.

Образование координированных радикалов $\text{Phen}^{\cdot-}$ и L^{\cdot} описано в литературе. Координированный радикал $\text{Et}_2\text{NCS}_2^{\cdot}$ образуется при облучении светом комплекса $\text{Cu}(\text{II})(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_2$ в полосу LMCT, что приводит к восстановлению $\text{Cu}(\text{II})$ до $\text{Cu}(\text{I})$ [123]. Комплекс $\text{Mo}(\text{diphos})(\text{CO})(\text{NO})(\text{dtc})$, где diphos – 1,2-бис(дифенилфосфино)этан, и dtc – диметилдитиокарбамат, в спектре поглощения имеет полосу переноса заряда в видимой области, которую авторы отнесли к LLCT от координированного dtc к NO [93]. Анион-радикал $\text{Phen}^{\cdot-}$ может появиться вследствие фотоиндуцированного MLCT процесса, например: в комплексах $\text{W}(\text{CO})_4\text{Phen}$ [100] и $[\text{Os}(\text{Phen})(\text{py})_4](\text{PF}_6)_2$ (py – пиридин) [153], или в процессе переноса электрона с молекулы, способной выступить в роли донора электрона [56, 57]. D. Dey и др. обнаружили перенос электрона в комплексе $[\text{Cu}(\text{Htyr})(\text{Phen})]^+$, где Htyr – это L-тироzinат, в котором фенольный фрагмент является донором электрона для координированного Phen в T_1 -состоянии [57].

Таким образом, на основании результатов эксперимента по лазерному импульсному флеш-фотолизу раствора Phen с добавлением солей $(i\text{-Bu})_2\text{PS}_2\text{Na}$ и $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2\text{NH}_4$ и литературных данных по координированным радикалам, можно предположить, что отсутствие интенсивной *f-f* люминесценции и Т-Т поглощения комплексов $\text{LnPhen}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3$ и $\text{LnPhen}(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3$, также может быть связано с быстрыми процессами фотоиндуцированного прямого и темнового обратного переноса электрона между координированными молекулами 1,10-фенантролина и 1,1-дитиолата.

3.3. Люминесценция комплексов $\text{Ln}(\text{PhenM})_2(\text{NO}_3)_3$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$ и Gd) в твердом состоянии и ацетонитриле. Специфический гидролиз этих комплексов в ацетонитриле

В твердом состоянии комплексы $\text{Eu}(\text{PhenM})_2(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Tb}(\text{PhenM})_2(\text{NO}_3)_3$, где PhenM – это производное 1,10-фенантролина с присоединенным в положение C2 (–)-ментолом, обладают стандартной $f-f$ люминесценцией с квантовыми выходами и временами жизни люминесценции, приведенными в Таблице 3.3. Комплекс $\text{Gd}(\text{PhenM})_2(\text{NO}_3)_3$, в отличие от остальных комплексов, показывает флуоресценцию координированного PhenM [95].

Спектры поглощения и люминесценции комплекса $\text{Eu}(\text{PhenM})_2(\text{NO}_3)_3$ в CH_3CN с разными концентрациями приведены на Рис. 3.19 [125]. Данные спектры поглощения различаются по форме полос.

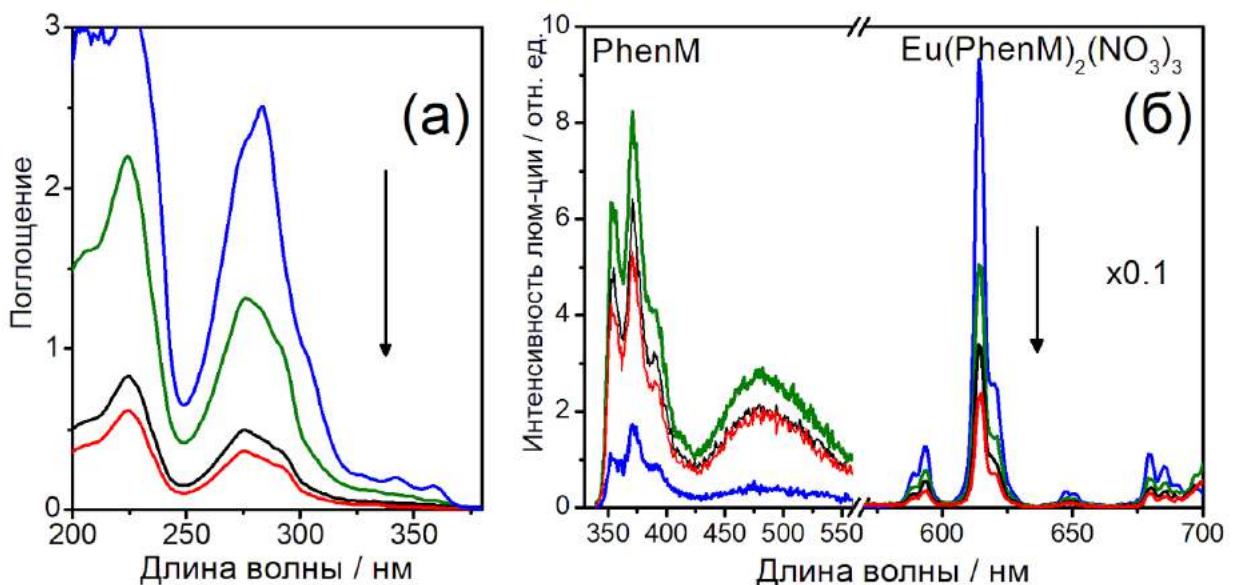


Рис. 3.19. Спектры поглощения (а) и люминесценции (б) комплекса $\text{Eu}(\text{PhenM})_2(\text{NO}_3)_3$ в CH_3CN с начальными концентрациями (вдоль стрелки): 5.1, 2.7, 1.0, 0.72×10^{-5} М. Длина кюветы $l = 1$ см ($\lambda_{\text{возб}} = 266$ нм).

Спектры люминесценции этих растворов сложные. В них можно выделить три характерные области:

- 1) полосы в диапазоне 350–420 нм, принадлежащие свободному PhenM;
- 2) широкая полоса в диапазоне 400–580 нм с максимумом на 480 нм;
- 3) узкие $f-f$ полосы иона Eu^{3+} с 580 до 720 нм.

С увеличением концентрации комплекса относительная интенсивность $f-f$ полос увеличивается, что связано с образованием самого комплекса $\text{Eu}(\text{PhenM})_2(\text{NO}_3)_3$. Из всего

этого мы можем заключить, что комплекс $\text{Eu}(\text{PhenM})_2(\text{NO}_3)_3$ диссоциирует в растворе. Однако, проблемой является идентификация полосы в диапазоне 400–580 нм.

Спектры возбуждения люминесценции $\text{Eu}(\text{PhenM})_2(\text{NO}_3)_3$ в CH_3CN на $\lambda_{\text{взл}} = 372$, 480 и 617 нм приведены на Рис. 3.20. Спектр возбуждения на 372 нм принадлежит PhenM. Спектр на $\lambda_{\text{взл}} = 617$ нм совпадает по форме со спектром поглощения раствора $\text{Eu}(\text{PhenM})_2(\text{NO}_3)_3$ с более высокой концентрацией ($C_{\text{p-pa}} \approx 10^{-4}$ М) и принадлежит PhenM, координированному к иону Eu^{3+} .

Обработка кинетик люминесценции на 372 и 480 нм на Рис. 3.20 в рамках экспоненциальной модели показывает, что время жизни люминесценции на 480 нм почти в 15 раз больше, чем время жизни люминесценции свободного PhenM на 372 нм (38.2 vs. 2.54 нс) (Таблица 3.3).

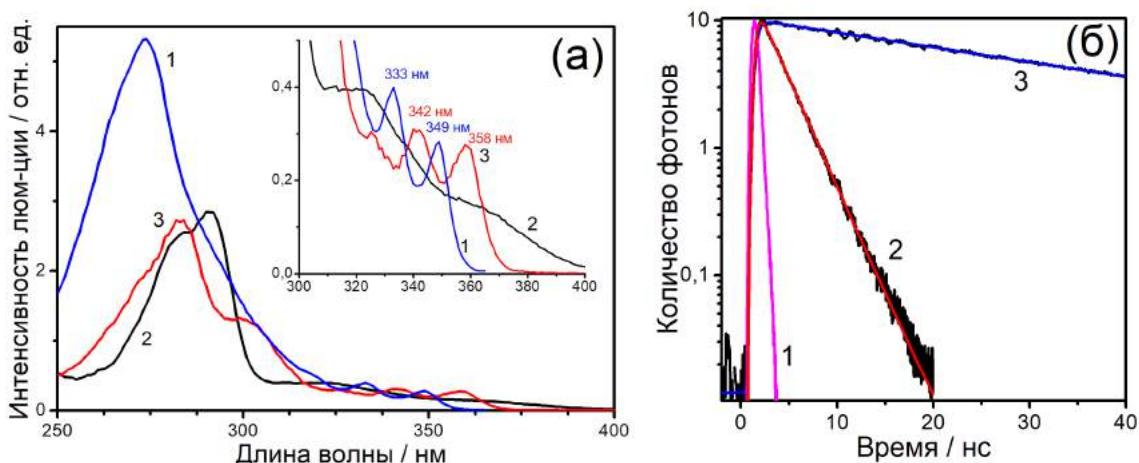


Рис. 3.20. (а) – спектры возбуждения люминесценции $\text{Eu}(\text{PhenM})_2(\text{NO}_3)_3$ в CH_3CN : 1 – $\lambda_{\text{взл}} = 372$ нм; 2 – $\lambda_{\text{взл}} = 480$ нм; 3 – $\lambda_{\text{взл}} = 617$ нм. Вставка: спектры возбуждения в диапазоне 300–400 нм. (б) – кинетики люминесценции $\text{Eu}(\text{PhenM})_2(\text{NO}_3)_3$ в растворе ($\lambda_{\text{возб}} = 280$ нм). 1 – инструментальная функция; 2 – кинетика $\lambda_{\text{взл}} = 372$ нм; 3 – кинетика $\lambda_{\text{взл}} = 480$ нм.

Также мы провели титрование раствора PhenM раствором $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Рис. 3.21). В спектрах поглощения при добавлении $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ происходит батохромное смещение максимума полосы поглощения с 274 до 291 нм с сохранением двух изобестических точек на 238 и 279 нм. В спектрах люминесценции с увеличением концентрации добавленного $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ увеличивается интенсивность полосы на 480 нм, что также явно видно по кривой титрования на Рис. 3.21(в). При этом интенсивность полос *f-f* люминесценции, принадлежащей комплексу $\text{Eu}(\text{PhenM})_2(\text{NO}_3)_3$, сначала увеличивается, а потом постепенно снижается.

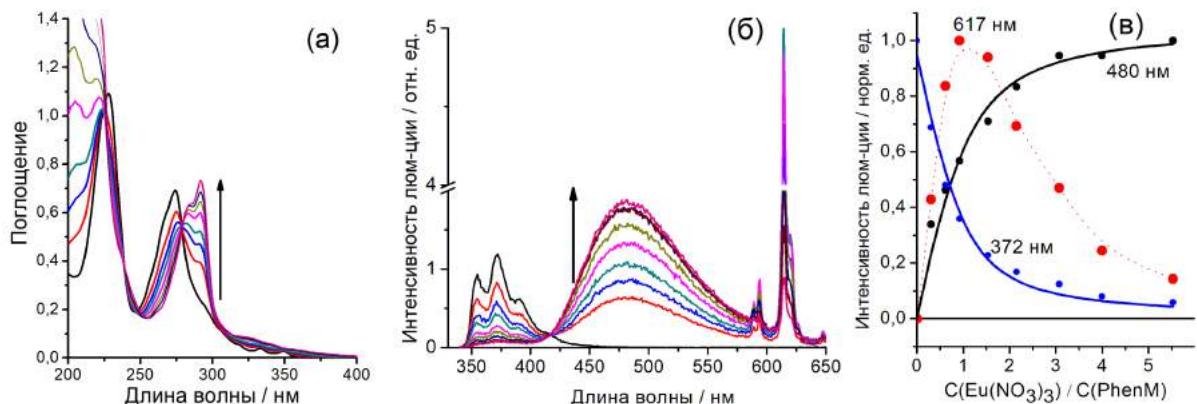


Рис. 3.21. Изменение спектров поглощения (а) и люминесценции (б) при титровании PhenM раствором $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ в CH_3CN , длина кюветы $l = 1$ см ($\lambda_{\text{возб}} = 279$ нм). (в) – изменение интенсивности люминесценции $\lambda_{\text{изл}} = 372, 480$ и 617 нм при титровании. $\text{C}(\text{Eu}(\text{NO}_3)_3)/\text{C}(\text{PhenM}) = 0, 0.3, 0.6, 0.9, 1.5, 2.2, 3.1, 4.0, 5.5$. $\text{C}(\text{O}_2)$ в растворах нормальная.

В литературном обзоре приведены спектроскопические данные по протонированным формам 1,10-фенантролина и его производным в растворе. Их протонирование обычно происходит в стехиометрическом соотношении 1:1: $\text{Phen} + \text{H}^+ = \text{PhenH}^+$. В случае замещенных в С2 положение производных 1,10-фенантролина (Рис. 1.11), H^+ может координироваться к одному из атомов азота в зависимости от природы заместителя.

Мы провели титрование PhenM раствором серной кислоты (Рис. 3.22). Полосы в спектрах поглощения и люминесценции при добавлении кислоты смещаются батохромно, что характерно для производных Phen. Из кривых титрования видно, что протонирование происходит по реакции:



Второй протон от HSO_4^- не отщепляется, так как ионизирующая способность CH_3CN обеспечивает полную диссоциацию H_2SO_4 только по первой ступени, также как ДМСО в [2].

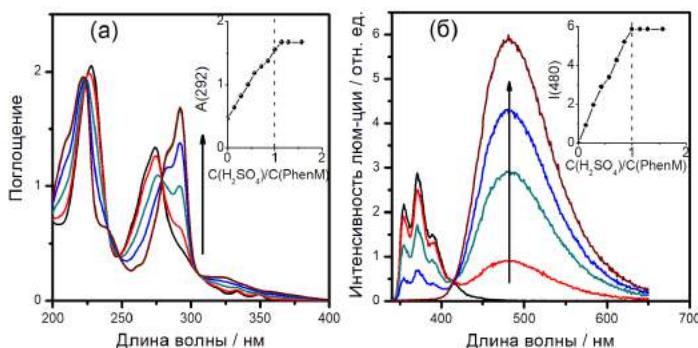


Рис. 3.22. Изменение спектров поглощения (а) и люминесценции (б) при титровании PhenM серной кислотой в CH_3CN ($\lambda_{\text{возб}} = 279$ нм). $\text{C}(\text{H}_2\text{SO}_4)/\text{C}(\text{PhenM}) = 0, 0.14, 0.43, 0.72, 1.0$. $\text{C}(\text{PhenM}) = 4.8 \times 10^{-5}$ М, длина кюветы $l = 1$ см. Вставки: кривые титрования; изменение оптической плотности на 291 нм (а) и интенсивности люминесценции на 480 нм (б).

Максимум и форма полосы люминесценции PhenMH^+ совпадают с максимумом и формой полосы неизвестной частицы в спектре люминесценции растворов $\text{Eu}(\text{PhenM})_2(\text{NO}_3)_3$ в диапазоне 400–580 нм. Время жизни люминесценции PhenMH^+ равно 38.2 нс, и оно численно равно времени жизни люминесценции неизвестной частицы в растворе $\text{Eu}(\text{PhenM})_2(\text{NO}_3)_3$.

Таким образом, мы можем сделать вывод, что диссоциация комплекса $\text{Eu}(\text{PhenM})_2(\text{NO}_3)_3$ в CH_3CN протекает параллельно с его гидролизом:



Таблица 3.3. Квантовые выходы (QY), длины волн регистрации кинетик ($\lambda_{\text{виз}}$), времена жизни люминесценции (τ_1 , τ_2 , τ_3) соединений PhenM, $\text{Ln}(\text{PhenM})_2(\text{NO}_3)_3$ ($\text{Ln} = \text{Eu}$, Tb и Gd) и протонированной формы PhenMH^+ . $\lambda_{\text{возб}} = 270$ нм.

| Соединение | Сост-н ие | QY | $\lambda_{\text{виз}}$ / нм | τ_1 | $A_1\tau_1$ / % | τ_2 | $A_2\tau_2$ / % | τ_3 | $A_3\tau_3$ / % |
|---|------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------|--------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| PhenM | CH_3CN | 0.059 | 372 | 2.54 нс | 100 | - | - | - | - |
| | тв. | 0.22 | 394 | 2.45 нс | 100 | - | - | - | - |
| PhenMH^+ $(\text{PhenM} + \text{H}_2\text{SO}_4)^{(1)}$ | CH_3CN | 0.34 | 480 | 38.2 нс | 100 | - | - | - | - |
| $\text{Eu}(\text{PhenM})_2(\text{NO}_3)_3^{(2)}$ | CH_3CN | 0.19 | 617 | 1715 μs | 100 | - | - | - | - |
| | тв. | 0.87 | 617 | 51 μs | 0.5 | 425 μs | 10.3 | 1750 μs | 89.2 |
| $\text{Tb}(\text{PhenM})_2(\text{NO}_3)_3$ | CH_3CN | - ⁽³⁾ | 544 | 162 μs | 100 | - | - | - | - |
| | тв. | 0.09 | 545 | 1.89 μs | 6.9 | 9.3 μs | 28.8 | 53.6 μs | 64.3 |
| $\text{Gd}(\text{PhenM})_2(\text{NO}_3)_3$ | тв. | 0.09 | 384 | 0.20 нс | 96.7 | 2.32 нс | 1.2 | 20.5 μs | 2.1 |

⁽¹⁾Раствор $\text{C}(\text{H}_2\text{SO}_4)/\text{C}(\text{PhenM}) = 1$; ⁽²⁾люминесценция разгорается с временами 1.2 μs в твердом состоянии и 1.5 μs в растворе; ⁽³⁾измерение QY не было проведено.

Образование гидроксокомплексов лантанидов состава $\text{Eu}(\text{OH})_{n-1}$ в водных средах при $\text{pH} > 6$ – это хорошо описанный процесс [8, 32, 150]. При $6 < \text{pH} < 8$ гидроксокомплексы $\text{Eu}(\text{OH})^{2+}$ и $\text{Eu}(\text{OH})^+$ сосуществуют в водном растворе. При $\text{pH} > 8$ основной формой является гидроксид $\text{Eu}(\text{OH})_3$. В [68] при помощи ^1H ЯМР спектроскопии наблюдали присоединение OH^- аниона к иону Nd^{3+} в ТГФ при добавлении H_2O к раствору комплекса Nd^{3+} в мольном соотношении $\text{Nd}^{3+}:\text{H}_2\text{O} = 1:1$.

Комpleксы $\text{Tb}(\text{PhenM})_2(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Gd}(\text{PhenM})_2(\text{NO}_3)_3$, как и комплекс $\text{Eu}(\text{PhenM})_2(\text{NO}_3)_3$, при низких концентрациях ($C_{\text{p-pa}} \approx 10^{-5}$ М) также диссоциируют и подвергаются гидролизу с образованием PhenMH^+ [125]. Важно отметить, что комплексы лантанидов с незамещенным Phen в CH_3CN не подвергаются подобному гидролизу [94].

Таким образом, комплексы $\text{Eu}(\text{PhenM})_2(\text{NO}_3)_3$, $\text{Tb}(\text{PhenM})_2(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Gd}(\text{PhenM})_2(\text{NO}_3)_3$ в CH_3CN при низких концентрациях ($C_{\text{p-pa}} \approx 10^{-5}$ М) подвергаются диссоциации и гидролизу с образованием протонированной формы PhenMH^+ . При более

высоких концентрациях ($C_{\text{p-pa}} > 10^{-4}$ М) происходит образование комплекса в мольном соотношении $\text{Ln}^{3+}:\text{PhenM} = 1:2$.

3.4. Люминесценция металл-органических каркасных структур на основе гетерометаллических комплексов терефталатов европия–лютеция

Металл-органические каркасные структуры (MOF) на основе гетерометаллических комплексов терефталатов европия–лютеция состава $(\text{Eu}_x\text{Lu}_{1-x})_2\text{bdc}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0-1$, $n = 0$ и 4), где bdc – терефталат, были синтезированы в водном растворе согласно методике, приведенной в [113]. При концентрации Eu^{3+} 1–40 ат. % от максимально возможной концентрации MOF состоит из двух кристаллических фаз – $(\text{Eu}_x\text{Lu}_{1-x})_2\text{bdc}_3$ и $(\text{Eu}_x\text{Lu}_{1-x})_2\text{bdc}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. При большей концентрации Eu^{3+} (> 40 ат. %) образуется только одна кристаллическая фаза – $(\text{Eu}_x\text{Lu}_{1-x})_2\text{bdc}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Рис. 3.23) [113].

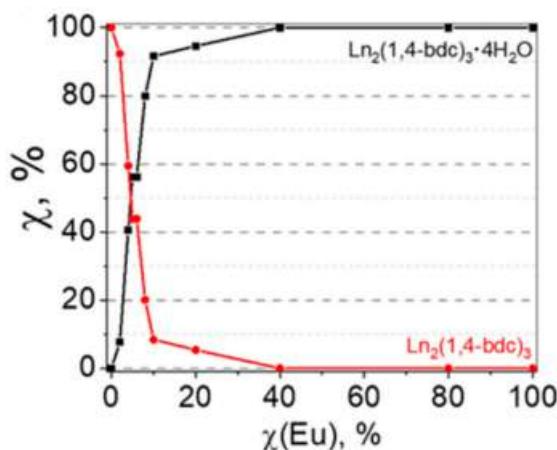


Рис. 3.23. Зависимость долей кристаллических фаз $(\text{Eu}_x\text{Lu}_{1-x})_2\text{bdc}_3$ и $(\text{Eu}_x\text{Lu}_{1-x})_2\text{bdc}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ от концентрации ат. % Eu^{3+} . График построен на основе данных по термогравиметрическому анализу.

Терефталат-анион в возбужденном T_1 -состоянии является хорошим сенсибилизатором люминесценции иона Eu^{3+} : энергия T_1 -уровня равна 20000 см^{-1} , у Eu^{3+} имеются два низких возбужденных терма $^5\text{D}_1$ с $E(^5\text{D}_1) = 19000 \text{ см}^{-1}$ и $^5\text{D}_0$ с $E(^5\text{D}_0) = 17500 \text{ см}^{-1}$ ($\Delta E < 2500-3500 \text{ см}^{-1}$) [40, 145]. У Lu^{3+} самый нижний возбужденный терм расположен очень высоко – 80000 см^{-1} [58], поэтому возбужденный терефталат-анион не может сенсибилизировать его $f-f$ люминесценцию.

Все синтезированные MOF показывают $f-f$ люминесценцию Eu^{3+} при $\lambda_{\text{возб}} = 280 \text{ нм}$ (Рис. 3.24). Тонкая структура полос $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0-4$) зависит от концентрации Eu^{3+} (Рис.

3.25). При концентрации $\text{Eu}^{3+} > 6\%$ в MOF преобладает кристаллическая фаза $(\text{Eu}_x\text{Lu}_{1-x})_2\text{bdc}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, и тонкая структура полос в спектре люминесценции совпадает с тонкой структурой полос в спектре $\text{Eu}_2\text{bdc}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [91]. Максимумы узких полос этой фазы равны: 577.6 нм ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$); 587.9 и 591.5 нм ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$); 614.0 нм ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$); 649.0 нм ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$); 697.0 нм ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$). При низких концентрациях Eu^{3+} 2 и 4 % в MOF преобладает безводная кристаллическая фаза $(\text{Eu}_x\text{Lu}_{1-x})_2\text{bdc}_3$. Тонкая структура спектра этой фазы отличается, и максимумы узких полос равны: 577.2 и 577.6 нм ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$); 585.9, 588.4 и 595.6 нм ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$); 606.6, 610.2, 616.6, 619.4 и 621.8 нм ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$); 649.0 нм ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$); 700.0 нм ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$).

Переход $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ запрещен по четности, но запрет частично снимается, когда Eu^{3+} находится в координационном окружении с симметрией C_n , C_{nv} и C_s [104]. Полоса $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ не расщепляется в кристаллическом поле, и её положение постоянно для одного типа узла решетки, куда помещен Eu^{3+} . Количество полос в спектре люминесценции, соответствующих $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, указывает на количество различных типов узлов решетки.

Спектры люминесценции с полосой $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ исследуемого MOF с разными концентрациями Eu^{3+} приведены на Рис. 3.25(а). При более высокой концентрации Eu^{3+} 6–100 ат. % в спектре люминесценции в диапазоне 570–585 нм имеется только одна полоса с максимумом 577.6 нм. Это указывает на то, что ион Eu^{3+} помещен только в один тип узла кристаллической решетки и, следовательно, на концентрирование ионов Eu^{3+} преимущественно в кристаллической фазе $\text{Ln}_2\text{bdc}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. При низкой концентрации 2–4 ат. % Eu^{3+} в спектре люминесценции наблюдаются две полосы $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ с максимумами 577.2 и 577.6 нм. Следовательно, при низкой концентрации ионы Eu^{3+} распределены между двумя кристаллическими фазами $\text{Ln}_2\text{bdc}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и Ln_2bdc_3 .

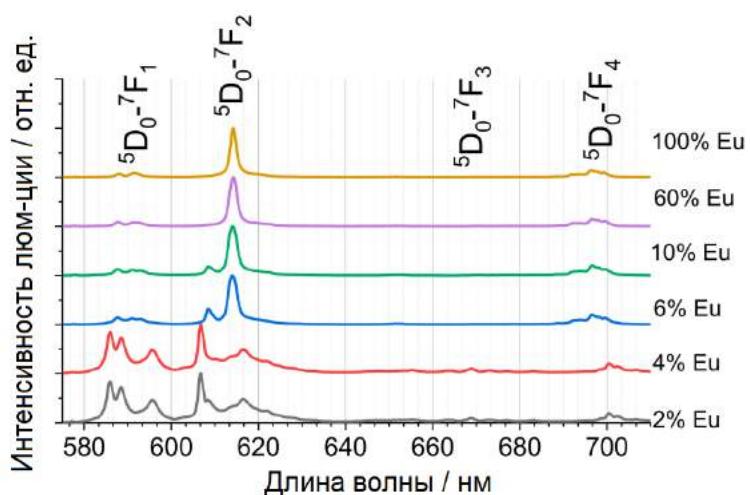


Рис. 3.24. Спектры люминесценции MOF $(\text{Eu}_x\text{Lu}_{1-x})_2\text{bdc}_3 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ с разными ат. % Eu^{3+} ($\lambda_{6036} = 280$ нм).

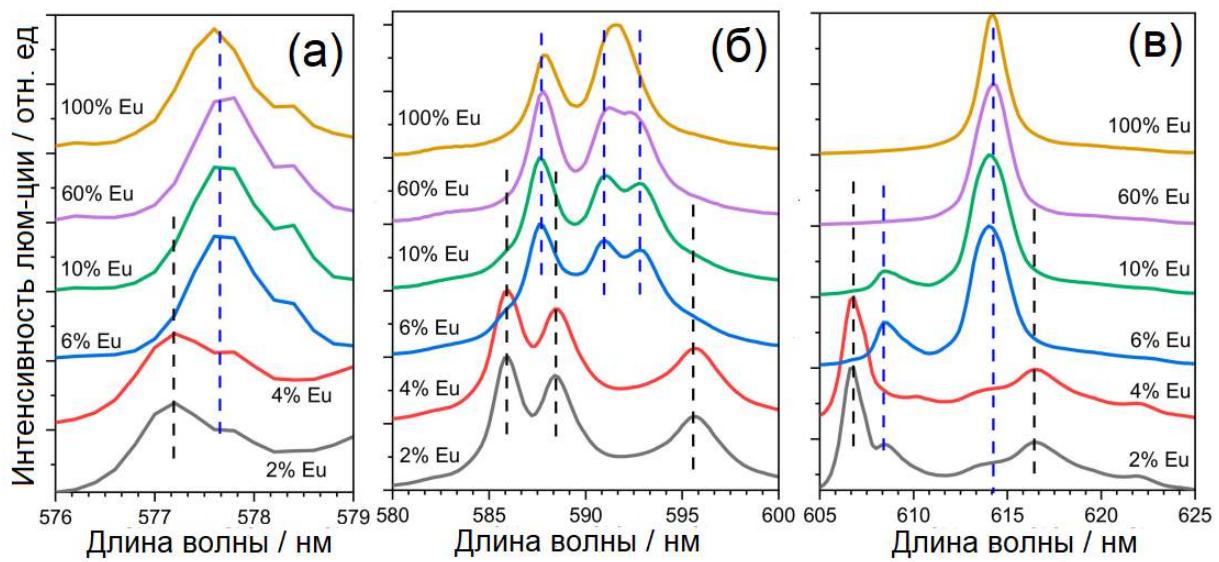


Рис. 3.25. Спектры люминесценции MOF $(\text{Eu}_x\text{Lu}_{1-x})_2\text{bdc}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Тонкая структура полос, соответствующих переходам: (а) – $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, (б) – $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, (в) – $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$.

В спектрах люминесценции на Рис. 3.25(б, в) исследуемого MOF при концентрации Eu^{3+} 100 ат. % полоса $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ расщепляется на две полосы с максимумами 587.9 и 591.6 нм, а полоса $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ не расщепляется, и её максимум равен 614.0 нм. При концентрации 6–60 ат. % полосы $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ и $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ расщепляются иначе: полоса $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ расщепляется на три полосы с максимумами 587.6, 591.0 и 592.8 нм; полоса $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ расщепляется на две с максимумами 608.5 и 614.0 нм. Данное отличие может быть объяснено искажениями в координационном окружении Eu^{3+} из-за появления структурных дефектов, вызванных присутствием иона меньшего радиуса – Lu^{3+} .

В спектрах люминесценции исследуемого MOF с 2–4 ат. % Eu^{3+} полосы $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ и $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ расщепляются на три (585.9, 588.4 и 595.6 нм) и пять (606.6, 610.2, 616.6, 619.4 (плечо) и 621.8 нм) полос, соответственно, принадлежащие кристаллической фазе $(\text{Eu}_x\text{Lu}_{1-x})_2\text{bdc}_3$. Дополнительно, в спектре люминесценции на Рис. 3.22(в) имеются малоинтенсивные полосы $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ с максимумами 608.5 и 614.0 нм, принадлежащие кристаллической фазе $(\text{Eu}_x\text{Lu}_{1-x})_2\text{bdc}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Кинетики люминесценции MOF с разными концентрациями Eu^{3+} представлены на Рис. 3.26. Значения времен жизни люминесценции, полученные при обработке кинетик в рамках экспоненциальной или двухэкспоненциальной модели, приведены в Таблице 3.4.

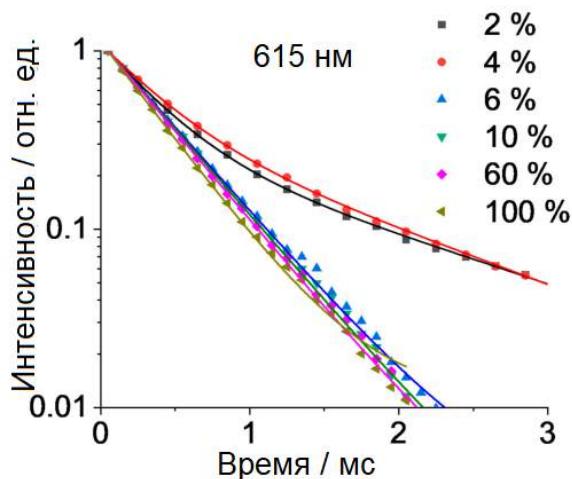


Рис. 3.26. Кинетики люминесценции Eu^{3+} в MOF $(\text{Eu}_x\text{Lu}_{1-x})_2\text{bdc}_3\cdot\text{nH}_2\text{O}$ с разным ат. % Eu^{3+} ($\lambda_{\text{изл}} = 615 \text{ нм}$). Времена жизни люминесценции приведены в Таблице 3.4.

Таблица 3.4. Времена жизни и квантовые выходы люминесценции Eu^{3+} в MOF $(\text{Eu}_x\text{Lu}_{1-x})_2\text{bdc}_3\cdot\text{nH}_2\text{O}$ с разными концентрациями Eu^{3+} . При концентрациях Eu^{3+} 4 и 2 ат. % кинетики обработаны в рамках двухэкспоненциальной модели.

| ат. % Eu^{3+} | $\tau_1 / \text{мс}$ | $\tau_2 / \text{мс}$ | QY / % |
|------------------------|----------------------|----------------------|--------|
| 100 | 0.390 | - | 10±1 |
| 60 | 0.435 | - | 11±1 |
| 10 | 0.449 | - | 12±1 |
| 6 | 0.459 | - | 16±1 |
| 4 | 0.392 | 1.602 | 22±1 |
| 2 | 0.367 | 1.878 | 22±1 |

При концентрации Eu^{3+} 6–100 ат. % кинетики люминесценции хорошо описываются в рамках экспоненциальной модели с временем в диапазоне 0.459–0.390 мс. При концентрации Eu^{3+} 2 и 4 ат. % кинетики люминесценции хорошо описываются в рамках двухэкспоненциальной модели с первым временем в диапазоне 0.392–0.367 мс и со вторым временем в диапазоне 1.602–1.878 мс. Более длинное время люминесценции связано с люминесценцией безводной фазы $(\text{Eu}_x\text{Lu}_{1-x})_2\text{bdc}_3$. Короткое время жизни люминесценции Eu^{3+} во всех приведённых MOF соответствует люминесценции фазы $(\text{Eu}_x\text{Lu}_{1-x})_2\text{bdc}_3\cdot4\text{H}_2\text{O}$, так как координированные к Eu^{3+} молекул воды дополнительно тушат люминесценцию Eu^{3+} [25, 147].

Таким образом, в синтезированных гетерометаллических металл-органических каркасных структурах на основе комплексов терефталатов европия–лютеция состава $(\text{Eu}_x\text{Lu}_{1-x})_2\text{bdc}_3\cdot\text{nH}_2\text{O}$ при более высокой концентрации > 40 ат. % Eu^{3+} присутствует только

одна фаза $(Eu_xLu_{1-x})_2bdc_3 \cdot 4H_2O$, а при более низкой концентрации от 40 до 2 ат. % присутствуют две фазы – $(Eu_xLu_{1-x})_2bdc_3 \cdot 4H_2O$ и $(Eu_xLu_{1-x})_2bdc_3$. При концентрации от 40 до 6 ат. % преобладает кристаллическая фаза $(Eu_xLu_{1-x})_2bdc_3 \cdot 4H_2O$, а при низких концентрациях 2 и 4 ат. % преобладает кристаллическая фаза $(Eu_xLu_{1-x})_2bdc_3$.

При концентрации Eu^{3+} 6–100 ат. % ионы Eu^{3+} концентрируются в основном в водосодержащей фазе $Ln_2bdc_3 \cdot 4H_2O$.

Фазы $(Eu_xLu_{1-x})_2bdc_3 \cdot 4H_2O$ и $(Eu_xLu_{1-x})_2bdc_3$ имеют разные тонкие структуры полос $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0-4$) в спектрах люминесценции из-за различающегося координационного окружения иона Eu^{3+} . Наличие координационной воды приводит к уменьшению времени жизни люминесценции в 4–4.8 раз и QY фазы $(Eu_xLu_{1-x})_2bdc_3 \cdot 4H_2O$ по сравнению с временем жизни люминесценции и QY безводной фазы $(Eu_xLu_{1-x})_2bdc_3$.

81
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Установлены фотофизические процессы, происходящие в растворах NP и комплексов NP-Eu и NP-Gd в широком диапазоне концентраций (10^{-5} – 10^{-2} М). Показано образование агрегированных молекул (димеров) при концентрациях $> 10^{-3}$ М, люминесцирующих в более красной области (450–650 нм) и с более длинными временами жизни люминесценции по сравнению с мономерами (15–17 vs. 1.3 нс).
2. На основе полученных кинетических данных был предложен новый механизм фотофизических превращений для комплексов $\text{LnPhen}(\text{L})_3$, где $\text{Ln} = \text{Eu}$ и Gd , L – 1,1-дитиолат, в ацетонитриле. Предположено, что фотофизика начального процесса связана с переносом электрона с 1,1-дитиолата на возбужденную молекулу 1,10-фенантролина. Затем внутри комплекса происходит обратный перенос электрона с анион-радикала 1,10-фенантролина на радикал 1,1-дитиолата. Это приводит к тушению *f-f* люминесценции комплексов Eu^{3+} .
3. Диссоциация комплексов $\text{Ln}(\text{PhenM})_2(\text{NO}_3)_3$, где $\text{Ln} = \text{Eu}$, Tb и Gd , в ацетонитриле при низких концентрациях ($C_{\text{p-pa}} \approx 10^{-5}$ М) сопровождается специфическим гидролизом с образованием протонированной формы замещенного 1,10-фенантролина.
4. В металл-органических каркасных структурах на основе смешанных комплексов терефталатов европия–лютеция могут присутствовать две кристаллические фазы $(\text{Eu}_x\text{Lu}_{1-x})_2\text{bdc}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{Eu}_x\text{Lu}_{1-x})_2\text{bdc}_3$ при низкой концентрации иона Eu^{3+} или одна – $(\text{Eu}_x\text{Lu}_{1-x})_2\text{bdc}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при высокой концентрации. Обе фазы отличаются тонкими структурами полос $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0$ – 4) и временами жизни люминесценции. Время жизни люминесценции безводной фазы в 4–4.8 раз длиннее, чем у фазы, содержащей кристаллическую воду.

82
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

Ln – лантаниды

УФ – ультрафиолетовый

ИК – инфракрасный

MOF – металл-органическая каркасная структура

LMCT – перенос заряда от лиганда к иону металла

LLCT – перенос заряда от лиганда к лиганду

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

QY – квантовый выход

РФА – рентгенофазовый анализ

СВЭ – стандартный водородный электрод

СКЭ – стандартный каломельный электрод

ПЭТ – фотоиндуцированный перенос электрона

СПИСОК ЛИГАНДОВ, ИСПОЛЬЗОВАННЫХ В РАБОТЕ

| Формула | Структурная формула | Название (IUPAC) |
|--|----------------------------|---|
| NP | | N-{2-[4,7,10-trис(карбоксиметил)-1,4,7,10-тетраазациклогодекан-1-ил]этил}-1,8-нафталимид |
| C ₄ H ₈ NCS ⁻ | | пирролидиндитиокарбамат-ион |
| i-Bu ₂ PS ⁻ | | диизобутилдитиофосфинат-ион |
| Phen | | 1,10-фенантролин |
| PhenM | | 2-((1 <i>S</i> ,2 <i>R</i> ,5 <i>S</i>)-2-изопропил-5-метилциклогексил)-1,10-фенантролин |
| bdc ²⁻ | | терефталат-ион |

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беккер Г.О. Введение в фотохимию органических соединений: пер. с нем. – Л.: Химия, 1976. – 319 с.
2. Березин Б.Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианинов – М.: Наука, 1978. – 280 с.
3. Брылева Ю.А., Плюснин В.Ф., Глинская Л.А., Купряков А.С., Корольков И.В., Пирязев Д.А., Ларионов С.В. Синтез, строение и фосфоресценция комплексов $(A)[GdL_4]$ и $(A)[Gd(Phen)L_3]$ ($L=$ изо- $Bu_2PS_2^-$, $C_4H_8NCS_2$; $A=NH_4^+$, Et_4N^+) // Коорд. Химия. – 2017. – Т. 43. – № 3. – С. 138-146.
4. Жердева Д.Д., Савицкий А.П. Применение лантанидного индуктивно-резонансного переноса энергии при изучении биологических процессов *in vivo* и *in vitro* // Успехи биологической химии. – 2012. – Т. 52. – С. 315-362.
5. Казаков В.П., Остахов С.С., Алябьев А.С., Фаррахова Г.Г. Обратимый перенос электрона от триптофана к $Eu(fod)_3$, $Hfod$ и $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ в жидких и замороженных растворах этанола // Хим. Выс. Энерг. – 2005. – Т. 39. – № 2. – С. 126-128.
6. Казаков В.П., Остахов С.С., Фаррахова Г.Г. Фотоиндуцированный перенос электрона из возбужденных синглетных состояний триптофана. I. Влияние длины волны возбуждения, pH и температуры на тушение флуоресценции триптофана ионом Eu (III) // Хим. Выс. Энерг. – 2008. – Т. 42. – №. 4. – С. 325-328.
7. Коломеец А.В. Фотохимия дитиолатных комплексов меди (II) и никеля (II): автореферат дис. ... канд. хим. наук: 01.04.17; [Место защиты: Ин-т хим. кинетики и горения СО РАН]. – Новосибирск, 2012. – 21 с.
8. Спицын В.И., Мартыненко Л.И. Координационная химия редкоземельных элементов – М.: изд-во МГУ, 1979. – 254 с.
9. Abusaleh A., Meare C.F. Excitation and de-excitation processes in lanthanide chelates bearing aromatic side chains // Photochem. and Photobiol. – 1984. – V. 39. – N. 6. – P. 763-769.
10. Adachi C., Baldo M.A., Forrest S.R. Electroluminescence mechanisms in organic light emitting devices employing a europium chelate doped in a wide energy gap bipolar conducting host // J. Appl. Phys. – 2000. – V. 87. – N. 11. – P. 8049-8055.
11. Akerboom S., van den Elshout J.M.H., Mutikainen I., Fu W.T., Bouwman E.. 1-Methyl-1,10-phenanthroline-2(1H)-one (L) as a ligand to Eu(III): Crystal structure and luminescent properties of $[Eu(L)_3(NO_3)_3]$ // Polyhedron. – 2013. – V. 64. – P. 106-109.

12. Alexiou M. S., Tychopoulos V., Ghorbanian S., Tyman J.H.P., Brown R.G., Brittain P.I. The UV-visible absorption and fluorescence of some substituted 1,8-naphthalimides and naphthalic anhydrides // *J. Chem. Soc.: Perkin Trans. 2.* – 1990. – V. 5. – P. 837-842.
13. Alammar T., Hlova I.Z., Gupta S., Biswas A., Ma T., Zhou L., Balema V., Pecharsky V.K., Mudring A.V. Mechanochemical synthesis, luminescent and magnetic properties of lanthanide benzene-1,4-dicarboxylate coordination polymers $(\text{Ln}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_2(1,4\text{-BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$; Ln = Sm, Eu, Tb // *New J. Chem.* – 2020. – V. 44. – N. 3. – P. 1054-1062.
14. Alreja P., Kaur N. Recent advances in 1,10-phenanthroline ligands for chemosensing of cations and anions // *RSC Adv.* – 2016. – V. 6. – I. 28. – P. 23169-23217.
15. Amabilino D.B., Dietrich-Buchecker C.O., Livoreil A., Pérez-García L., Sauvage J.-P., Stoddart J.F. // A switchable hybrid [2]-catenane based on transition metal complexation and π -electron donor-acceptor interactions // *J. Am. Chem. Soc.* – 1996. – V. 118. – N. 16. – P. 3905-3913.
16. An B.K., Kwon S.K., Jung S.D., Park S.Y. Enhanced emission and its switching in fluorescent organic nanoparticles // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124. – N. 48. – P. 14410-14415.
17. Aragoni M.C., Arca M., Demartin F., Devillanova F.A., Isaia F., Garau A., Lippolis V., Jalali F., Papke U., Shamsipur M., Tei L., Yari A., Verani G. Fluorometric Chemosensors. Interaction of toxic heavy metal ions Pb^{II} , Cd^{II} and Hg^{II} with novel mixed-donor phenanthroline-containing macrocycles: spectrofluorometric, conductometric, and crystallographic studies // *Inorg. Chem.* – 2002. – V. 41. – N. 25. – P. 6623-6632.
18. Armaroli N., de Cola L., Balzani V., Sauvage J.-P., Dietrich-Buchecker C.O., Kern J.M., Absorption and luminescence properties of 1,10-phenanthroline, 2,9-diphenyl-1,10-phenanthroline, 2,9-dianisyl-1,10-phenanthroline and their protonated forms in dichloromethane solution // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* – 1992. – V. 88. – I. 4. – P. 553-556.
19. Armaroli N., de Cola L., Balzani V., Sauvage J.-P., Dietrich-Buchecker C.O., Kern J.M., Bailal A. Absorption and emission properties of a 2-catenand, its protonated forms, and its complexes with Li^+ , Cu^+ , Ag^+ , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pd^{2+} and Cd^{2+} : Tuning of the luminescence over the whole visible spectral region. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1993. – I. 21. – P. 3241-3247.
20. Armaroli N., Ceroni P., Balzani V., Kern J.-M., Sauvage J.-P., Weidmann J.-L. Protonation of free 2,9-bis(p-biphenylyl)-1,10-phenanthroline sites in a 56-membered macrocycle and in its Re^{I} and Cu^{I} complexes. Absorption spectra, luminescence

- properties, and excited state interactions // J. Chem. Soc., Faraday Trans. – 1997. – V. 93. – N. 23 – P. 4145-4150.
21. Armaroli N., Eckert J.F., Nierengarten J.F. Controlling the energy-transfer direction: an oligophenylenevinylene–phenanthroline dyad acting as a proton triggered molecular switch // Chem. Commun. – 2000. – N. 21. – P. 2105-2106.
 22. Armaroli N. From metal complexes to fullerene arrays: exploring the exciting world of supramolecular photochemistry fifteen years after its birth // Photochem. Photobiol. Sci. – 2003.– N. 2. – P. 73-87.
 23. Armstrong D.A., Sun Q., Schuler R.H. Reduction potential and kinetics of electron transfer reaction of phenylthiyl radicals // J. Phys. Chem. – 1996. – V. 100. – P. 9892-9899.
 24. Bandyopadhyay B.N., Harriman A. Photoreduction of 1,10-phenanthroline // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. – 1977. – V. 73. – P. 663-674.
 25. Beeby A., Clarkson I.M., Dickins R.S., Faulkner S., Parker D., Royle L., de Sousa A.S., Williams J.A.G., Woods M. Non-radiative deactivation of the excited states of europium, terbium and ytterbium complexes by proximate energy-matched OH, NH and CH oscillators: an improved luminescence method for establishing solution hydration states // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. – 1999. – N. 3. – P. 493-504.
 26. Bencini A., Bernardo M.A., Bianchi A., Fusi V., Giorgi C., Pina F., Valtancoli B., Macrocyclic polyamines containing phenanthroline moieties – fluorescent chemosensors for H⁺ and Zn²⁺ ions // Eur. J. Inorg. Chem. – 1999. – V. 1999. – N. 11. – P. 1911-1918.
 27. Berardini M., Brennan J. Europium pyridinethiolates: synthesis, structure, and thermolysis // Inorg. Chem. – 1995. – V. 34. – P. 6179-6185.
 28. Berry M.T., May P.S., Xu H. Temperature dependence of the Eu³⁺ ⁵D₀ lifetime in europium tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato) // J. Phys. Chem. – 1996. – V. 100. – N. 22. – P. 9216-9222.
 29. Biczok L., Demeter A., Berces T. Spectroscopic properties of aromatic dicarboximides // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1994. – V. 90. – N. 3. – P. 411-421.
 30. Binnemans K. Lanthanide-based luminescent hybrid materials // Chem. Rev. – 2009. – V. 109. – N. 9. – P. 4283-4374.
 31. Blasse G., Bokkers G., Dirksen G.J. Luminescence in lanthanum chlorotungstate (LaWO₄Cl) // Journal of Solid State Chemistry. – 1983. – V. 46. – I. 2. – P. 215-221.
 32. Bradbury M.H., Baeyens B., Sorption of Eu on Na- and Ca-montmorillonites: experimental investigations and modelling with cation exchange and surface complexation // Geochim. Cosmochim. Acta. – 2002. – V. 66. – I. 13. – P. 2325-2334.

33. Brucher E., Kiraly R., Nagypal I. Equilibrium relations of rare earth ethylene-diaminenenraacetate complexes in the presence of a ligand excess // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1975. – V. 37. – I. 4. – P. 1009-1012.
34. Bryleva Yu.A., Glinskaya L.A., Korol'kov I.V., Bogomyakov A.S., Rakhmanova M.I., Naumov D.Yu., Kokina T.E., Larionov S.V. Structure of $[\text{Dy}(\text{Phen})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3] \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ Solvate. Magnetic properties and photoluminescence of $[\text{Ln}(\text{Phen})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3]$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Tm}$) complexes // Journal of Structural Chemistry. – 2014. – V. 55. – N. 2. – P. 319-326.
35. Bünzli J.-C.G., Piguet C. Taking advantage of luminescent lanthanide ions // Chem. Soc. Rev. – 2005. – V. 34. – N. 12. – P. 1048-1077.
36. Bünzli J.-C.G., Lanthanide luminescence for biomedical analyses and imaging // Chem. Rev. – 2010. – V. 110. – N. 5. – P. 2729-2755.
37. Bünzli J.-C.G., Eliseeva S.V. Intriguing aspects of lanthanide luminescence // Chem. Sci. – 2013. – V. 4. – I. 5. – P. 1939-1949.
38. Bünzli J.-C.G. On the design of highly luminescent lanthanide complexes // Coord. Chem. Rev. – 2015. – V. 293-294. – P. 19-47.
39. Carmichael I., Hug G.L. Spectroscopy and intramolecular photophysics of triplet states / J.C. Scaiano // CRC Handbook of organic photochemistry / ed. by J.C. Scaiano. – Boca Ration, FL: CRC Press, 1989. – V. 1. – P. 369-403.
40. Carnall W.T., Fields P.R., Rajnak K. Electronic energy levels in the trivalent lanthanide aquo ions. I. Pr^{3+} , Nd^{3+} , Pm^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} and Tm^{3+} // J. Chem. Phys. – 1968. – V. 49. – I. 10. – P. 4424-4442.
41. Cho D.W., Fujitsuka M., Sugimoto A., Yoon U.C., Mariano P.S., Majima T. Photoinduced electron transfer in 1,8-naphthalimide-linker-phenothiazine dyads // J. Phys. Chem. B. – 2006. – V. 110. – I. 23. – P. 11062-11068.
42. Cho D.W., Fujitsuka M., Yoon U.C., Majima T. Intermolecular exciplex formation and photoinduced electron transfer of 1,8-naphthalimide dyads in methylated benzenes // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. – 2007. – V. 190. – I. 1. – P. 101-109.
43. Cho D.W., Fujitsuka M., Sugimoto A., Majima T. Intramolecular excimer formation and photoinduced electron-transfer process in bis-1,8-naphthalimide dyads depending on the linker length // J. Phys. Chem. A. – 2008. – V. 112. – P. 7208-7213.
44. Cho D.W. Excimer and exciplex emissions of 1,8-naphthalimides caused by aggregation in extremely polar or nonpolar solvents // New J. Chem. – 2014. – V. 38. – I. 6. – P. 2233-2236.

45. Choi J.R., Tachikawa T., Fujitsuka M., Majima T. Europium-based metal-organic framework as a photocatalyst for the one-electron oxidation of organic compounds // *Langmuir*. – 2010. – V. 26. – N. 13. – P. 10437-10443.
46. Compton R.H., Grattan T.V., Morrow T. Extinction coefficients and quantum yields for triplet-triplet absorption using laser flash photolysis // *J. Photochem.* – 1980. – V. 14. – I. 1. – P. 61-66.
47. Craig D.P., Ross I.G. The triplet-triplet absorption spectra of some aromatic hydrocarbons and related substances // *J. Chem. Soc.* – 1954. – P. 1589-1606.
48. Crank G., Mursyidi A. Photochemistry of some organosulfur pesticides // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* – 1992. – V. 68. – I. 3. – P. 289-297.
49. Cui Y., Yue Y., Qian G., Chen B. Luminescent functional metal-organic frameworks // *Chem. Rev.* – 2012. – V. 112. – N. 24. – P. 1126-1162.
50. Dawson W.R., Wind M.W. Fluorescence yields of aromatic compounds // *J. Phys. Chem.* – 1968. – V. 72. – N. 9. – P. 3251-3260.
51. Decadt R., van Hecke K., Depla D., Leus K., Weinberger D., van Driessche I., van der Voort P., van Deun R. Synthesis, crystal structures, and luminescence properties of carboxylate based rare-earth coordination polymers // *Inorg. Chem.* – 2012. – V. 51. – N. 21. – P. 11623-11634.
52. Deronzier A., Meyer J.Th. Photoinduced reduction of Ru(bpy)₃²⁺ by some dithio anions // *Inorg. Chem.* – 1980. – V. 19. – I. 10. – P. 2912-2917.
53. Deronzier A. Photoreduction of the paraquat dication (1,1'-dimethyl-4,4'-bipyridinium) by visible light via its charge transfer complex with a dithioanion // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1982. – N. 6. – P. 329-331.
54. Deronzier A. A photo-induced redox reaction by visible light via a charge transfer complex // *Tetrahedron Lett.* – 1984. – V. 25. – I. 27. – P. 2867-2868.
55. Dexter D.L. Theory of sensitized luminescence in solids // *J. Chem. Phys.* – 1953. – V. 21. – P. 836-850.
56. Dey D., Pramanik N.R., Basu S. Magnetic Field Effect on Photoinduced Electron Transfer between [Cu(phen)₂]²⁺ and DNA // *J. Phys. Chem. B.* – 2008. – V. 112. – N. 7. – P. 3943-3946.
57. Dey D., Pramanik N.R., Basu S. Exploring the mechanism of electron transfer between DNA and a ternary copper complex // *J. Phys. Chem. B.* – 2009. – V. 113. – N. 25. – P. 8689-8694.
58. Dieke G.H., Crosswhite H.M. The spectra of the doubly and triply ionized rare earths // *Appl. Opt.* – 1963. – V. 2. – I. 7. – P. 675-686.

59. Dietrich-Buchecker C.O., Sauvage J.-P., Armaroli N., Ceroni P., Balzani V. Protonation-driven formation of a double-stranded structure: a photophysical and 1 H-NMR study // New J. Chem. – 1996. – V. 20. – I. 7-8. – P. 801-808.
60. Eisinger J., Navon G., Fluorescence quenching and isotope effect of tryptophan // J. Chem. Phys. – 1969. – V. 50. – I. 5. – P. 2069-2077.
61. Eliseeva S.V., Bünzli J.-C.G. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences // Chem. Soc. Rev. – 2010. – V. 39. – N. 1. – P. 189-227.
62. Evans W.J. Perspectives in reductive lanthanide chemistry // Coord. Chem. Rev. – 2000. – V. 206-207 – P. 263-283.
63. Faustino W.M., Malta O.L., Teotonio E.E.S., Brito H.F., Simas A.M., Sa G.F. Photoluminescence of europium (III) dithiocarbamate complexes: electronic structure, charge transfer and energy transfer // J. Phys. Chem. A. – 2006. – V. 110. – P. 2510-2516.
64. Ferreira R., Baleizão C., Muñoz-Molina J.M., Berberan-Santos M.N., Pischel U. Photophysical study of bis(naphthalimide)-amine conjugates: Toward molecular design of excimer emission switching // J. Phys. Chem. A. – 2011. – V. 115. – I. 6. – P. 1092-1099.
65. Forster T., 10th Spiers Memorial Lecture. Transfer mechanism of electronic excitation // Disscuss. Faraday Soc. – 1959. – V. 27. – P. 7-26.
66. Guan J., Chen B., Sun Y., Liang H., Zhang Q. Effects of synergistic ligands on the thermal and radiative properties of Eu(TTA)₃nL-doped poly(methyl methacrylate) // J. Non-Cryst. Sol. – 2005. – V. 351. – I. 10-11. – P. 849-855.
67. Gunnlaugsson T., Leonard J.P. Responsive lanthanide luminescent cyclen complexes: from switching/sensing to supramolecular architectures // Chem. Comm. – 2005. – V. 25. – P. 3114-3131.
68. Halter D.P., Palumbo C.T., Ziller J.W., Gembicky M., Rheingold A.L., Evans W.J., Meyer K. Electrocatalytic H₂O reduction with f-elements: mechanistic insight and overpotential tuning in a series of lanthanide complexes // J. Am. Chem. Soc. – 2018. – V. 140. – N. 7. – P. 2587-2594.
69. Hebbink G.A., Klink S.I., Grave L., Oude Alink P.G.B., van Veggel F.C.J.M. Singlet energy transfer as the main pathway in the sensitization of near-infrared Nd³⁺. Luminescence by dansyl and lissamine dyes // ChemPhysChem. – 2002. – V. 3. – I. 12. – P. 1014-1018.
70. Hong Y., Lam J.W.Y., Tang B.Z. Aggregation-induced emission // Chem. Soc. Rev. – 2011. – V. 40. – I. 11. – P. 5361-5388.

71. Horrocks Jr. W.D., Bolender J.P., Smith W.D., Supkowski R.M. Photosensitized near infrared luminescence of ytterbium(III) in proteins and complexes occurs via an internal redox process // *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – V. 119. – P. 5972-5973.
72. Hunter C.A., Lawson K.R., Urch C.J. Aromatic interactions // *J. Chem. Soc.: Perkin Trans. 2* – 2001. – V. 5. – P. 651-669.
73. Ilichev V.A., Rozhkov A.V., Rumyantcev R.V., Fukin G.K., Grishin I.D., Yablonskiy A.N., Andreev B.A., Dmitriev A., Lypenko D., Maltsev E.I., Bochkarev M.N. LMCT facilitated room temperature phosphorescence and energy transfer in substituted thiophenolates of Gd and Yb // *Dalton Trans.* – 2017. – V. 46. – I. 9. – P. 3041-3050.
74. Inada T., Funasaka Y., Kikuchi K., Takahashi Y., Ikeda H. Electron-transfer fluorescence quenching of aromatic hydrocarbons by europium and ytterbium ions in acetonitrile // *J. Phys. Chem. A.* – 2006. – V. 110. – N. 8. – P. 2595-2600.
75. Ishii A., Habu K., Kishi S., Ohtsu H., Komatsu T., Osaka K., Kato K., Kimura S., Takata M., Hasegawa M., Shigesato Y. Novel emission properties of melem caused by the heavy metal effect of lanthanides(III) in a LB film // *Photochem. Photobiol. Sci.* – 2007. – V. 6. – N. 7. – P. 804-809.
76. Ishii A., Kishi S., Ohtsu H., Iimori T., Nakabayashi T., Ohta N., Tamai N., Melnik M., Hasegawa M., Shigesato Y. Molecular distortion effect on ff-emission in a Pr (III) complex with 4,7-Diphenyl-1,10-Phenanthroline // *Chem. Phys. Chem.* – 2007. – V. 8. – N. 9. – P. 1345-1351.
77. Jacquemin D., Perpète E.A., Scalmani G., Ciofini I., Peltier C., Adamo C. Absorption and emission spectra of 1,8-naphthalimide fluorophores: A PCM-TD-DFT investigation // *Chem. Phys.* – 2010. – V. 372. – I. 1-3. – P. 61-66.
78. Jansone-Popova S., Ivanov A.S., Bryantsev V.S., Sloop F.V., Custelcean R., Popovs I., Dekarske M.M., Moyer B.A. Bis-lactam-1,10-phenanthroline (BLPhen), a new type of preorganized mixed N,O-donor ligand that separates Am(III) over Eu(III) with exceptionally high efficiency // *Inorg. Chem.* – 2017. – V. 56. – N. 10. – P. 5911-5917.
79. Jones II G., Kumar S. Participation of chromophore pairs in photoinduced intramolecular electron transfer for a naphthalimide spermine conjugate // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* – 2003. – V. 160. – I. 3. – P. 139-149.
80. Kang J.-G., Kim T.-J., Kang H.-J., Kang, S.K. Crystal structures and luminescence properties of $[\text{Eu}(\text{ODA})\cdot(\text{phen})\cdot4\text{H}_2\text{O}]^+$, $[\text{Tb}(\text{ODA})\cdot(\text{phen})\cdot4\text{H}_2\text{O}]^+$ and $[\text{Tb}(\text{ODA})_3]^{3-}$ // *Photochem. Photobiol. A: Chem.* – 2005. – V. 174. – P. 28-37.
81. Kasprzyska E., Trush V.A., Amirkhanov V.M., Jerzykiewicz L., Maita O.L., Legendziewicz J., Gawryszewska P., Contribution of energy transfer from the singlet

- state to the sensitization of Eu³⁺ and Tb³⁺ luminescence by sulfonylamidophosphates // Chem. Eur. J. – 2017. – V. 23. – I. 6. – P. 1318-1330.
82. Katkova M.A., Borisov A.V., Fukin Y.K., Baranov E.V., Averyushkin A.S., Vitukhnovsky A.G., Bochkarev M.N. Synthesis and luminescent properties of lanthanide homoleptic mercaptothi(ox)azolate complexes: molecular structure of Ln(mbt)₃ (Ln = Eu, Er) // Inorg. Chem. Acta. – 2006. – V. 359. – N. 1-2. – P. 4289-4296.
83. Kato T., Shida T. Electronic structures of ion radicals of N-heteroaromatic hydrocarbons as studied by ESR and optical spectroscopy. // J. Am. Chem. Soc. – 1979. – V. 101. – P. 6869-6876.
84. Kido J., Hayase H., Hongawa K., Nagai K., Okuyama K. Bright red light-emitting organic electroluminescent devices having a europium complex as an emitter // Appl. Phys. Lett. – 1994. – V. 65. – N. 17. – P. 2124-2126.
85. Kido J., Okamoto Y. Organo lanthanide metal complexes for electroluminescent materials // Chem. Rev. – 2002. – V. 102. – P. 2357-2368.
86. Kielar F., Montgomery C.P., New E.J., Parker D., Poole R.A., Richardson S.L., Stenson P.A. A mechanistic study of the dynamic quenching of the excited state of europium(III) and terbium(III) macrocyclic complexes by charge- or electron transfer // Org. Biomol. Chem. – 2007. – V. 5. – I. 18. – P. 2975-2982.
87. Kirk W.R., Wessels W.S., Prendergast F.G. Lanthanide-dependent perturbations of luminescence in indolylethylenediaminetetraacetic acid-lanthanide chelate // J. Phys. Chem. – 1993. – V. 97. – N. 40. – P. 10326-10340.
88. Kitamura N., Kita A., Kitagawa F. Reductive photocyanation of 1,10-phenanthroline in aqueous media // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. – 2005. – V. 174. – N. 2. – P. 149-155.
89. Kobayashi T., Naruke H., Yamase T. Photoluminescence and molecular structure of tetrakis(N,N-dimethylthiocarbamato)europate(III) // Chem. Lett. – 1997. – V. 26. – N. 9. – P. 907-908.
90. Kokina T.E., Klevtsova R.F., Uskov E.M., Glinskaya L.A., Bryleva Yu.A., Larionov S.V. Crystal structure of Sm(Phen)(i-Bu₂PS₂)₃·MeCN and photoluminescence properties of SmL(i-Bu₂PS₂)₃ (L = Phen, 2,2-Bipy) // Journal of Structural Chemistry. – 2010. – V. 51. – N. 5. – P. 942-948.
91. Kolesnik S.S., Nosov V.G., Kolesnikov I.E., Khairullina E.M., Tumkin I.I., Vidyakina A.A., Sysoeva A.A., Ryazantsev M.N., Panov M.S., Khrispun V.D., Bogachev N.A., Skripkin M.U., Mereshchenko A.S. Ultrasound-assisted synthesis of luminescent micro-

- and nanocrystalline Eu-based MOFs as luminescent probes for heavy metal ions // Nanomaterials. – 2021. – V. 11. – I. 9. – P. 2448.
92. Krishnan C.V., Creutz C., Schwarz H.A., Sutin N. Reduction potentials for 2,2'-bipyridine and 1,10-phenanthroline couples in aqueous solutions // J. Am. Chem. Soc. – 1983. – V. 105. – N. 17. – P. 5617-5623.
93. Kunkely H., Vogler A. Ligand-to-ligand charge transfer in Mo(diphos)(CO)(NO)(dtc) with diphos=1,2-bis(diphenylphosphino)ethane and dtc=dimethyldithiocarbamate. Spectroscopy and photochemistry // Inorg. Chem. Comm. – 2004. – V. 7. – I. 6. – P. 767-769.
94. Kupryakov A.S., Plyusnin V.F., Grivin V.P., Bryleva J.A., Larionov S.V. Interligand electron transfer as a reason of very weak red luminescence of Eu((i-Bu)₂PS₂)₃Phen and Eu(C₄H₈NCS₂)₃Phen complexes // Journal of Luminescence. – 2016. – V. 176. – P. 130-135.
95. Larionov S.V., Bryleva J.A., Glinskaya L.A., Plyusnin V.F., Kupryakov A.S., Agafontsev A.M., Tkachev A.V., Bogomyakov A.S., Piryazev D.A., Korolkov I.V. Ln(III) complexes (Ln = Eu, Gd, Tb, Dy) with a chiral ligand containing 1,10-phenanthroline and (-)-menthol fragments: synthesis, structure, magnetic properties and photoluminescence // Dalton Trans. – 2017. – V. 46. – I. 34. – P. 11440-11450.
96. Lee J., Brewer M., Berardini M., Brennan J.G. Trivalent lanthanide chalcogenolates: synthesis, structure, and thermolysis chemistry // Inorg. Chem. – 1995. – V. 34. – P. 3215-3219.
97. Lee J., Freedman D., Melman J.H., Brewer M., Sun L., Emge T.J., Long F.H., Brennan J.G. Trivalent lanthanide chalcogenolates: Ln(SePh)₃, Ln₂(EPh)₆, Ln₄(SPh)₁₂, and [Ln(EPh)₃]_n(E = S, Se). How metal, chalcogen, and solvent influence structure // Inorg. Chem. – 1998. – V. 37. – P. 2512-2519.
98. Lewis F.W., Harwood L.M., Hudson M.J., Drew M.G.B., Desreux J.F., Vidick G., Bouslimani N., Modolo G., Wilden A., Sypula M., Vu T.-H., Simonin J.-P. Highly efficient separation of actinides from lanthanides by a phenanthroline-derived bis-triazine ligand // J. Am. Chem. Soc. – 2011. – V. 133. – N. 33. – P. 13093-13102.
99. Lieder M. Calculation of the standard potentials of the dithiocarbamate/thiuram disulfide redox system via thermochemical cycles and computational electrochemistry // Phosphorus, Sulfur and Silicon. – 2003. – V. 178. – P. 179-189.
100. Lindsay E., Vlcek A., Langford C.H. Mechanism of associative photoinduced ligand substitution in W(CO)₄Phen under metal-to-ligand charge-transfer excitation:

- sub-nanosecond transient spectra and solvent and wavelength dependence evidence for rapid primary processes // Inorg. Chem. – 1993. – V. 32. – P. 2269-2275.
101. Listorti A., Esposti D., Kishore R.S.K., Kalsani V., Schmittel M., Armaroli N. 1,10-phenanthrolines with tunable luminescence upon protonation: A spectroscopic and computational study. // J. Phys. Chem. A. – 2007. – V. 111. – N. 32. – P. 7707-7718.
 102. Losada J., Moran M., Muro C. A new synthesis and the electrochemical behaviour of nickel (II) dithiophosphate and dithiophoshinate complexes // Transition Met. Chem. – 1989. – V. 14. – P. 127-130.
 103. Luo J., Xie Z., Lam J.W.Y., Cheng L., Chen H., Qiu C., Kwok H.S., Zhan X., Liu Y., Zhu D., Tang B.Z. Aggregation-induced emission of 1-methyl-1,2,3,4,5-pentaphenylsilole // Chem. Commun. – 2001. – I. 18. – P. 1740-1741.
 104. Luo X., Luo X., Wang H., Deng Y., Yang P., Tian Y. Synthesis, structure and temperature dependent luminescence of Eu³⁺ doped hydroxyapatite // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2018. – V. 284. – N. 1. – P. 012004.
 105. Ma J., Lin W., Wang W., Han Z., Yao S., Lin N. Triplet state mechanism for electron transfer oxidation of DNA // J. Photochem. Photobiol. B: Biology. – 2000. – V. 57 – I. 1. – P. 76-81.
 106. Ma D., Li X., Huo R. A high-efficiency white light-emitting lanthanide-organic framework assembled from 4,4'-oxybis(benzoic acid), 1,10-phenanthroline and oxalate // J. Mater. Chem. C. – 2014. – V. 2. – P. 9073-9076.
 107. Malval J.-P., Suzuki S., Morlet-Savary F., Allonas X., Fouassier J.-P., Takahara S., Yamaoka T. Photochemistry of naphthalimide photoacid generators // J. Phys. Chem. A. – 2008. – V. 112. – N. 17. – P. 3879-3885.
 108. Martin E., Weigand R., Pardo A. Solvent dependence of the inhibition of intramolecular charge transfer in N-substituted 1,8-naphthalimide derivatives as dye lasers // Journal of Luminescence. – 1996. – V. 68. – I. 2-4. – P. 157-164.
 109. Miessler G.L., Zoebisch E., Pignolet L.H. Photochemistry of dithiocarbamato complexes. 2. Photolysis of Iron(III) and Iron(IV) complexes // Inorg. Chem. – 1978. – V. 17. – N. 12. – P. 3636-3643.
 110. Mukherjee S., Thilagar P. Insights into the AIEE of 1,8-naphthalimides (NPIs): inverse effects of intermolecular interactions in solution and aggregates // Chem. Eur. J. – 2014. – V. 20. – I. 26. – P. 1-13.
 111. Nascimento do J.F.S., Barros B.S., Kulesza J., de Oliveira J.B.L., Pereira Leite A.K., de Oliveira R.S. Influence of synthesis time on the microstructure and photophysical

- properties of Gd-MOFs doped with Eu³⁺ // Mater. Chem. Phys. – 2017. – V. 190. – P. 166-174.
112. Nascimento do J.F.S., de Araújo A.M.U., Kulesza J., de Farias Monteiro A.F., Alves J.S. and Barros B.S. Solid-state tunable photoluminescence in gadolinium-organic frameworks: effects of the Eu³⁺ content and co-doping with Tb³⁺ // New J. Chem. – 2018. – V. 42. – P. 5514-5522.
113. Nosov V.G., Kupryakov A.S., Kolesnikov I.E., Vidyakin A.A., Tumkin I.I., Kolesnik S.S., Ryazantsev M.N., Bogachev N.A., Skripkin M.Yu., Mereshchenko A.S. Heterometallic europium(III)-lutetium(III) terephthalates as bright luminescent antenna MOFs // Molecules. – 2022. – V. 27. – N. 18. – P. 5763.
114. Oczko G., Legendziewicz J., Trush V., Amirkhanov V. X-Ray analysis and excited state dynamics in a new class of lanthanide mixed chelates of the type LnPh₃·Phen (Ln = Sm, Eu, Gd, Tb) // New J. Chem. – 2003. – V. 27. – N. 6. – P. 948-956.
115. Pan Z., Jia G., Duan C.-K., Wong W.-Y., Wong W.-T., Tanner P.A. Crystal structure, spectroscopy and crystal field analysis of substituted 1,10-phenanthroline-europium complexes // Eur. J. Inorg. Chem. – 2011. – V. 2011. – I. 5. – P. 637-646.
116. Pardo A., Martin E., Poyato J.M.L., Camacho J.J. Synthesis and photophysical properties of some N-substituted 1,8-naphthalimide derivatives // J. Photochem. and Photobiol., A: Chemistry. – 1987. – V. 41. – I. 1. – P. 69-78.
117. Pardo A., Poyato J.M.L., Martin E. Photophysical properties of 1,8-naphthalimide derivatives // Journal of Photochemistry. – 1987. – V. 36 – I. 3 – P. 323-329.
118. Pardo A., Campanario J., Poyato J.M.L., Martin E., Reyman D., Camacho J.J. A theoretical study of the electronic spectra of some N-substituted 1,8-naphthalimide // Journal of Molecular Structure: TheoChem. – 1988. – V. 166. – P. 463-468.
119. Pardo A., Martin E., Poyato J.M.L., Camacho J.J. N-substituted 1,8-naphthalimide derivatives as high efficiency laser dyes // J. Photochem. and Photobiol., A: Chemistry. – 1989. – V. 48. – I. 2-3 – P. 259-263.
120. Parker D. Luminescent lanthanide sensors for pH, pO₂ and selected anions // Coord. Chem. Rev. – 2000. – V. 205. – P. 109-130.
121. Plyusnin V.F., Kuznetzova E.P., Bogdanchikov G.A., Grivin V.P., Kirichenko V.N., Larionov S.V. Dithiocarbamate radicals in laser flash photolysis of thiuram disulphide and dithiocarbamate anion: calculation of optical spectra // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. – 1992. – V. 68. – P. 299-308.
122. Plyusnin V.F., Ivanov Yu.V., Grivin V.P., Vorobjev D.Yu., Larionov S.V., Maksimov A.M., Platonov V.E., Tkachenko N.V., Lemmetyinen H. Optical spectroscopy of

- perfluorothiophenyl, perfluorothionaphthyl, xanthate and dithiophosphinate radicals // Chem. Phys. Lett. – 2000. – V. 325. – I. 1-3. – P. 153-162.
123. Plyusnin V.F., Kolomeets A.V., Grivin V.P., Larionov S.V., Lemmetyinen H. Photochemistry of dithiocarbamate Cu(II) complex in CCl₄ // J. Phys. Chem. A. – 2011. – V. 115. – N. 10. – P. 1763-1773.
124. Plyusnin V.F., Kupryakov A.S., Grivin V.P., Shelton A.H., Sazanovich I.V., Weinstein J.A., Ward M.D. Photophysics of macrocycle-appended 1,8-naphthalimide and its Eu(III) and Gd(III) complexes. Process of energy transfer to the Eu(III) center // Photochem. Photobiol. Sci. – 2013. – V. 12. – N. 9. – P. 1666-1679.
125. Plyusnin V.F., Mikheylis A.V., Kupryakov A.S., Shubin A.A., Grivin V.P., Bryleva J.A., Larionov S.V. Photophysical processes for phenanthroline-menthol ligand and its Eu(III) and Tb(III) complexes in solution // Journal of Luminescence. – 2019. – V. 214. – P. 116548.
126. Pushkarev A.P., Ilichev V.A., Balashova T.V., Vorozhtsov D.L., Burin M.E., Kuzyaev D.M., Fukin G.K., Andreev B.A., Kryzhkov D.I., Yablonskiy A.N., Bochkarev M.N. Lanthanide complexes with substituted naphtholate ligands: extraordinary bright near-infrared luminescence of ytterbium // Russ. Chem. Bull., Int. Ed. – 2013. – V. 62. – N. 2. – P. 392-397.
127. Qin A., Jim C.K.W., Tang Y., Lam J.W.Y., Liu J., Mahtab F., Gao P., Tang B.Z. Aggregation-enhanced emissions of intramolecular excimer in disubstituted polyacetylenes // J. Phys. Chem. B. – 2008. – V. 112. – I. 31. – P. 9281-9288.
128. Quici S., Marzanni G., Cavazzini M., Anelli P.L., Botta M., Gianolio E., Accorsi G., Armaroli N., Barigelli F. Highly luminescent Eu³⁺ and Tb³⁺ macrocyclic complexes bearing an appended phenanthroline chromophore // Inorg. Chem. – 2002. – V. 41. – N. 10. – P. 2777-2784.
129. Quici S., Cavazzini M., Marzanni G., Accorsi G., Armaroli N., Ventura B., Barigelli F. Visible and near-infrared intense luminescence from water-soluble lanthanide [Tb(III), Eu(III), Sm(III), Dy(III), Pr(III), Ho(III), Yb(III), Nd(III), Er(III)] complexes // Inorg. Chem. – 2005. – V. 44. – P. 529-537.
130. Ramachandram B., Saroja G., Sankaran N.B., Samanta A. Unusually high fluorescence enhancement of some 1,8-naphthalimide derivatives induced by transition metal salts // J. Phys. Chem. B. – 2000. – V. 104. – I. 49. – P. 11824-11832.
131. Reger D.L., Elgin J.D., Semeniuc R.F., Pellechia P.J., Smith M.D. Directional control of π-stacked building blocks for crystal engineering: the 1,8-naphthalimide synthon // Chem. Comm. – 2005. – V. 32 – P. 4068-4070.

132. Reger D.L., Debreczeni A., Reinecke B., Rassolov V., Smith M.D. Highly organized structures and unusual magnetic properties of paddlewheel copper(II) carboxylate dimers containing the $\pi\cdots\pi$ stacking, 1,8-naphthalimide synthon // Inorg. Chem. – 2009. – V. 48. – P. 8911-8924.
133. Reger D.L., Horger J.J., Smith M.D., Long G.J., Grandjean F. Homochiral, helical supramolecular metal-organic frameworks organized by strong $\pi\cdots\pi$ stacking interactions: single-crystal to single-crystal transformations in closely packed solids // Inorg. Chem. – 2011. – V. 50. – N. 2. – P. 686-704.
134. Reger D.L., Debreczeni A., Smith M.D. Copper (II) carboxylate dimers prepared from ligands designed to form a robust $\pi\cdots\pi$ stacking synthon: supramolecular structures and molecular properties // Inorg. Chem. – 2012. – V. 51. – N. 2. – P. 1068-1083.
135. Reger D.L., Leitner A., Pellechia P.J., Smith M.D. Framework complexes of group 2 metals organized by homochiral rods and $\pi\cdots\pi$ stacking forces: a breathing supramolecular MOF // Inorg. Chem. – 2014. – V. 53. – N. 18. – N. 9932–9945.
136. Regulacio M.D., Publico M.H., Vasquez J.A., Myers P.N., Gentry S., Prushan M., Tam-Chang S.-W., Stoll S.L. Luminescence of Ln(III) dithiocarbamate complexes (Ln = La, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy) // Inorg. Chem. – 2008. – V. 47. – I. 7. – P. 1512-1523.
137. Rogers J.E., Weiss S.J., Kelly L.A. Photoprocesses of naphthalene imide and diimide derivatives in aqueous solutions of DNA // J. Am. Chem. Soc. – 2000. – V. 122. – N. 3. – P. 427-436.
138. Salet C., Bensasson R. Studies on thymine and uracil triplet excited state in acetonitrile and water // Photochem. and Photobiol. – 1975. – V. 22. – I. 6. – P. 231-235.
139. Samanta A., Ramachandram B., Saroja G. An investigation of the triplet state properties of 1,8-naphthalimide: a laser flash photolysis study // J. Photochem. and Photobiol., A: Chem. – 1996. – V. 101. – I. 1. – P. 29-32.
140. Scaravaggi S., Macerata E., Galletta M., Mossini E., Casnati A., Anselmi M., Sansone F., Mariani M. Hydrophilic 1,10-phenanthroline derivatives for selective Am(III) stripping into aqueous solutions // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2015. – V. 330. – I. 3. – P. 1811-1820.
141. Sengupta A., Godbole S.V., Mohapatra P.K., Iqbal M., Huskens J., Verboom W. Judd–Ofelt parameters of diglycolamide-functionalized calix[4]arene Eu³⁺ complexes in room temperature ionic liquid for structural analysis: Effects of solvents and ligand stereochemistry // Journal of Luminescence. – 2014. – V. 148. – P. 174-180.
142. Shelton A.H., Sazanovich I.V., Weinstein J.A., Ward M.D. Controllable three-component luminescence from a 1,8-naphthalimide/Eu(III) complex: white light

- emission from a single molecule // Chem. Comm. – 2012. – V. 48. – N. 22. – P. 2749-2751.
143. Singh A.K., Singh S.K., Prakash R., Rai S.B. Structural and optical properties of Sm(DBM)₃Phen doped in poly(methylmethacrylate) (PMMA): An evidence for cascading energy transfer process // Chem. Phys. Lett. – 2010. – V. 485. – I. 4-6. – P. 309-314.
 144. Sousa M., Kluciar M., Abad S., Miranda M. A., Castro B., Pischel U. An inhibit (INH) molecular logic gate based on 1,8-naphthalimide-sensitised europium luminescence // Photochem. Photobiol. Sci. – 2004. – V. 3. – N. 7. – P. 639-642.
 145. Stein G., Wurzberg E. Energy gap law in the solvent isotope effect on radiationless transitions of rare earth ions // J. Chem. Phys. – 1975. – V. 62. – N. 1. – P. 208-213.
 146. Supkowski R.M., Bolender J.P., Smith W.D., Reynolds L.E.L., De W., Horrocks Jr. W. Lanthanide ions as redox probes of long-range electron transfer in proteins // Coord. Chem. Rev. – 1999. – V. 185-186. – P. 307-319.
 147. Supkowski R.M., Horrocks Jr. W.D. On the determination of the number of water molecules, q, coordinated to the europium(III) ions in solution from luminescence decay lifetimes // Inorg. Chim. Acta. – 2002. – V. 340. – P. 44-48.
 148. Surdhar P.S., Armstrong D.A. Redox potential of some sulfur-containing radicals // J. Phys. Chem. – 1986. – V. 90. – P. 5915-5917.
 149. Tang J., Yang H., Liu J., Wang Y., Yin X., Wang R., Huang L., Huang Z. Ln³⁺-enhanced blue fluorescence from novel excimer of 1,8-naphthalimide-conjugated PAMAM // Opt. Mater. – 2010. – V. 32. – I. 11. – P. 1417-1422.
 150. Taha M., Khan I., João A.P. Complexation and molecular modeling studies of europium(III)-gallic acid-amino acid complexes // J. Inorg. Biochem. – 2016. – V. 157. – P. 25-33.
 151. Tobita S., Arakawa M., Tanaka I. Electronic relaxation processes of rare-earth chelates of benzoyltrifluoroacetone // J. Phys. Chem. – 1984. – V. 88. – N. 13. – P. 2697-2702.
 152. Tobita S., Arakawa M., Tanaka I. The paramagnetic metal effect on the ligand localized S₁ → T₁ intersystem crossing in the rare-earth-metal complexes with methyl salicylate // J. Phys. Chem. – 1985. – V. 89. – N. 26. – P. 5649-5654.
 153. Turro C., Chung Y.C., Leventis N., Kuchenmeister M.E., Wagner P.J., Leroi G.E. Resonance Raman Spectrum of the phenanthroline anion: implications on electron delocalization in the MLCT excited state of Ru(phen)₃²⁺ // Inorg. Chem. – 1996. – V. 35. – P. 5104-5106.

154. Utochnikova V.V., Grishko A.Y., Koshelev D.S., Averin A.A., Lepnev L.S., Kuzmina N.P. Lanthanide heterometallic terephthalates: concentration quenching and the principles of the “multiphotonic emission” // Opt. Mater. – 2017. – V. 74. – P. 201-208.
155. Verma P., Sawant R.M., Pal. H. Intriguing multichannel photoinduced electron transfer in lanthanide(III)-diphenylaminesystems // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2015. – V. 17. – I. 35. – P. 23214-23225.
156. Wang J., Wang R., Yang J., Zheng Z., Carducci M.D., Cayou T., Peyghambarian N., Jabbour G.E. First oxadiazole-functionalized terbium(III) β -Diketonate for organic electroluminescence // J. Am. Chem. Soc. – 2001. – V. 123. – N. 25. – P. 6179-6180.
157. Wang X., Yan Q., Chu P., Luo Y., Zhang Z., Wu S., Wang L., Zhang Q. Analysis on fluorescence of dual excitable Eu(TTA)₃DPBT in toluene solution and PMMA // Journal of Luminescence. – 2011. – V. 131. – I. 8. – P. 1719-1723.
158. Wang Z., Ananias D., Carné-Sánchez A., Brites C.D., Imaz I., MasPOCH D. Lanthanide–organic framework nanothermometers prepared by spray-drying // Advanced Functional Materials. – 2015. – V. 25. – N. 19. – P. 2824-2830.
159. Wardman P., Reduction potentials of one-electron couples involving free radical in aqueous solution // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1989. – V. 18. – N. 4. – P. 1637-1755.
160. Weissman S.I. Intramolecular energy transfer. The fluorescence of complexes of europium // J. Phys. Chem. – 1942. – V. 42. – N. 4. – P. 214-217.
161. Wright G.T. Absolute quantum efficiency of photoluminescence of anthracene crystals // Proc. Phys. Soc., Sect. B. – 1955. – V. 68. – N. 4. – P. 241-248.
162. Xiao C.-L., Wu Q.-Y., Wang C.-Z., Zhao Y.-L., Chai Z.-F., Shi W.-Q. Quantum chemistry study of uranium (VI), neptunium(V), and plutonium(IV,VI) complexes with preorganized tetradentate phenanthrolineamide ligands // Inorg. Chem. – 2014. – V. 53. – N. 20. – P. 10846-10853.
163. Xu H., Sun Q., An Z., Wei Y., Liu X. Electroluminescence from europium(III) complexes // Coord. Chem. Rev. – 2015. – V. 293-294. – P. 228-249.
164. Xu Z., Yoon J., Spring D.R. A selective and ratioetric Cu²⁺ fluorescent probe based on naphthalimide excimer–monomer switching // Chem. Comm. – 2010. – V. 46. – N. 15. – P. 2563-2565.
165. Yamase T., Kobayashi T., Sugita M., Naruke H. Europium (III) luminescence and intramolecular energy transfer studies of polyoxometalloeuropates // J. Phys. Chem. A. – 1997. – V. 101. – P. 5046-5053.

166. Yan B., Zhang H.J., Wang S.B., Ni J.Z. Photophysical properties of some binary and ternary complexes of rare earth ions with aminobenzoic acids and 1,10-phenanthroline // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. – 1998. – V. 116. – P. 209-214.
167. Yang C., Fu L.M., Wang Y., Zhang J.P., Wong W.T., Ai X.C., Qiao Y.F., Zou B.S., Gui L.L. A highly luminescent europium complex showing visible-light-sensitized red: direct observation of the singlet pathway // Angew. Chem. Int. Ed. – 2004. – V. 43 – P. 5010-5013.
168. Yang M.J., Ling Q.D., Li W.Q., Wang Y., Sun R.G., Zheng Q.B., Eptein A. Eu complex-based multiple-quantum-well electroluminescent devices as voltage indicators // J. Mater. Sci. Eng. B. – 2001. – V. 85. – P. 100-103.
169. Young R.C., Meyer T.J., Whitten D.G. Electron transfer quenching of excited states of metal complexes // J. Am. Chem. Soc. – 1976. – V. 98. – N. 1. – P. 286-287.
170. Yuster P., Weissman S.I. Effects of perturbations on phosphorescence: luminescence of metal organic complexes // J. Chem. Phys. – 1949. – V. 17. – I. 12. – P. 1182-1188.
171. Zachariasse K.A., Maçanita A.L., Kühnle W. Chain length dependence of intramolecular excimer formation with 1,n-Bis(1-pyrenylcarboxy)alkanes for n = 1–16, 22, and 32 // J. Phys. Chem. B. – 1999. – V. 103. – I. 43. – P. 9356-9365.

100
БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность коллегам, которые внесли вклад в данную работу:

научному руководителю – д.х.н. Мерещенко А.С. за помощь в работе над диссертацией и статьями;

учителю – д.х.н., проф. Плюснину В.Ф. за помощь в экспериментальной и теоретической работе и в написании статей;

к.х.н. Брылевой Ю.А., к.х.н. Кокиной Т.Е., покойному д.х.н., проф. Ларионову В.С. за предоставленные комплексы, огромнейшее терпение при совместной работе и стимулирование продвижения вперед;

группе исследователей под руководством проф. Michael D. Ward (University of Sheffield) за предоставленные соединения, содержащие фрагменты 1,8-нафталимида;

студенту 2 курса Химического Факультета СПбГУ Носову В.Г. за синтез и анализ металло-органических каркасных структуры на основе гетерометаллических комплексов терефталатов европия–лютеция.

Исследования под руководством Плюснина В.Ф. выполнены при финансовой поддержке грантов: РФФИ 11-03-00268 (Лазерная фотохимия молекулярных и организованных систем, 2011–2012), РФФИ 11-03-92605-КО_а совместно с Королевским химическим обществом Англии (Коммутация направленного фотоиндуцированного переноса энергии и электрона в полиядерных комплексах металлов; 2011–2012) и РФФИ 14-03-00692 (Фотоиндуцированные процессы переноса энергии и электрона для светоизлучающих молекулярных систем, наноматериалов и координационных соединений; 2014–2016).

Исследования гетерометаллических терефталатов европия-лютеция проведены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Нанотехнологии», «Оптические и лазерные методы исследования вещества» и «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», «Криогенный отдел», «Методы анализа состава вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Инновационные технологии композитных наноматериалов», «Магнитно-резонансные методы исследования». Данные исследования выполнены при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых-докторов наук (МД-1191.2022.1.3, исследование строения и оптических свойств гетерометаллических терефталатов) и Российского Научного Фонда (22-73-10040, синтез гетерометаллических терефталатов).

SAINT-PETERSBURG UNIVERSITY

Manuscript copyright

Kupriakov Arkadii Sergeevich

Photophysical processes in lanthanide complexes in solution and solid state

Scientific speciality 1.4.4. Physical chemistry

Dissertation is submitted for the degree of
Candidate in Chemical Sciences

Translation from Russian

Academic Supervisor:
Doctor of Chemical Sciences Mereshchenko Andrey Sergeevich

Saint Petersburg

2023

102
CONTENTS

| | |
|--|-----|
| INTRODUCTION..... | 104 |
| CHAPTER 1. LITERATURE REVIEW..... | 109 |
| 1.1 Spectroscopy and photophysics of 1,8-naphthalimide derivatives..... | 110 |
| 1.1.1. Absorption, luminescence and T-T absorption of 1,8-naphthalimide..... | 110 |
| 1.1.2. Excimer state of two 1,8-naphthalimides..... | 112 |
| 1.1.3. Aggregation of 1,8-naphthalimides in solution..... | 117 |
| 1.1.4. Interaction of two 1,8-naphthalimides in metal-organic framework structures..... | 119 |
| 1.2. Photophysical properties of 1,10-phenanthroline derivatives..... | 120 |
| 1.2.1. Luminescence of 1,10-phenanthroline derivatives in acidic medium..... | 121 |
| 1.2.2. Formation of 1,10-phenanthroline anion-radical..... | 125 |
| 1.3. Luminescence of lanthanide complexes with organic ligands..... | 126 |
| 1.3.1. Luminescence of lanthanide ions..... | 126 |
| 1.3.2. Photophysical processes in lanthanide complexes with S-donorligands..... | 130 |
| 1.3.3. Photoinduced redox processes in lanthanide complexes..... | 135 |
| 1.3.4. Lanthanide terephthalates metal-organic framework structures..... | 139 |
| Conclusions..... | 141 |
| CHAPTER 2. EXPERIMENTAL PART..... | 143 |
| 2.1. Experimental technique и materials..... | 143 |
| 2.2. Software..... | 144 |
| 2.3. Preparation of solutions and registration of spectra..... | 145 |
| 2.4. Calculation of the quantum yield and extinction coefficients of 1,10-phenanthroline in triplet state..... | 145 |
| 2.5. Calculation of the aggregation constant..... | 148 |
| CHAPTER 3. RESULTS AND DISCUSSION..... | 150 |
| 3.1. Photoprocesses in NP, NP-Eu and NP-Gd..... | 150 |
| 3.1.1. Absorption and luminescence spectra of NP, NP-Eu and NP-Gd..... | 151 |
| 3.1.2. Spectra and kinetics of triplet-triplet absorption and kinetics of <i>f-f</i> luminescence..... | 154 |
| 3.2. Luminescence of europium and gadolinium complexes containing 1,1-dithiolates and 1,10-phenanthroline..... | 158 |
| 3.2.1. Absorption and luminescence of the complexes..... | 159 |

| | |
|--|-----|
| 3.2.2. Nanosecond laser flash-photolysis of the complexes..... | 161 |
| 3.2.3. Nanosecond flash-laser photolysis of Phen in solution with 1,1-dithiolates..... | 162 |
| 3.2.4. Explanation of the absence of luminescence..... | 166 |
| 3.3. Luminescence of $\text{Ln}(\text{PhenM})_2(\text{NO}_3)_3$ ($\text{Ln} = \text{Eu, Tb and Gd}$) complexes in solid state and acetonitrile. Specific hydrolysis of these complexes in acetonitrile..... | 167 |
| 3.4. Luminescence of heterometallic europium–lutetium terephthalates metal–organic framework structures..... | 171 |
| RESULTS AND CONCLUSIONS..... | 176 |
| LIST OF ABBREVIATIONS..... | 177 |
| LIST OF LIGANDS USED IN THE DISSERTATION..... | 178 |
| REFERENCES..... | 179 |
| ACKNOWLEDGMENTS..... | 195 |

Relevance of the research topic

Complexes of lanthanides with organic ligands are actively studied due to their *f-f* luminescence, the excitation of which occurs as a result of energy transfer from the excited ligand to the lanthanide ion (“antenna effect”). The efficiency of this process can be quite high, and this makes it promising to use the most brightly luminescent complexes in various fields of science and technology. At present, lanthanide complexes are actively used for bioanalytical analysis, imaging of cells and tissues of living organisms, as well as in methods of analytical chemistry [4, 10, 120]. A large number of publications are devoted to the use of these complexes in OLED devices (organic light emitting diodes) as electron-luminescent components [10, 84, 85, 156, 163, 168]. Of particular interest are complexes with *f-f* luminescence in the IR region, for example, ytterbium complexes, since near-IR radiation, having little scattering and slight absorption, is able to penetrate deep into biological objects [73, 126]. In addition, lanthanide complexes can be used to synthesize metal-organic structures with unique properties applicable in practice, for example, thermosensitive luminescence [158].

Each type of lanthanide complex has its own unique characteristics determined by ligands: arrangement of excited energy levels, spatial structure, interaction of ligands with each other, etc. By changing the ligand, one can control the color and quantum yield of luminescence. There are many meaningful and extensive reviews in literature on the properties of lanthanide complexes, among which the most complete are the reviews by J.-C.G. Bünzli and his colleagues [35-38, 61]. These reviews mainly pay attention to complexes with N- and O-donor organic ligands, but they practically lack a detailed analysis of complexes with S-donor ligands.

The possibilities of modern synthetic chemistry make it possible to obtain various modified organic molecules (in our work, derivatives of 1,8-naphthalimide and 1,10-phenanthroline) with predetermined photochemical and photophysical properties for the subsequent synthesis of lanthanide complexes. The collection, analysis and systematization of knowledge about their luminescent properties are necessary for the directed synthesis of new complexes with the required properties. The relevance of this work lies in the study of photoinduced processes in new lanthanide complexes and metal-organic structures based on them, which can affect the efficiency of the “antenna effect”, in solution and in solid state for the future search for complexes with the required characteristics.

The degree of development of the topic

There are quite a lot of publications in the literature devoted to the synthesis, structure, and various properties of lanthanide complexes. The number of new synthesized complexes is

growing every year. To describe luminescent properties, chemists have a well-described “antenna effect” mechanism. However, due to the specific properties of the ligands themselves, side processes can occur in the complexes that affect the *f-f* luminescence. In order to determine what these processes are, stationary methods are not enough and it is required to use time-resolved methods.

Research goal

Investigation of the mechanism of photophysical transformations in lanthanide complexes and metal-organic structures based on lanthanide complexes.

Research tasks

Investigation of photophysical properties of lanthanide complexes in solution and/or in solid state:

- 1) NP-Ln, where Ln = Eu, Gd (complexes $C_{28}H_{32}N_5O_8Eu \cdot 1.25CF_3CO_2H \cdot 2.75H_2O$ and $C_{28}H_{32}N_5O_8Gd \cdot 2CF_3CO_2H \cdot 5.5H_2O$);
- 2) LnPhen(L)₃, where Ln = Eu, Gd, L is the S-donor ligand: pyrrolidine dithiocarbamate ($C_4H_8NCS_2^-$) or diisobutyl dithiophosphinate (*i*-Bu₂PS₂⁻);
- 3) Ln(PhenM)₂(NO₃)₃, where Ln = Eu, Gd and Tb;
- 4) metal-organic framework structures based on heterometallic complexes of europium-lutetium terephthalates $(Eu_xLu_{1-x})_2bdc_3 \cdot nH_2O$, where x = 0–1.

Scientific novelty

The free ligand NP and the NP-Ln complexes aggregate in solution with increasing concentration due to their fragments of 1,8-naphthalimide.

A new mechanism for the disappearance of Eu³⁺ luminescence in EuPhen(L)₃ complexes, where L is 1,1-dithiolate, is proposed, which is associated with interligand electron transfer from 1,1-dithiolate to excited 1,10-phenanthroline.

The dissociation of Ln(PhenM)₂(NO₃)₃ complexes in acetonitrile at low concentrations is accompanied by specific hydrolysis with the formation of the protonated form of PhenM.

It is shown that metal-organic framework structures based on heterometallic complexes of europium-lutetium terephthalates, depending on the concentration of the Eu³⁺ ion, can consist of one crystalline phase, $(Eu_xLu_{1-x})_2bdc_3 \cdot 4H_2O$, or two phases, $(Eu_xLu_{1-x})_2bdc_3 \cdot 4H_2O$ and $(Eu_xLu_{1-x})_2bdc_3$.

Practical significance

New photophysical processes revealed in various classes of lanthanide complexes in solution and/or solid state can be used by synthetic chemists to purposefully obtain new luminescent complexes and predict their possible photophysical properties.

Methodology and methods of dissertation research

In this work, the main methods for investigating the photophysical and photochemical properties of the complexes are optical (electron absorption) spectroscopy, luminescence spectroscopy, and the method to register the intermediate absorption (nanosecond laser flash-photolysis).

Provisions to be defended:

- results on luminescence, intermediate spectroscopy and concentration aggregation of NP and complexes NP-Eu and NP-Gd in solution;
- a new mechanism of luminescence quenching in EuPhen(C₄H₈NCS₂)₃ and EuPhen(i-Bu₂PS₂)₃ complexes;
- the mechanism of specific hydrolysis of Ln(PhenM)₂(NO₃)₃ complexes in acetonitrile, which accompanies the dissociation of complexes;
- correlation between luminescent properties and composition of metal-organic framework structures based on heterometallic complexes of europium–lutetium terephthalates (Eu_xLu_{1-x})₂bdc₃·nH₂O with content of Eu³⁺ from 0 to 100 at. %.

Reliability and approbation of the results

The main results of the work were reported at 10 conferences:

51st International Scientific Student Conference “Student and Scientific and Technical Progress”, April 12–18, 2013, Novosibirsk.

8 All-Russian Conference “Mendeleev–2014”, April 1–4, 2014, St. Petersburg.

52nd International Scientific Student Conference “Student and Scientific and Technical Progress”, April 11–18, 2014, Novosibirsk.

XXVI International Chugaev Conference on Coordination Chemistry, October 6–10, 2014, Kazan.

Twenty-first All-Russian Scientific Conference of Physics Students and Young Scientists (VNKSF-21), March 26–April 2, 2015, Omsk.

III All-Russian Conference “Advances in Chemical Physics”, July 3–7, 2016, Chernogolovka.

“III Russian Day of Rare Earths”, February 20–21, 2017, Novosibirsk.

IV School-Conference for Young Scientists “Inorganic Compounds and Functional Materials” ICFM–2017, May 21–26, 2017, Novosibirsk.

IX International Voevodsky Conference, June 25–30, 2017, Novosibirsk.

XXVIII International Chugaev Conference on Coordination Chemistry, October 3–8, 2021, Tuapse.

Author's personal contribution in results generation

All spectral and kinetic data presented in the dissertation were obtained with the direct participation of the author. Their analysis and processing were carried out jointly with the

co-authors of the publications. A literature search was independently performed to compile a literature review and to compare the data presented in them with the results obtained in the course of experimental work. The author participated in the development of the research plan, the formulation of a research goal, tasks and conclusions, as well as in the preparation of publications on the topic of the dissertation work.

Publications

On the topic of the dissertation, 6 papers were published in journals recommended by the Higher Attestation Commission, and abstracts of reports from 10 conferences. Scientific publications quite accurately reflect the content of the dissertation [3, 94, 95, 113, 124, 125].

1. Plyusnin V.F, Kupryakov A.S., Grivin V.P., Shelton A.H., Sazanovich I.V., Weinstein J.A., Ward M.D. Photophysics of macrocycle-appended 1,8-naphthalimide and its Eu(III) and Gd(III) complexes. Process of energy transfer to the Eu(III) center // Photochem. Photobiol. Sci. – 2013. – V. 12. – N. 9. – P. 1666-1679.
2. Kupryakov A.S., Plyusnin V.F., Grivin V.P., Bryleva J.A., Larionov S.V. Interligand electron transfer as a reason of very weak red luminescence of Eu((i-Bu)₂PS₂)₃Phen and Eu(C₄H₈NCS₂)₃Phen complexes // Journal of Luminescence. – 2016. – V. 176. – P. 130-135.
3. Bryleva Yu.A., Plyusnin V.F., Glinskaya L.A., Kupryakov A.S., Korolkov I.V., Piryazev D.A., Larionov S.V. Synthesis, structure and phosphorescence of complexes (A)[GdL₄] and (A)[Gd(Phen)L₃] (L = iso-Bu₂PS₂⁻, C₄H₈NCS₂; A = NH₄⁺, Et₄N⁺) // Coord. chemistry. – 2017. – V. 43. – N. 3. – P. 138-146. (In Russian);
4. Larionov S.V., Bryleva J.A., Glinskaya L.A., Plyusnin V.F., Kupryakov A.S., Agafontsev A.M., Tkachev A.V., Bogomyakov A.S., Piryazev D.A., Korolkov I.V. Ln(III) complexes (Ln = Eu, Gd, Tb, Dy) with a chiral ligand containing 1,10-phenanthroline and (-)-menthol fragments: synthesis, structure, magnetic properties and photoluminescence // Dalton Trans. – 2017. – V. 46. – I. 34. – P. 11440-11450.
5. Plyusnin V.F., Mikheylis A.V., Kupryakov A.S., Shubin A.A., Grivin V.P., Bryleva J.A., Larionov S.V. Photophysical processes for phenanthroline-menthol ligand and its Eu(III) and Tb(III) complexes in solution // Journal of Luminescence. – 2019. – V. 214. – P. 116548.
6. Nosov V.G., Kupryakov A.S., Kolesnikov I.E., Vidyakin A.A., Tumkin I.I., Kolesnik S.S., Ryazantsev M.N., Bogachev N.A., Skripkin M.Yu., Mereshchenko A.S. Heterometallic europium(III)-lutetium(III) terephthalates as bright luminescent antenna MOFs // Molecules. – 2022. – V. 27. – N. 18. – P. 5763.

Scope and structures

The dissertation is written on 100 pages, contains 46 figures and 5 tables. The work consists of an introduction, a literature review (Chapter 1), an experimental part (Chapter 2),

results and their discussion (Chapter 3), conclusions, a list of abbreviations, a list of ligands used in the dissertation, and a list of cited literature (171 titles).

In the first part of this review, the photophysical properties of organic molecules derivatives, namely, 1,8-naphthamimide and 1,10-phenanthroline, in solution are considered. They have high extinction coefficients in the near UV region of the spectrum; therefore, these sufficiently accessible substances are actively used as the “antennae” in the complexes of triply charged lanthanide ions to excite their luminescence. Knowledge of the photophysical properties of simple chromophores in the free state and in the composition of lanthanide complexes makes it possible to predict *a priori* what processes can occur in more complex derivatives of chromophores and their complexes.

Photophysical processes occurring in excited organic molecules can be visualized in the Yablonski diagram in Fig. 1.1 [1]. It includes the absorption of a light quantum, fluorescence, various nonradiative transitions, intercombination conversion, and phosphorescence. In addition, this diagram shows the process of light absorption by a molecule in the triplet state (T_1 -state) – T-T absorption. The observation of T-T absorption makes it possible to trace the disappearance of the excited organic molecules in the nanosecond flash-photolysis method.

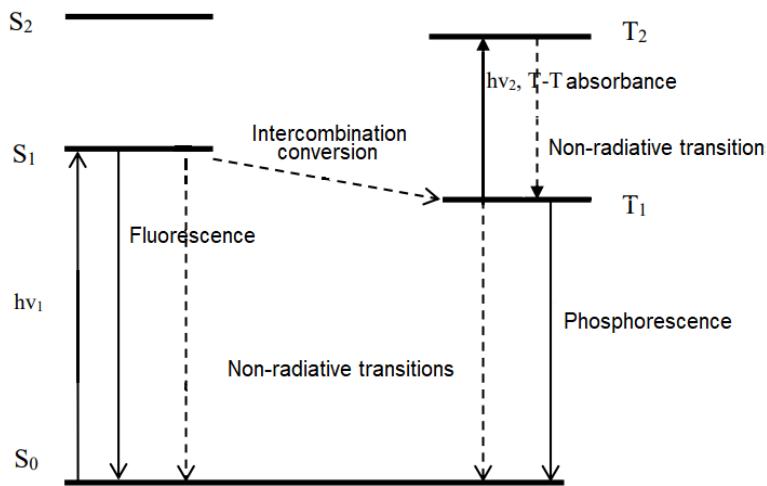


Fig. 1.1. Yablonski diagram with addition of T-T absorption.

The literature review includes data related to the photophysical properties of organic molecules: absorption and luminescence spectra, T-T absorption spectra, as well as quantum yields and lifetimes of luminescence and excited states.

The second part of the literature review is devoted to the photophysical properties of lanthanide complexes and heterometallic lanthanide terephthalates metal-organic framework structures. The extensive reviews, which are devoted to the luminescence properties of lanthanide complexes, have been published, for example, by Bünzli and his colleagues [35-38],

61], but they provide little information about photoinduced redox processes of lanthanide complexes. Therefore, special attention is given to them in this review.

1.1. Spectroscopy and photophysics of 1,8-naphthalimide derivatives

In this chapter the absorption, luminescence and T-T absorption spectra of 1,8-naphthalimides derivatives are given. Quantum yields of some excited states in solutions are presented as well.

1.1.1. Absorption, luminescence and T-T absorption of 1,8-naphthalimide

The structural formula of 1,8-naphthalimide is shown in the inset in Fig. 1.2. The optical spectra of 1,8-naphthalimide derivatives have the intensive $\pi-\pi^*$ absorption bands in the near UV with maxima in the range of 350–450 nm, which can shift depending on the nature of substituent and the solvent polarity [12, 29, 77, 116–120]. For example, Fig. 1.2 shows the absorption spectrum of N-methyl-1,8-naphthalimide in CH_3CN , which has bands with maxima at 332 ($\epsilon = 12500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) and 345 ($\epsilon = 11600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) nm [120].

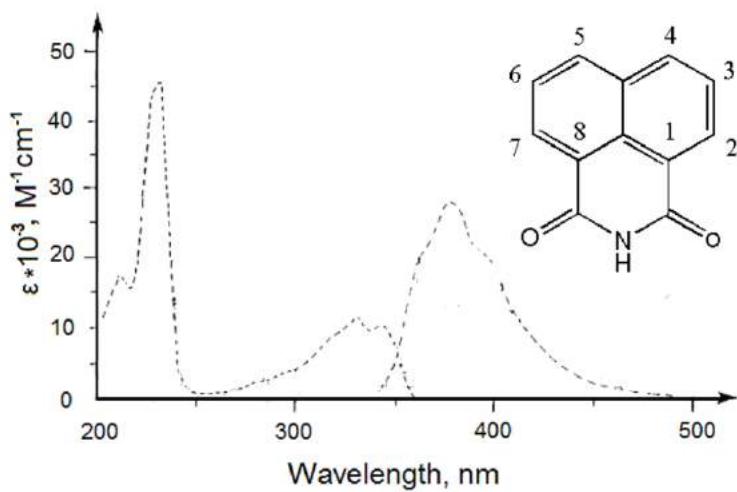


Fig. 1.2. Absorption (left) and luminescence (right) spectra of N-methyl-1,8-naphthalimide in CH_3CN [29]. Insert: structural formula of 1,8-naphthalimide with conventional position numbering.

The luminescence spectra of various 1,8-naphthalimide derivatives have the bands with maxima in the range from 360 to 540 nm [12, 29, 77]. The luminescence quantum yield of simple 1,8-naphthalimide derivatives is usually not very high and approximately equal to 0.03

[12, 29]. For comparison, 1,2-naphthalimide and 2,3-naphthalimide have relatively higher luminescence quantum yields (0.76 and 0.24, respectively) [29]. This difference could be explained by the faster intercombination conversion in 1,8-naphthalimide. The efficiency of intercombination transitions for various naphthalimides depends on the energy difference between the $^1\pi\pi^*$ - and $^3n\pi^*$ -states. For 1,8-naphthalimide $^3n\pi^*$ -state is located slightly higher than $^1\pi\pi^*$ -state, and the energy difference between them is very small compared to 1,2- and 2,3-naphthalimides. Such an arrangement of levels leads to a more efficient mixing of these excited states and, consequently, to a more efficient transition from the $^1\pi\pi^*$ -state to the underlying $^3\pi\pi^*$ -state of the 1,8-naphthalimide molecule [29].

The fluorescence lifetime of 1,8-naphthalimide and its quantum yield increase with increasing solvent polarity and changing of an aprotic solvent to the protic one [29]. For example, for N-methyl-1,8-naphthalimide, the fluorescence lifetimes and quantum yields (in brackets) are equal to: 0.145 ns (0.027) in CH₃CN, 0.115 ns (0.013) in benzene, 0.140 ns (0.031) in CH₂Cl₂, 0.475 ns (0.071) in C₂H₅OH, 2.1 ns (0.023) in CF₃CH₂OH, < 0.060 ns (0.003) in C₂H₅OC₂H₅, < 0.060 ns (0.001) in hexane. In this case, the luminescence band maximum of N-methyl-1,8-naphthalimide shifts slightly, for example: $\lambda_{\max} = 376$ nm in CH₃CN and $\lambda_{\max} = 364$ nm in hexane.

The complex substituents in 1,8-naphthalimide derivatives can significantly change photophysical properties of 1,8-naphthalimide fragment, for example, to improve luminescence characteristics [116-118]. Also they could participate in intramolecular electron transfer [42, 108, 130, 144] and form exciplex complexes with 1,8-naphthalimide [42].

After the binding of N,N-dimethylamine group to 1,8-naphthalimide at N-position through the propyl bridge (synthesis of N-3-dimethylaminopropyl-1,8-naphthalimide) the significant decrease in luminescence quantum yield was observed in [144] compared to N-methyl-1,8-naphthalimide. The reason is the intramolecular electron transfer from the nitrogen atom of NH₂ group to the excited 1,8-naphthalimide, followed by the back electron transfer. Usually, such electron transfer can be prevented by adding the metal ion salt which coordinates well to the NH₂ group in solution, or by adding an acid. Therefore, in order to clearly show that the luminescence of 1,8-naphthalimide is quenched by electron transfer from NH₂ group, the authors added Cu²⁺, Ni²⁺, Eu³⁺ and H⁺ ions (1:1) to the solutions and observed the appearance of 1,8-naphthalimide luminescence.

The T-T absorption spectrum of 1,8-naphthalimide is presented in many works (Fig. 1.3) [29, 41, 137, 144]. In [41] and [139], having used the benzophenone actinometry method and having assumed complete intercombination conversion of 1,8-naphthalimide, different extinction coefficients of 1,8-naphthalimide in the T₁-state were calculated: 5100 M⁻¹cm⁻¹ and 10300

$M^{-1}cm^{-1}$ at $\lambda = 470$ nm in CH_3CN , respectively. The T-T absorption spectrum of N-methyl-1,8-naphthalimide in Fig. 1.3 from [29] has the same extinction coefficients as in [139].

According to the phosphorescence spectra, the energy of the T_1 -state of 1,8-naphthalimide is equal to 52.8 kcal/mol (18500 cm^{-1}) [107, 139].

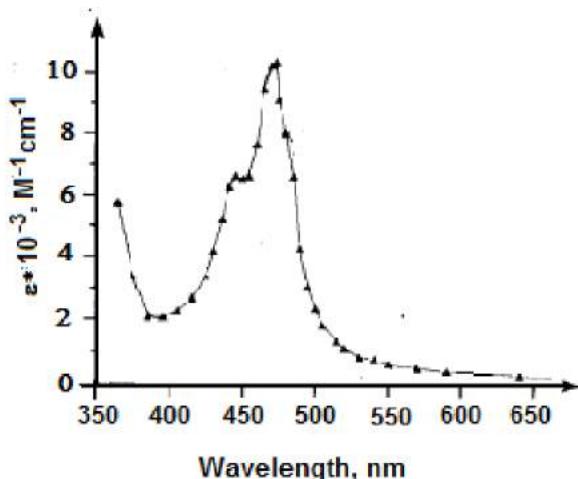


Fig. 1.3. T-T absorption spectrum of N-methyl-1,8-naphthalimide in CH_3CN ($\lambda_{ex} = 308$ nm) [29].

In the above mentioned work [144], under titration of the solution of N-3-dimethylaminopropyl-1,8-naphthalimide by Eu^{3+} ions in CH_3CN not only an increase in QY fluorescence of 1,8-naphthalimide was observed, but also appearing of its T-T absorption, which was absent in the initial solution.

1.1.2. Excimer state of two 1,8-naphthalimides

Organic molecules are able to aggregate in solution. This can lead to a decrease in the luminescence quantum yields of compounds [70] or, conversely, to its increase (AIE, aggregation induced emission) [16, 70, 103]. One of the reasons for the aggregation of organic molecules is their poor solubility in very polar or non-polar solvents, depending on the polarity of the molecules themselves. Aggregation, on the other hand, is characteristic of molecules with an aromatic chain of bonds, since it is caused by their $\pi-\pi$ interaction [72].

Thus, the aggregation of molecules can lead to the increase in the luminescence QY of the dissolved substance. This is due to a decrease in the non-radiative rate constants of excited states disappearance which results in limitation of vibrational and rotational motions of molecules and, also, due to the formation of a more brightly luminescent excimer. The excimer (*from* excited dimer) is a dimer that exists only in the excited state and is formed from excited

and unexcited molecules of the same substance [127]. The formation of the excimer can be observed experimentally by the shift of emission band maximum in the luminescence spectrum to longer wavelengths compared to the one of monomer.

Moreover, 1,8-naphthalimide fragments can form excimers in various dyad molecules: 1,8-naphthalimide-linker-1,8-naphthalimide (NP-linker-NP) [164] or in organic polymers, for example: 1,8-naphthalimide-conjugated polyamidoamine [149]. The probability of formation of excimers in the dyads usually increases with an increase in the ability of linker to bend or, in special cases, with a change in its conformation, which leads to the convergence of the excited and unexcited fragments of 1,8-naphthalimide.

In [164] a compound consisting of two molecules of N-butyl-4-acetamido-1,8-naphthalimide attached to the nitrogen atoms of piperazine (NP-piperazine-NP) was obtained (Fig. 1.4(left)), and its ability to act as a fluorescent test for Cu^{2+} was investigated.

The luminescence spectra of solutions of NP-piperazine-NP contain two bands: the first one with a maximum at about 450 nm and the second one with a maximum at about 544 nm in Fig. 1.4(right). The luminescence band with a maximum at 450 nm belongs to the 1,8-naphthalimide fragment, and the band at 544 nm belongs to the excimer of two 1,8-naphthalimide fragments. As can be seen from the spectra, with an increase in the polarity of the solvent, the ratio of the intensities of the first band to the second ($I(450 \text{ nm})/I(544 \text{ nm})$) decreases: in dichloromethane ($\epsilon = 8.9$) there is only one band with a maximum at 450 nm, and in CH_3CN ($\epsilon = 37.5$) – two almost intensity equal bands with maxima at 450 and 544 nm. With an increase in the polarity of solvent, the piperazine molecule can change its conformation from the “chair” to “bath”, which leads to the convergence of two 1,8-naphthalimide fragments. This, in turn, increases the formation probability of the intramolecular 1,8-naphthalimide excimer upon electronic excitation of one of the fragments. The fact that the band with a maximum at 544 nm belongs to the excimer of two 1,8-naphthalimides is indicated by the similar shapes of the bands at 450 and 544 nm in luminescence excitation spectrum in Fig. 1.4(right). The fact that they coincide in shape clearly shows that the excimer is formed after one of the 1,8-naphthalimides is excited.

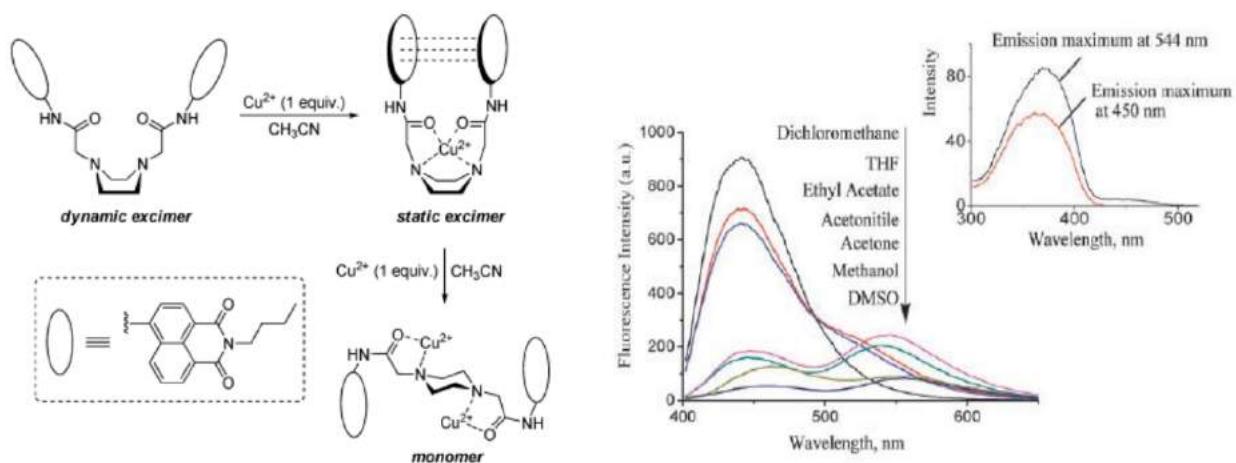


Fig. 1.4. Left: formation complexes of Cu^{2+} with NP-пиперазин-NP 1:1 и 1:2. Right: luminescence spectrum of NP-piperazine-NP solutions ($C = 1 \times 10^{-5}$ M) in solvents with different polarity ($\lambda_{\text{ex}} = 370$ nm). Insert: luminescence excitation spectra at 450 and 544 nm in CH_3CN [164].

When NP-piperazine-NP is titrated with the Cu^{2+} salt in CH_3CN , the sequential formation of 1:1 and 1:2 complexes occurs according to the reaction equations in Fig. 1.4. The value of $I(450\text{nm})/I(544\text{nm})$ remains virtually unchanged up to a concentration ratio 1:1 (Fig. 1.5(left)): the luminescence spectrum of free NP-piperazine-NP is similar to the luminescence spectrum of NP-piperazine-NP: Cu^{2+} (1:1). This is due to the fact that piperazine has the “bath” conformation in CH_3CN and, therefore, 1,8-naphthalimides are located close to each other. The addition of Cu^{2+} does not change the conformation of piperazine, but leads to more rigid fixation of 1,8-naphthalimides opposite each other. At the same time, the band in absorption spectra with a maximum at 375 nm broadens.

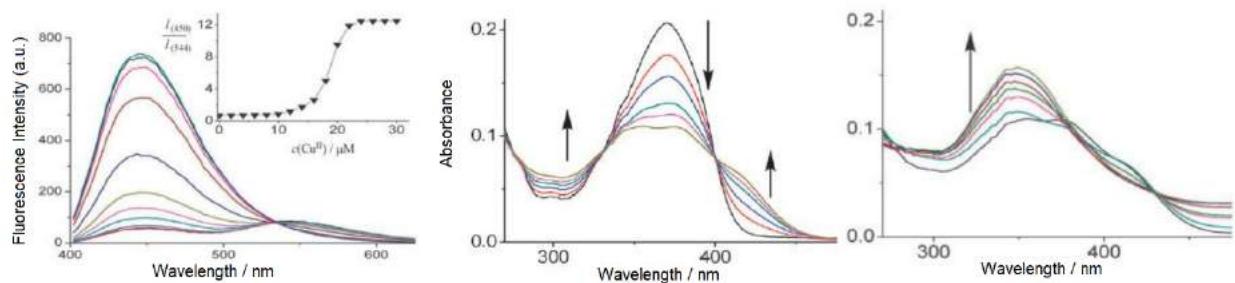


Fig. 1.5. Left: luminescence spectra of NP-piperazine-NP ($C = 1 \times 10^{-5}$ M) upon titration with Cu^{2+} ions in CH_3CN . $\text{pH} = 7.4$, $\lambda_{\text{ex}} = 370$ nm. Insert: plot of $I(450)/I(544)$ versus Cu^{2+} concentration. Right: absorption spectra of NP-piperazine-NP solution ($C = 1 \times 10^{-5}$ M) upon titration with Cu^{2+} in CH_3CN . Absorption spectra on the left: $C(\text{Cu}^{2+}) = 0–1 \times 10^{-5}$ M; absorption spectra on the right: $C(\text{Cu}^{2+}) = 1 \times 10^{-5}–2 \times 10^{-5}$ M [164].

Further addition of Cu^{2+} (NP-piperazine-NP: Cu^{2+} from 1:1 to 1:2) leads to gradual formation of complex 1:2, in which piperazine has an “open” conformation with the increased distance between 1,8-naphthalimide fragments. This leads, as shown in Fig. 1.5(left), to the

significant increase in intensity of the luminescence band with a maximum at 450 nm up to the disappearance of the band at 544 nm. Despite the decomposition of the dimer, the absorption spectrum of complex 1:2 does not become similar to the absorption spectrum of the free compound due to the appearance of a new charge transfer band from an oxygen atom of C=O group to Cu²⁺.

The data on the photophysical properties of other dyads of 1,8-naphthalimides (NP-L-NP) with different types and lengths of linkers (the linker is attached to the nitrogen atoms of 1,8-naphthalimides) are presented in [43, 64, 79]. The linkers could be the polymethylene (CH₂)_n chains with n = 3, 4, 6, 7, 8 and 9 [43]. Also two 1,8-naphthalimides can be bound with each other by following linkers: (CH₂)₂NH(CH₂)₂, (CH₂)₃NH(CH₂)₃ and (CH₂)₂NH(CH₂)₂NH(CH₂)₂ [64, 79].

Of these works, a more detailed investigation was carried out in [43], using femtosecond luminescence spectroscopy. Its purpose was to understand how nearby molecules of excited and unexcited 1,8-naphthalimide interact with each other.

The absorption spectra of NP-(CH₂)_n-NP dyads in CH₃CN coincide with the absorption spectrum of N-heptyl-1,8-naphthalimide monomer in CH₃CN (Fig. 1.6), that indicates the absence of strong interactions between two 1,8-naphthalimides in the ground state in the dyads. Their luminescence spectra have the bands in the short-wavelength region (one of them has a maximum at 379 nm) and one broad band in the longer-wavelength region, which belongs to the excimer, with maximum in the range from 436 to 500 nm, depending on the length of methylene linker.

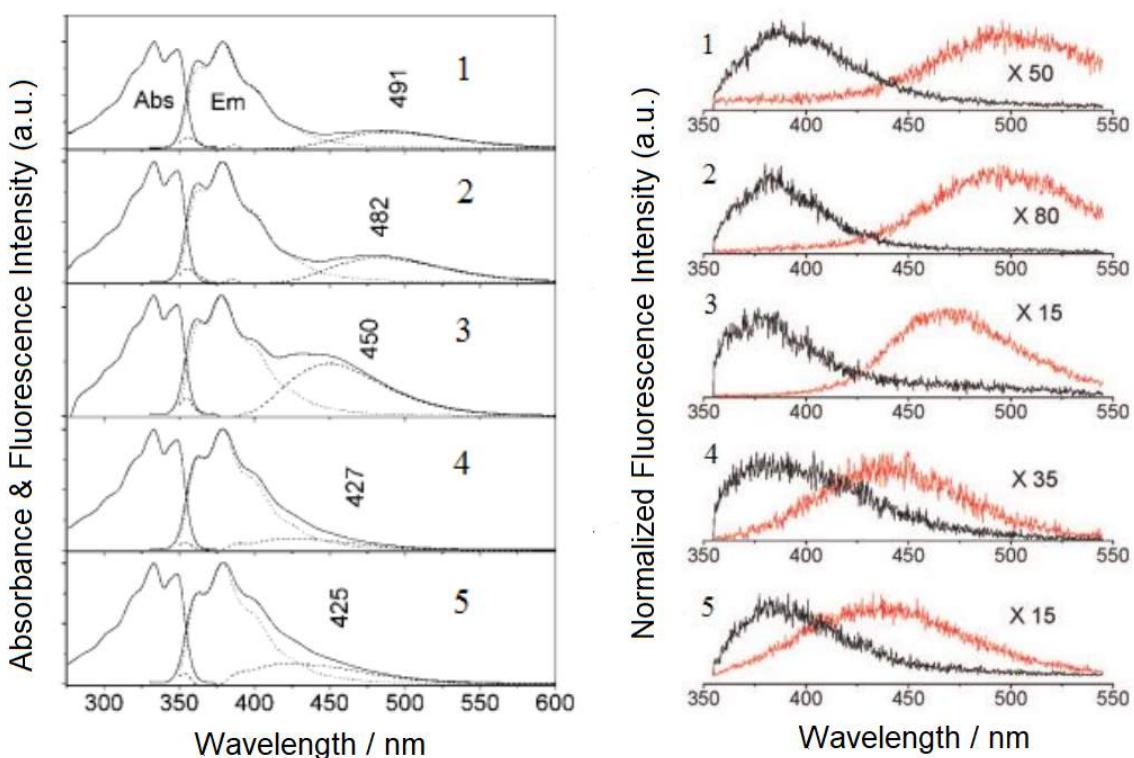


Fig. 1.6. Left: absorption and luminescence spectra of NP-(CH₂)_n-NP ($n = 3$ (1), 4 (2), 6 (3), 8 (4), 9 (5)) in CH₃CN, C = 2.9×10^{-5} M ($\lambda_{ex} = 330$ nm). Right: time-resolved luminescence spectra of NP-(CH₂)_n-NP ($n = 3$ (1), 4 (2), 6 (3), 8 (4), 9 (5)) in CH₃CN at 30 ps (left) and 1.5 ns (right), C = 2.9×10^{-5} M ($\lambda_{ex} = 330$ nm) [43].

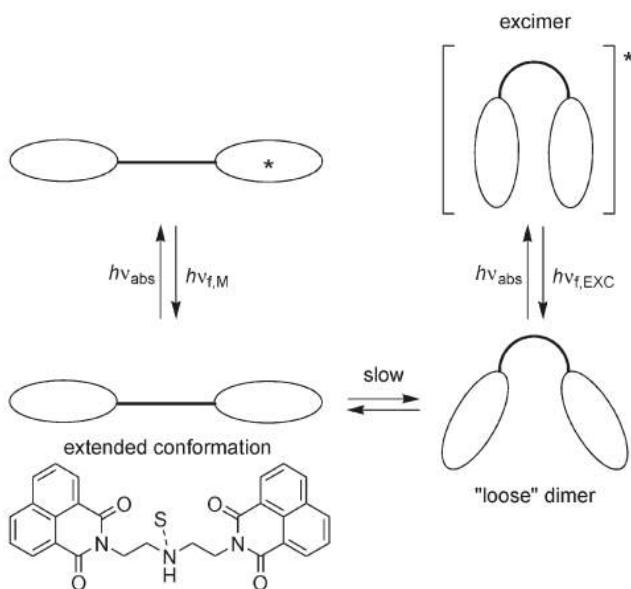
The emission bands belonging to the luminescence of monomer and excimer were separated using time-resolved luminescence spectroscopy with excitation by a femtosecond light pulse ($\lambda_{ex} = 330$ nm) (Fig. 1.6). The maxima of excimer bands in the luminescence spectrum at 1.5 ns are 500, 489, 464, 438, 436 nm for dyads with $n = 3, 4, 6, 8$ and 9, respectively. For the dyad with $n = 7$, such excimer luminescence band was not registered in the luminescence spectrum. The reason is that the linker with $n = 7$ is not flexible enough that the 1,8-naphthalimides could be close to each other [171].

From the analysis of the time-resolved spectra, it was concluded that the luminescence band with a maximum at 380 nm, which belongs to the monomer, disappears in less than 240 ps. It leads to the appearance of a luminescence band which belongs to the 1,8-naphthalimide excimer. The luminescence lifetime of the excimer is longer than 10 ns.

In [64] the properties of two dyads with amine-containing linkers (CH₂)₂NH(CH₂)₂ (1) and (CH₂)₃NH(CH₂)₃ (2) in various solvents: 2,2,2-trifluoroethanol, water, methanol, ethanol, CH₃CN and methanol/CH₃CN (1:1 v/v), are described. The absorption spectra of these two dyads coincide with the absorption spectrum of 1,8-naphthalimide. The luminescence spectra of dyad (1) in all solvents have two bands of monomer and excimer except aprotic CH₃CN. The

luminescence spectra of dyad (**2**) show no excimer luminescence band in all solvents except water. To explain such different behavior of dyads, the authors have referred to works [43, 171], in which, as above mentioned, a linker with the number of atoms 7 prevents the formation of excimer so as there are exactly 7 atoms in the linker of dyad (**2**).

The excimer of dyad (**1**) is formed in different solvents except CH₃CN. Its linker is bent enough for the excimer to have time to be formed during the living time of the excited state of 1,8-naphthalimide (Fig. 1.7). Conversely, in case of dyad (**2**) the linker bend is not sufficient, and the excimer is not formed.



M = monomer; EXC = excimer; S = proton or protic solvent.

Fig. 1.7. Scheme of appearance of the excimer luminescence in solution of dyad (**1**) [64].

1.1.3. Aggregation of 1,8-naphthalimides in solution

The aggregation of molecules of 1,8-naphthalimide derivatives is possible due to their low solubility in highly polar or highly non-polar solvents, depending on the polarity of the modified molecule itself [44, 110].

The aggregation of N-heptyl-1,8-naphthalimide in solution of CH₃CN/H₂O (different v/v) and hexane was investigated in [44], using the fluorescence method. N-heptyl-1,8-naphthalimide in solution of 100% CH₃CN has a weak luminescence with QY = 0.021. After adding water and increasing its volume fraction in solution from 0 to 70 %, QY increased tenfold (Fig. 1.8). A further increase in volume fraction from 70 to 95 % led to the

disappearance of the monomer luminescence band with a maximum at 380 nm and appearance of a band of the aggregated molecules with a maximum at 470 nm.

In addition, the formation of N-heptyl-1,8-naphthalimide aggregated molecules was also observed in $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$ solution upon an increase in concentration from 5 to 50 μM by increasing its luminescence intensity.

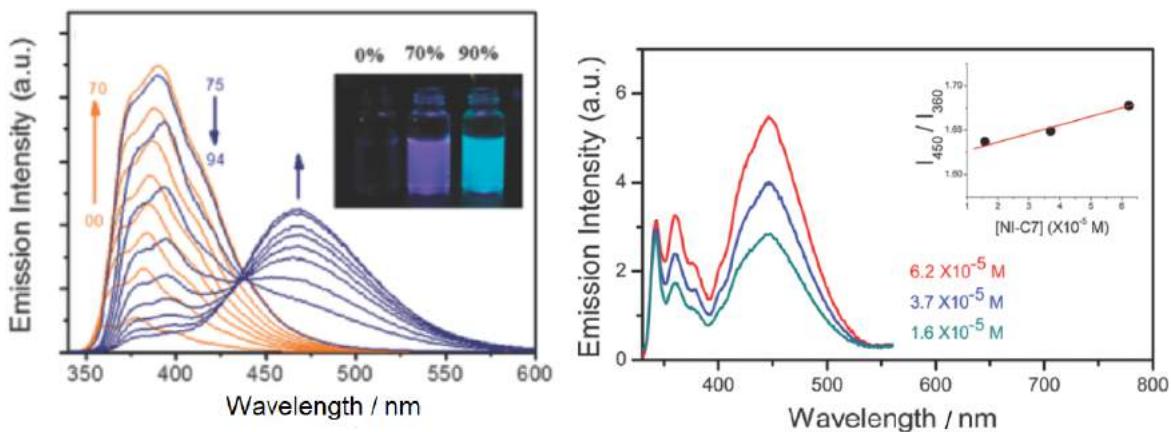


Fig. 1.8. Left: luminescence spectra of N-heptyl-1,8-naphthalimide in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$, $C = 1.5 \times 10^{-5} \text{ M}$. Orange spectra: volume fraction of H_2O is 0–70 %; blue spectra: volume fraction of H_2O is 75–94 % [44]. Right: luminescence spectra of N-heptyl-1,8-naphthalimide in hexane, $C = 1.6\text{--}6.2 \times 10^{-5} \text{ M}$. Inset: dependence of ratio $I(450)/I(360)$ on concentration.

In non-polar solvents 1,8-naphthalimide derivatives are poorly soluble. The authors registered the luminescence spectrum of N-heptyl-1,8-naphthalimide in hexane similar to the spectra in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ with high water content of more than 70%. Due to the slight increase of $I(450)/I(360)$ ratio in Fig. 1.8, the authors assume that the band with a maximum of 450 nm belongs to the excimer formed in bimolecular reaction of two 1,8-naphthalimides.

The long-wavelength luminescence from aggregated molecules in $\text{THF}/\text{H}_2\text{O}$ with high volume fraction of water (≈ 0.9) was also observed in luminescence spectra of N-ethyl-1,8-naphthalimide with various aromatic substituents in 4th position (Fig. 1.2) [110]. The similar luminescence spectra were also registered for the solid samples. X-ray diffraction analysis showed that the distance between the planes of 1,8-naphthalimides in these compounds is 0.630–0.652 Å.

1.1.4. Interaction of two 1,8-naphthalimides in metal-organic framework structures

Due to π - π interaction between the planes of two 1,8-naphthalimide, the derivatives of 1,8-naphthalimides are applied in metal-organic framework structures (MOFs) as structure-forming components [131-135]. The following is a description of some MOFs given in the literature, the purpose of which is to clarify the relative position of the two interacting fragments of 1,8-naphthalimides.

In [132] two MOFs were synthesized from copper(II) acetate ($\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2$) by adding N-(3-propanoic acid)-1,8-naphthalimide (NP-1) and N-(4-butanoic acid)-1,8-naphthalimide (NP-2) in the presence of pyridine (py). They have the chemical formulae $[\text{Cu}_2(\text{NP-1})_4(\text{py})_2]_3 \cdot 2(\text{CH}_2\text{Cl}_2) \cdot 3(\text{CH}_3\text{OH})$ and $[\text{Cu}_2(\text{NP-2})_4(\text{py})_2]_3 \cdot 2(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$. As mentioned above, in these compounds, the strong π - π interaction between 1,8-naphthalimide fragments plays an important role in formation of three-dimensional structures. The direction of dipole moment of 1,8-naphthalimide goes from aromatic system of naphthalene ring to nitrogen atom of imide group, that results in advantageous head-to-tail (antiparallel) arrangement of two molecules both in solution [131] and solid state (Fig. 1.9) [132]. Moreover in [132], having used the example of MOFs based on copper (II) complex, the possibilities of slipping of aromatic 1,8-naphthalimide planes relative to each other and the deviation of an angle between dipole moments from 180° were shown.

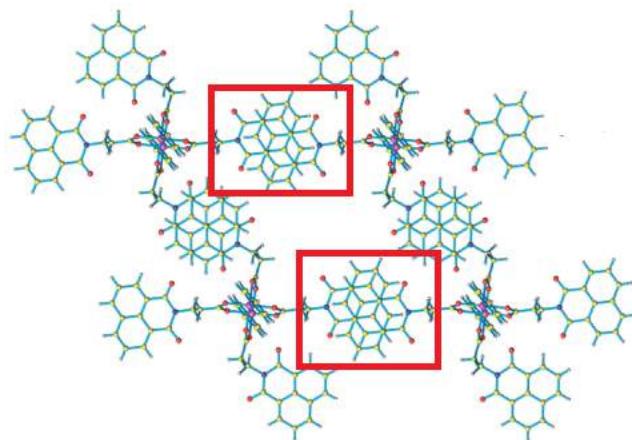


Fig. 1.9. Structure of MOF $[\text{Cu}_2(\text{NP-1})_4(\text{py})_2]_3 \cdot 2(\text{CH}_2\text{Cl}_2) \cdot 3(\text{CH}_3\text{OH})$, having structure-forming 1,8-naphthalimide fragments (highlighted in red frames) [132].

The structure of the first mentioned MOF contains two types of pairs of 1,8-naphthalimides within one layer. The 1,8-naphthalimide planes are arranged parallel to each other in the pairs with angles between dipole moments 180° , but different interplanar distances which are equal to 3.75 and 3.58 Å (Fig. 1.9).

The structure of these MOFs also contains pairs of 1,8-naphthalimides, in which the angles between dipole moments are less than 180°. For example, in the second MOF, according to X-ray diffraction data, there are pairs with an angle of 169° and the distance between aromatic planes of 3.32 Å.

Other metal-organic framework structures $[M(L)_2(4,4'-bipy)(H_2O)_2] \cdot xH_2O$ ($M = Fe, Co, Ni, Cu, Zn; x = 4.25-5.52$), where 4,4'-bipy – 4,4-bipyridine and L – modified amino acid (glycine, alanine or serine) with attached 1,8-naphthalimide, have a spiral arrangement of individual complexes which bind to each other due to $\pi-\pi$ interaction of 1,8-naphthalimides (helices are extremely large: one turn travels ≈ 60 Å and has a diameter ≈ 40 Å) [133]. The angles between the dipole moments of 1,8-naphthalimides in these structures are equal to 64–68°, and the distances between the planes are equal to 3.40–3.48 Å depending on the metal ion.

Thus, molecules containing 1,8-naphthalimide can form excimers in dyads, in which naphthalimides are arranged head-to-head relative to each other. In metal-organic framework structures, 1,8-naphthalimides, due to $\pi-\pi$ interaction, can form dimeric structures with head-tail arrangement of aromatic planes. Also compounds containing 1,8-naphthalimide can aggregate in highly polar (mixtures of solvents with a large volume fraction of water) and very non-polar solvents (hexane) due to their poor solubility.

1.2. Photophysical properties of 1,10-phenanthroline derivatives

Derivatives of 1,10-phenanthroline are well known as chelating agents for various metal ions. Many studies have been devoted to the search for special derivatives for the selective detection of metal cations in solution [14, 17, 26], various anions [14] and the selective extraction of some metal cations from a mixture with others [78, 98, 140]. Supramolecular chemists incorporate phenanthroline fragments into various complex self-assembling structures [15, 17, 20, 59], which allow them to change the structures' properties by adding or removing metal ions or by acidification of medium.

Below the change in photophysical properties of various derivatives of 1,10-phenanthroline with a change in pH of the medium will be described. The examples of formation of 1,10-phenanthroline radical anion in solution and metal complexes will also be given.

1.2.1. Luminescence of 1,10-phenanthroline derivatives in acidic medium

The luminescence quantum yields of 1,10-phenanthroline (Phen) are low and do not exceed 0.01 in polar and non-polar solvents, while the luminescence lifetime varies from 7 ns in water to < 1 ns in cyclohexane [24].

The absorption spectra of Phen and its protonated form PhenH⁺ in water are shown in Fig. 1.10. The absorption band of Phen with a maximum at 265 nm shifts to a longer wavelength region by 5 nm when an acid is added to the solution. The changes in luminescence spectra of the solution of Phen at different pH are also shown in Fig. 1.10. As pH decreases, a new band appears in the longer wavelength region with a maximum at 420 nm, which belongs to PhenH⁺. pK_a for the equilibrium Phen + H⁺ ⇌ PhenH⁺ is equal to 4.7 [24] or 4.9 [162].

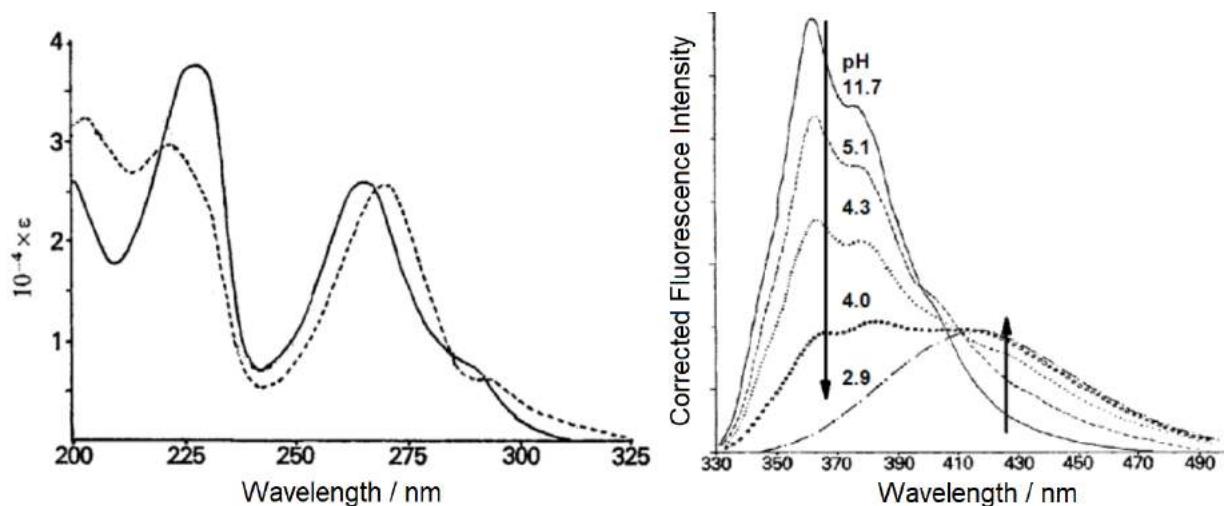


Fig. 1.10. Left: absorption spectrum of Phen (solid) and PhenH⁺ (dashed) in water. Right: luminescence spectra of Phen in water at different pH = 11.7, 5.1, 4.3, 4.0, 2.9 [24].

Listorti et al. have performed the most detailed investigation of the changes in luminescence characteristics of various 2- and 2,9-aryl-substituted 1,10-phenanthrolines **1–9** (Fig. 1.14) in dichloromethane upon their protonation with trifluoroacetic acid [101]. The formation of protonated forms was observed by changes in absorption spectra, luminescence and ¹H NMR spectra. At the same time, these compounds have more basic properties than unsubstituted Phen: the number of acid equivalents required for the protonation of 50 % of the molecules decreases when electron-donating aryl substituents appear in Phen in C2 and C9 positions [18].

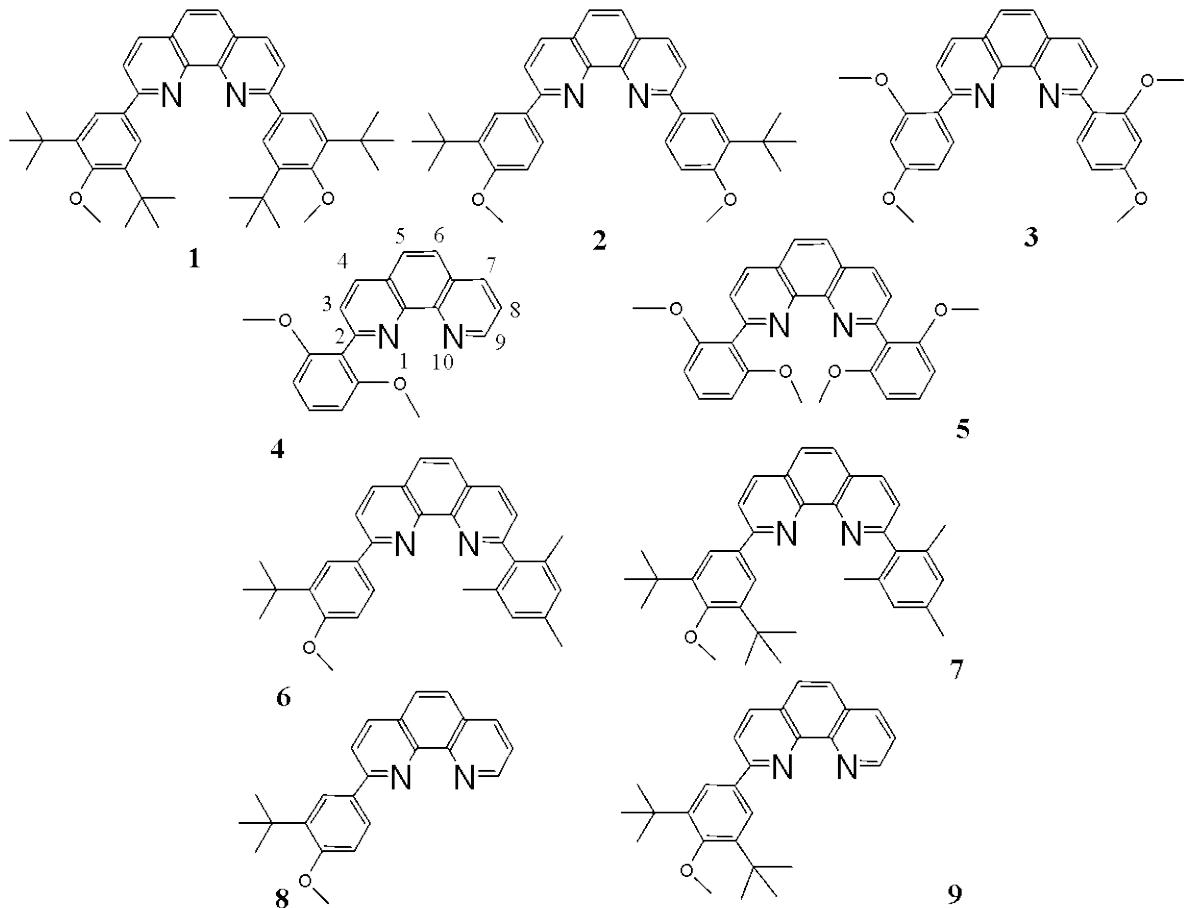


Fig. 1.11. Structural formulae of 2- and 2,9-aryl-substituted 1,10-phenanthrolines. The conventional position numbering in Phen is shown using compound **4** as an example [101].

When compounds **1–9** are protonated, the maxima of luminescence bands shift to the longer wavelengths by more than ≈ 150 nm. Such a large shift is due to the electron-donor substituents in C2 and C9 positions. For comparison, for unsubstituted Phen, the band shift to the longer wavelength region is less than 70 nm (Fig. 1.10).

However, upon protonation of these substituted Phen, the maxima of the bands in phosphorescence spectra and phosphorescence lifetimes practically do not change. This can be explained by the fact that the electron density in **1–9** in the T_1 -state does not change the localization upon protonation [101].

To systematize the obtained data, 2- and 2,9-aryl-substituted 1,10-phenanthrolines **1–9** were divided into 3 groups depending on changes in their luminescent properties upon protonation:

- group 1 (**1–3**) – symmetrically substituted p-dianisylphenanthrolines, which luminesce in basic form with QY 0.12–0.33, and upon addition of acid, QY drops sharply to 0.010–0.045;
- group 2 (**4, 5**) – 2,6-dimethoxyphenylphenanthrolines with weak luminescence in basic and acidic forms;

- group 3 (**6–9**) – various asymmetric aryl-substituted phenanthrolines with sufficiently intense luminescence in basic (QY 0.08–0.24) and protonated (QY 0.16–0.50) forms.

Analysis of ^1H NMR spectra made it possible to determine the position of H^+ in protonated forms **1–9**: $\text{H}^+ = 1:1$. In symmetrical Phen (**1, 3, 5**) the H^+ alternately binds to one or to another nitrogen atom N1 or N10. In asymmetric Phen (**2, 6, 7**) the N1 atom is predominantly protonated due to steric and electronic factors; the H^+ binds with N10 for a very short time. In monosubstituted asymmetric Phen (**4, 8, 9**) due to the large difference in the basic properties of nitrogen atoms N1 and N10, only one of them is protonated: N1 in **4** and N10 in **8, 9**.

Also, according to ^1H NMR data, the secondary protonation of **1–9** in CH_2Cl_2 does not occur, except for phenanthrolines **8** and **9**: when a second equivalent of H^+ is added to solution of **8** and **9**, it binds with the second nitrogen atom N1. It should be noted that secondary protonation of unsubstituted Phen can occur in water at very low pH, which is confirmed by the different absorption spectra of Phen, PhenH^+ and PhenH_2^+ [24].

When Phen derivatives are protonated, according to absorption and luminescence spectra, the energy of their S_1 -level decreases. The property can be used to switch the photoluminescent properties of molecules, for example, in OPV-aPhen dyad, where OPV and aPhen are oligophenylenevinylene and anisylphenanthroline, respectively [21, 22]. Prior to protonation of OPV-aPhen, when light quantum is absorbed by aPhen fragment, energy is transferred from its luminescent S_1 -level to the S_1 -level of OPV. Visually, this results in the disappearance of luminescence of aPhen and the increase in luminescence intensity of OPV. The protonation of aPhen fragment in OPV-aPhen, as mentioned above, causes a decrease in energy of its luminescent S_1 -level, and it becomes lower than the S_1 -level of OPV. This prevents the energy transfer from aPhen H^+ to OPV, and as a result, only aPhen H^+ fragment emits. So as the QY of PhenH^+ is much less than the QY of OPV, visually a “turn off” of luminescence is observed in solution. Thus, one can “switch on” or “switch off” the luminescence in dyads with Phen fragment, by changing pH of medium.

The protonation of molecules, containing the Phen fragments, can lead to self-assembly of supramolecular structures [59], and also can launch the movement of substructures inside them [19, 22]. [2]-catenanes (*from latin* catena; chain), containing the -Ph-Phen-Ph- fragments (Fig. 1.12(top)), where Ph is the aryl group, can act as machines that can be controlled through changing pH of medium [19, 22]. As the data on optical, luminescence and ^1H NMR spectroscopy have shown, when they are protonated in a ratio of 1:1 the two rings are fixed relative to each other. This is due to the fact that the Phen fragments from two rings bind with one H^+ . In addition, the ring fixation is additionally facilitated by π - π interaction between aryl groups on both sides of Phen of different chains. Such a supramolecular system is named a

machine because of its switching between fixed (bound) and free (unbound) forms. In alkaline and neutral media, nothing prevents the two rings from making rotational movements relative to each other, while the protonation leads to the binding of these rings to each other via H⁺ and the blocking of their relative movement.

It is worth noting that the addition of the second H⁺ equivalent to [2]-catenane in Fig. 1.12(top) do not unbind two rings due to the π-π interaction of aryl moieties.

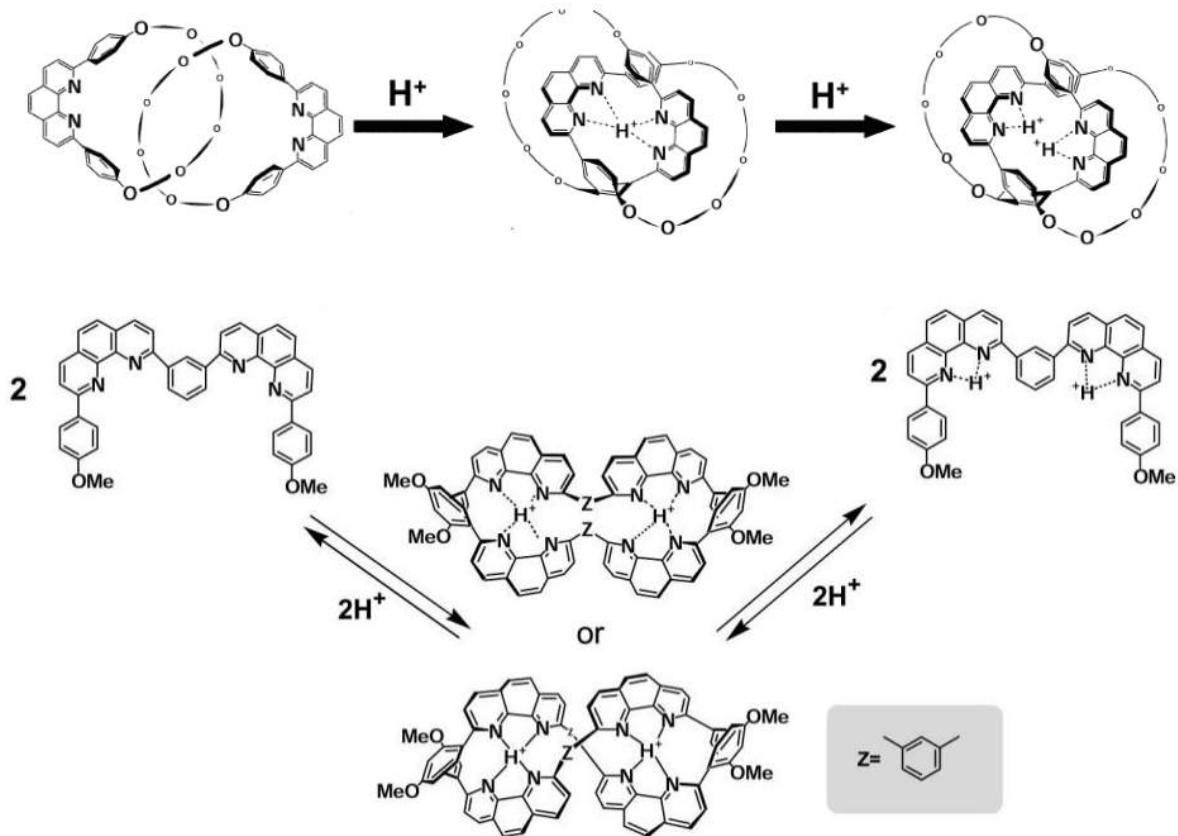


Fig. 1.12. Changes of supramolecular Phen-containing systems in acidic medium.

Top: [2]-catenanes [19, 22]. Bottom: self-assembly of Phen-containing chains upon changing pH of medium [59].

The molecules of the compound, containing the -Ph-Phen-Ph-Phen-Ph- chains (Fig. 1.15(bottom)), form aggregates when the medium is acidified 1:1 [59]. As in the case of [2]-catenanes, the fixation of two molecules opposite each other occurred due to H⁺-N bonds and π-π interaction of Ph-fragments. However, the aggregates disintegrate with further protonation (1:2).

Thus, the photophysical properties of Phen derivatives and their protonated forms vary greatly depending on the substituents.

1.2.2. Formation of 1,10-phenanthroline anion-radical

The absorption spectrum of $\text{Li}^+\text{Phen}^\bullet$ in THF, belonging to 1,10-phenanthroline anion-radical Phen^\bullet , is shown in Fig. 1.13 [83]. A similar absorption spectrum was also registered for the Phen^\bullet obtained after γ -irradiation of the free Phen in frozen methyltetrahydrofuran matrix at 77 K [153].

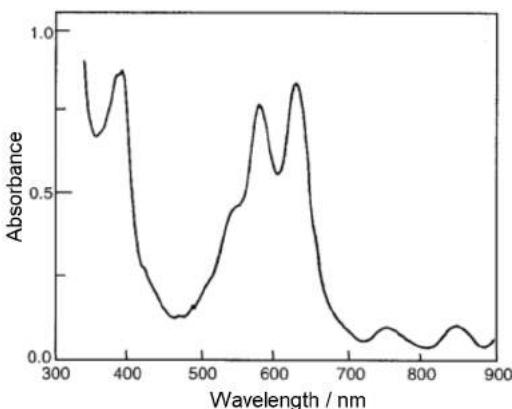


Fig. 1.13. Absorption spectrum of $\text{Li}^+\text{Phen}^\bullet$ in THF [83].

The formation of Phen^\bullet is assumed as the initial stage in reaction of photoinduced substitution of a hydrogen atom in Phen for a nitrile group in water solution [88]. The appearance of Phen^\bullet is due to the electron transfer from the cyanide ion CN^- . To illustrate the thermodynamic possibility of this process, the polarographic half-wave potentials of Phen and the cyanide ion in CH_3CN equal to -2.18 and $+1.3$ V (vs. SCE) and the energy of Phen in S_1 -state equal to 3.45 eV were used. The change of Gibbs energy is equal to zero, and therefore, this process is possible upon irradiation of Phen with UV light.

In $[\text{Os}(\text{Phen})(\text{py})_4](\text{PF}_6)_2$ complex, the coordinated anion-radical Phen^\bullet is formed after irradiation with a 355 nm laser pulse due to photoinduced charge transfer (the process of charge transfer from Os^{2+} to coordinated Phen) [153]. Raman spectroscopy has been shown to be the most suitable method for the detection of Phen^\bullet so as the anion-radical has weak characteristic bands at 1275 and 1580 cm^{-1} in the spectra. The similar bands are also observed in Raman spectra of $\text{Li}^+\text{Phen}^\bullet$ [153].

The formation of coordinated Phen^\bullet was also registered upon irradiation of the solution of $\text{W}(\text{CO})_4\text{Phen}$ complex in CH_3CN with a picosecond laser pulse at 532 nm into the charge transfer band from metal center to coordinated Phen (in the spectral region of 350–550 nm) [100]. In time-resolved intermediate absorption spectra, the absorption band of coordinated Phen^\bullet with a maximum at 580 nm disappeared with time 1.0 ± 0.2 ns.

The electron transfer was observed from DNA molecule to excited complex $\text{Cu}(\text{Phen})_2(\text{ClO}_4)_2$ in T_1 -state with formation of the coordinated Phen^\bullet in buffer solution in [56].

In this case, most likely, the cation-radical of guanine is formed in DNA, so guanine is the most easily oxidized of the four nitrogenous bases [105].

Thus, Phen can form the free $\text{Phen}^{\bullet-}$ anion-radical due to photoinduced bimolecular reactions in solution. The coordinated 1,10-phenanthroline anion-radical can be formed upon irradiation of transition metal complexes with Phen (into the charge transfer band from the metal ion to Phen) or as a product of the electron transfer from nearby easily oxidizable organic molecule.

1.3. Luminescence of lanthanide complexes with organic ligands

The luminescent properties of various complexes of lanthanide ions and their applications in various scientific fields are the subject of many meaningful reviews [4, 30, 35-38, 61]. Basically, they are carried out under the direction of Prof. J.-C. G. Bünzli [35-38, 61]. This review is devoted to the luminescent properties of some lanthanide ions, their complexes and lanthanide terephthalates metal-organic framework structures.

In addition, this part of the review describes the cases of photoinduced electron transfer from excited organic molecules (ligand or free) to trivalent lanthanide ions.

1.3.1. Luminescence of lanthanide ions

The 4f electrons of the electron shell in lanthanide ions are shielded from the environment of ions by outer 5s and 5p electrons. For this reason, the atomic properties of lanthanide ions are retained after the formation of complexes, in contrast to transition metal ions.

The luminescence spectra of lanthanide ions have narrow, well-defined $f-f$ bands [40]. However, it is practically impossible to obtain bright $f-f$ luminescence by directly exciting lanthanide ions, since the electron-dipole transitions inside the 4f shell are parity forbidden. This prohibition is partially removed when vibrations appear in the environment of metal ions, but still the transition probability remains low and the extinction coefficients of lanthanide ions are less than $3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ [35].

For the first time, high quantum yields of Ln^{3+} luminescence were obtained by S.I. Weissman in complexes due to the process known as “antenna effect” [160]. The “antenna effect” is a process in which the organic chromophore ligand can act as an antenna, absorbing

light and then transferring part of its energy to the lanthanide ion. As a result, this makes it possible to initiate *f-f* luminescence with sufficiently high quantum yields. Taking into account the photoprocesses in organic molecules shown in Yablonsky diagram (Fig. 1.1), the energy transfer from the “antenna molecule” to Ln^{3+} ions can be described with the following chain: excited ligand (S_1) \rightarrow excited ligand (T_1) $\rightarrow\text{Ln}^{3+}$ (Fig. 1.14).

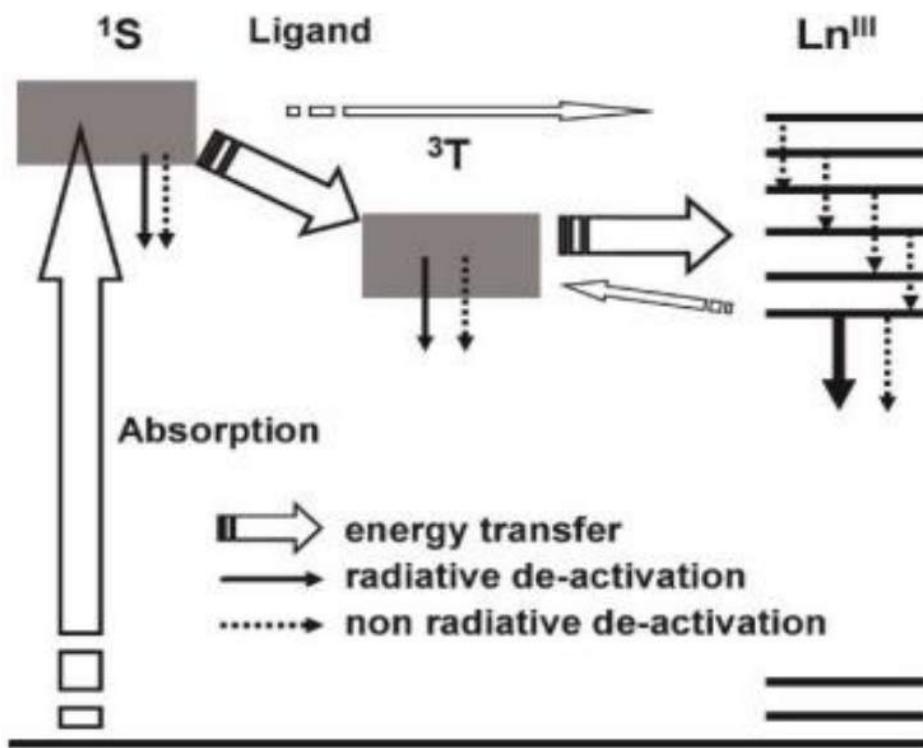


Fig. 1.14. Scheme of photophysical processes leading to the excitation of lanthanide ion luminescence [35].

It should be taken into account that in some cases, the energy transfer can also occur from the ligand in excited S_1 -state directly to Ln^{3+} [69, 81, 87, 167]. The energy transfer to Eu^{3+} can occur along the pathways, in which the second excited term of Eu^{3+} ($^5\text{D}_1$) participates: excited ligand (S_1) $\rightarrow\text{Eu}^{3+}(^5\text{D}_0)$, excited ligand (S_1) $\rightarrow\text{Eu}^{3+}(^5\text{D}_1)\rightarrow\text{Eu}^{3+}(^5\text{D}_0)$, excited ligand (S_1) $\rightarrow\text{Eu}^{3+}(^5\text{D}_1)\rightarrow$ excited ligand (T_1) $\rightarrow\text{Eu}^{3+}(^5\text{D}_0)$. However, as a rule, the energy transfer from the ligand in S_1 -state is not efficient, since the lifetime of an excited ligand in this state is short [167].

The energy transfer from the excited ligand levels to excited Ln^{3+} terms occurs efficiently under two conditions: 1) the energies of excited ligand levels are greater than the energies of lanthanide terms ($E(\text{ligand}) > E(\text{Ln}^{3+})$); 2) the good overlap of the luminescence spectra of ligand (energy donor) and absorption spectra of Ln^{3+} (energy acceptor). The second condition must be satisfied for successful energy transfer both for Foster dipole-dipole mechanism [65] and Dexter exchange mechanism [55].

The back energy transfer from the excited Ln^{3+} to chromophore molecule is also possible, if the difference between $E(\text{T}_1)$ and $E(\text{Ln}^{3+})$ does not exceed 2500–3500 cm^{-1} (Fig. 1.14) [60, 67]. Due to this process, the lifetime of Ln^{3+} luminescence decreases, so faster losses of electronic excitation energy occur inside the chromophore (radiative and non-radiative transitions from lower excited levels to ground level), and is also accompanied by the triplet-triplet annihilation in solution [35, 67] and solid state [10].

The Ln^{3+} ions can be divided into three groups according to their luminescent properties:

1) Gd^{3+} , La^{3+} and Lu^{3+} do not have $f-f$ bands in the visible and IR regions of the luminescence spectrum. The lower emitting term of Gd^{3+} (${}^6\text{P}_{7/2}$, 33200 cm^{-1} (301 nm)) is located much higher than the excited levels of the most ligands, La^{3+} ion does not have f electrons, and Lu^{3+} ion has completely filled 4f shell. For this reason, their complexes are used to determine the energy of the T_1 -levels of the ligands from phosphorescence spectra;

2) Tb^{3+} , Dy^{3+} , Eu^{3+} and Sm^{3+} can intensely luminesce, so most organic ligands sensitize their luminescence well. The above mentioned two conditions for the effective energy transfer are usually well satisfied for them. The luminescence spectrum of Eu^{3+} ion in the visible and IR regions contains radiative transitions between the terms ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ ($\approx 580 \text{ nm}$), ${}^7\text{F}_1$ ($\approx 590 \text{ nm}$), ${}^7\text{F}_2$ ($\approx 612 \text{ nm}$), ${}^7\text{F}_3$, ${}^7\text{F}_4$ (Fig. 1.15). The characteristics of the two transition bands of Eu^{3+} ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, ${}^7\text{F}_2$ are given in [80]. The ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ ($\Delta J = 1$) transition is magnetic dipole one, and the intensity of the corresponding band does not depend on the environment of the excited ion. The intensity of the band of ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ($\Delta J = 2$) transition, which is electron dipole, shows a high sensitivity to the environment. The excited Tb^{3+} has transitions ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ ($\approx 485 \text{ nm}$), ${}^7\text{F}_5$ ($\approx 545 \text{ nm}$), ${}^7\text{F}_4$ ($\approx 590 \text{ nm}$), ${}^7\text{F}_3$ ($\approx 620 \text{ nm}$) (Fig. 1.15).

3) Yb^{3+} , Tm^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} and Er^{3+} are weakly or practically non-luminescent ions. The received energy is spent mainly on non-radiative transitions, due to the small gap between the excited and ground levels of ions.

The Ln^{3+} luminescence is quenched by the environment, especially by water molecules (due to the transfer of energy to the vibrational levels of OH bond), which enter the inner sphere of complexes. Such energy losses can be avoided by placing Ln^{3+} into a polydentate cyclic ligand [66, 120, 142, 145, 157]. In addition, the number of water molecules in the inner Ln^{3+} coordination sphere can be calculated using the phenomenological equations given in [25, 147]. The lifetimes of $f-f$ luminescence of the Eu^{3+} complex in water and D_2O are compared in the equations, so the OD oscillators almost do not participate in the luminescence quenching, and the structures of the complex in these two cases do not differ.

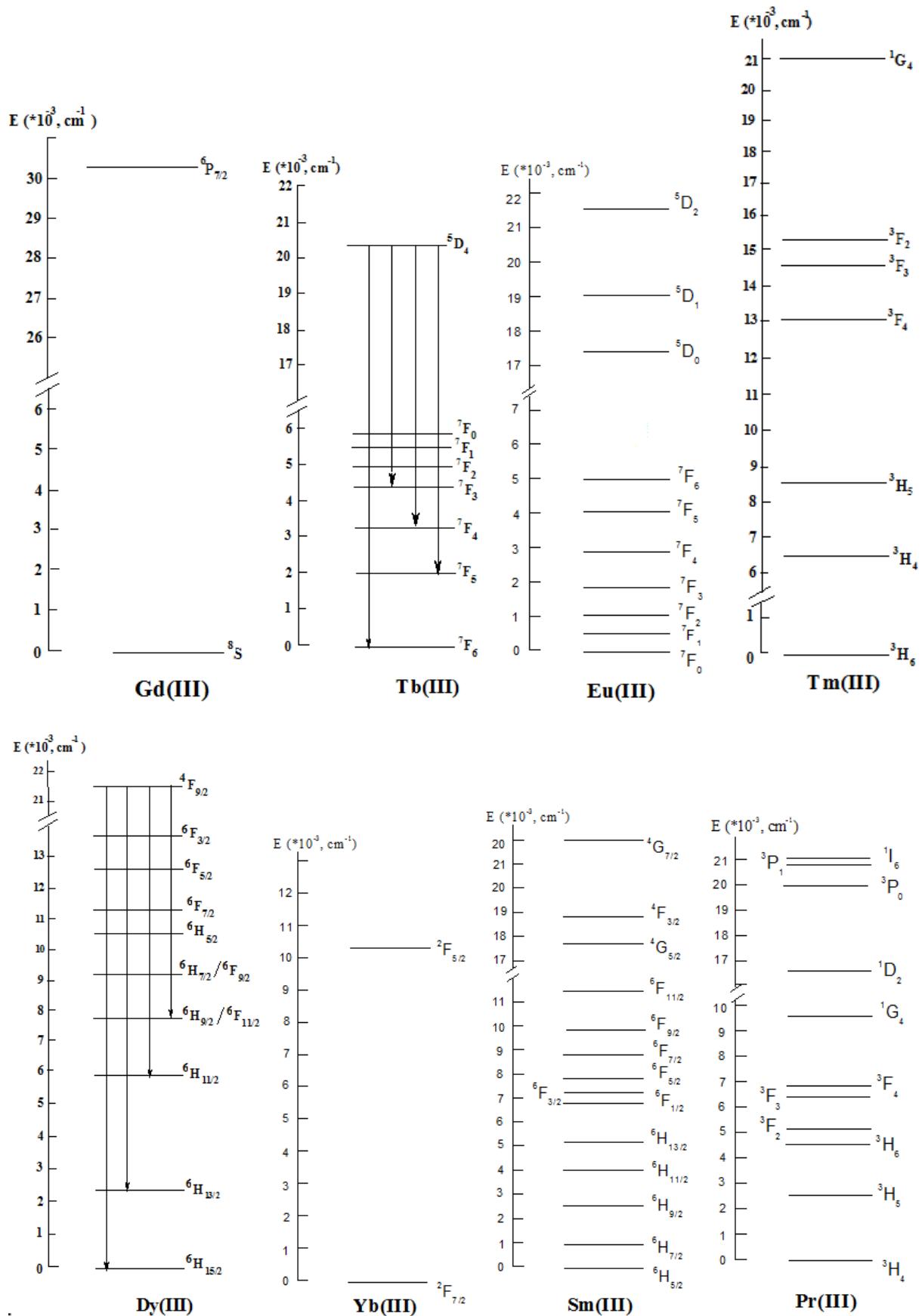


Fig. 1.15. Partial diagrams of energy levels of Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Eu^{3+} , Yb^{3+} , Sm^{3+} , Tm^{3+} and Pr^{3+} ions [40, 145].

A number of works describe the “heavy atom” effect, which consists in the fact that the paramagnetic ions Gd^{3+} [151, 152, 170], Tb^{3+} [152] and Pr^{3+} [75] increase the efficiency of intercombination conversion ($\text{S}_1 \rightarrow \text{T}_1$ and $\text{T}_1 \rightarrow \text{S}_0$ conversions) in the excited ligand due to mixing of singlet and triplet states. The effect occurs in complexes if the electron shells of the lanthanide ion and ligand overlap.

For the first time, the “heavy atom” effect was noticed by P. Yuster и S.I. Weissman, when they compared the phosphorescence intensities and phosphorescence lifetimes of triply charged cations complexes of Al^{3+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , Gd^{3+} and Lu^{3+} with 1,3-diphenyl-1,3-propanedione (dibenzoylmethane) [170]. It turned out that the complexes of Gd^{3+} and La^{3+} ions, whose excited terms are located above the T_1 -level of dibenzoylmethane anion in energy, show extremely weak phosphorescence. However, the phosphorescence time of the Gd^{3+} complex is 30 times shorter (2 ms) than one of the La^{3+} complex (60 ms), that can be explained by a significant increase in the $\text{T}_1 \rightarrow \text{S}_0$ conversion rate in the case of Gd^{3+} complex.

The increase in the $\text{S}_1 \rightarrow \text{T}_1$ conversion rate in Gd^{3+} complex with methyl salicylate was shown by comparing its fluorescence lifetime with fluorescence times of La^{3+} and Lu^{3+} complexes [151]. The fluorescence lifetimes of methyl salicylate in the Gd^{3+} , La^{3+} and Lu^{3+} complexes are equal to 240 ps, 2.2 ns and 2.4 ns, respectively.

1.3.2. Photophysical processes in lanthanide complexes with S-donor ligands

As already mentioned, the luminescent properties of various Ln^{3+} complexes are described in many reviews [4, 30, 35-38, 61]. Basically, they are devoted to the complexes with N- and O-donor organic ligands. However, there are practically no reviews devoted to the photophysical properties of Ln^{3+} complexes with soft S-donor ligands.

One of the simplest classes of Ln^{3+} complexes with S-donor ligands is the Ln^{3+} complexes with thiolate anions. Some complexes with aromatic thiolate anions having the formulae $\text{Ln}(\text{SPh})_3$ and $\text{Ln}(\text{S-2-Py})_3$, where Ph is phenyl, and Py is pyridine, are brightly colored due to a LMCT band from the ligand's sulfur atom to Ln^{3+} in the visible region of absorption spectrum [27, 97]. For example, the $\text{Yb}(\text{SPh})_3$ complex is brightly colored (color not specified), and $\text{Sm}(\text{SPh})_3$ has the intense orange color, while the similar complexes of Ho^{3+} and Tb^{3+} ions are colorless [97]. The $[\text{PEt}_4][\text{Tm}(\text{S-2-Py})_4]$ complex is colorless, while $[\text{PEt}_4][\text{Eu}(\text{S-2-Py})_4]$ is brightly red [27, 97].

The coloration of the Ln^{3+} complexes due to the presence of LMCT absorption bands is determined, on the one hand, by the redox potentials of $\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+}$, and, on the other hand, by the

redox potential of coordinated ligand. The standard redox potentials $\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+}$ (vs. SHE) are shown in Table 1.1 in decreasing order of values [62].

Table 1.1. Standard redox potentials $\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+}$ (vs. SHE).

| | | | | | | | | | |
|----|---------|----|--------|----|--------|----|--------|----|--------|
| Eu | -0.35 V | Tm | -2.3 V | Pr | -2.7 V | Er | -3.1 V | Gd | -3.9 V |
| Yb | -1.15 V | Nd | -2.6 V | Ho | -2.9 V | Ce | -3.2 V | | |
| Sm | -1.55 V | Dy | -2.6 V | La | -3.1 V | Tb | -3.7 V | | |

Table 1.1 demonstrates that Eu^{3+} , Yb^{3+} and Sm^{3+} ions could be most easily reduced to doubly charged cations, because they have electronic configurations close to the half or to the completely filled 4f shell. For example, Eu^{3+} ion is easily reduced to Eu^{2+} , since Eu^{2+} has a half-filled 4f shell ($[\text{Xe}]f^7$ configuration). A similar situation takes place with Yb^{3+} , since Yb^{2+} has a completely filled 4f shell ($[\text{Xe}]f^{14}$ configuration).

The standard redox potentials of coordinated ligands in complexes are almost impossible to accurately determine, since the influence of central cation cannot be avoided. Therefore, the standard redox potentials of free ligands are usually used to assess their reduction ability. For example, for the aromatic thiolate anion PhS^- in water $E^\circ(\text{PhS}^\cdot/\text{PhS}^-) = 0.69$ V (vs. SHE) [23], and for the thiolate anion with a typical alkyl substituent $E^\circ(\text{RS}^\cdot/\text{RS}^-) = 0.79$ V (vs. SHE) [148]. Using these values, for the complex $(\text{Py})_3\text{Yb}(\text{SPh})_3$, where Py is pyridine, the change of free Gibbs energy ΔG during charge transfer after absorption of a light quantum with $\lambda = 470$ nm ($E_{hv} = 2.1$ eV) was calculated [96]. For charge (electron) transfer to occur, the energy of absorbed light quantum must be sufficient to oxidize PhS^- and to reduce Yb^{3+} . Using the formula

$$\Delta G = e(E_{ox}^0 - E_{red}^0) - E_{hv}, \quad (1.1)$$

where E_{ox}^0 and E_{red}^0 are the standard redox potentials of $\text{PhS}^\cdot/\text{PhS}^-$ and $\text{Yb}^{3+}/\text{Yb}^{2+}$, respectively, e is the elementary charge, E_{hv} is the energy of absorbed light quantum, it was found that ΔG is equal to -0.3 eV. The negative value of ΔG indicates that the absorption spectrum of $(\text{Py})_3\text{Yb}(\text{SPh})_3$ complex could have a charge transfer band at $\lambda = 470$ nm.

Other S-donor complexes whose luminescent properties are described in the literature are the Ln^{3+} (LnL_3) complexes with 2-mercaptopthiazoline, 2-mercaptobenzoxazole and 2-mercaptobenzothiazole [82]. Among them, the greatest attention is paid to the luminescent properties of Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} and Tm^{3+} complexes with 2-mercaptobenzothiazole. The luminescence spectra of the Eu^{3+} and Tb^{3+} complexes in THF at 293 K and 77 K have a fluorescence band of 2-mercaptobenzothiazolate-anion with a maximum at 410 nm. The spectra at 77 K also have a broad phosphorescence band of this ligand with a maximum at 550 nm. The intensities of the narrow $f-f$ luminescence bands of Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} and Tm^{3+} are negligible at

293 K and are the most noticeable only for the Tb^{3+} complex. For Sm^{3+} and Tm^{3+} complexes with 2-mercaptobenzothiazole the $f-f$ bands are absent in the luminescence spectra even at 77 K.

As above mentioned, in order for the energy to be efficiently transferred from the excited ligand to Ln^{3+} , it is necessary that the energies of ligand levels must be greater than the energy of lanthanide ions terms: $E(\text{ligand}) > E(Ln^{3+})$. Using this condition, M.A. Katkova et al. tried to explain the difference between the intensities of $f-f$ bands in luminescence spectra of different complexes Ln^{3+} with 2-mercaptobenzothiazole. The energy of the coordinated 2-mercaptobenzothiazolate-anion in the T_1 -state is equal to 18500 cm^{-1} , and the excited terms of Ln^{3+} ions are shown in Fig. 1.15. It could be concluded that energy transfer to Eu^{3+} and Sm^{3+} is allowed. However, the $f-f$ bands are present only in the luminescence spectrum of the Eu^{3+} complex ($E(^5D_0) = 16920\text{ cm}^{-1}$). Most likely, Sm^{3+} ($E(^4G_{5/2}) = 17700\text{ cm}^{-1}$) does not luminesce due to the very small gap between the resonant levels, which results in the fast back energy transfer to ligand and subsequent energy dissipation. As for the luminescence of Tb^{3+} ($E(^5D_4) = 20500\text{ cm}^{-1}$) and Tm^{3+} ($E(^1G_4) = 21000\text{ cm}^{-1}$) complexes, the first complex exhibits negligible $f-f$ luminescence, while the second does not. $E(^5D_4)$ and $E(^1G_4)$ are greater than $E(T_1)$ of coordinated 2-mercaptobenzothiazolate. As suggested by M.A. Katkova et al., the $f-f$ luminescence in the Tb^{3+} complex is sensitized by 2-mercaptobenzothiazolate-anion in the excited S_1 -state ($E(S_1) = 25100\text{ cm}^{-1}$).

Another type of S-donor ligand is the 1,1-dithiolate ligands: dithiocarbamates and dithiophosphinates. The literature on the luminescence properties of these lanthanide complexes is rather scarce, and there is practically no literature on the luminescence of dithiophosphinate complexes. It is worth highlighting the work [89] on the luminescence of dithiocarbamate tetrakis-complex $Na[Eu(Me_2NCS_2)_4] \cdot 3.5H_2O$. In the absorption spectrum of this complex, there is a LMCT band in the visible region of the spectrum from 400 to 550 nm, that is why the complex has an orange color. The luminescence of Eu^{3+} in the complex appears only at low temperature $T < 100$ K. A distinctive feature of the luminescence excitation spectrum $\lambda_{em} = 612\text{ nm}$ is the absence of intraligand transitions bands of the coordinated $Me_2NCS_2^-$. This shows that there is no energy transfer from excited states of $Me_2NCS_2^-$ to Eu^{3+} ion. However, the excitation spectrum has a LMCT band from $Me_2NCS_2^-$ to Eu^{3+} ion. It means that the energy is transferred from the LMCT state to 5D_0 . Due to the fact that the intensities of $f-f$ bands of Eu^{3+} and LMCT bands are comparable, it can be concluded that this way of Eu^{3+} luminescence sensitization is inefficient. The Eu^{3+} luminescence lifetime at 4.2 K is equal to 0.11 ms, and it gradually decreases with increasing temperature.

According to the available data on the excitation of Eu^{3+} luminescence through $O \rightarrow Eu$ LMCT in polyoxometalloeuropates, the $O \rightarrow Eu$ LMCT is located higher in energy than 5D_0 and

does not depend so strongly on temperature [165]. Based on this, it could be concluded that the S \rightarrow Eu LMCT level is thermally crossed with the 5D_0 term in Na[Eu(Me₂NCS₂)₄]·3.5H₂O complex (Fig. 1.16) [28]. For comparison, E(O \rightarrow Eu LMCT) = 32000 cm⁻¹ in LaWO₄Cl:Eu³⁺ and La₃WO₆Cl₃:Eu³⁺ [31], and E(S \rightarrow Eu LMCT) = 20500, 24000, 26000 cm⁻¹ in Na[Eu(Me₂NCS₂)₄]·3.5H₂O [89].

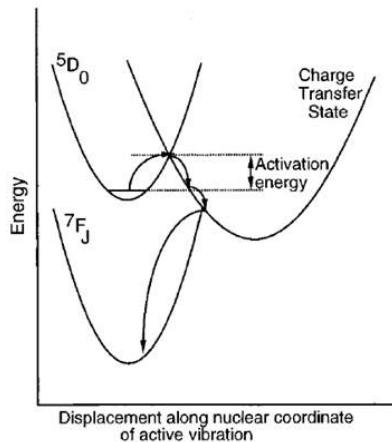


Fig. 1.16. Crossing of Eu³⁺ terms and LMCT level along the nuclear coordinate [28].

A sufficient number of works have been devoted to the synthesis of mixed-ligand dithiocarbamate complexes of lanthanides with 1,10-phenanthroline (Phen) and 2,2'-bipyridine (2,2'-bipy) Ln(L)(R₂NCS₂)₃, where L is Phen or 2,2'-bipy, and R is an alkyl radical [34, 63, 136]. Their purpose was a search of the complexes with high light absorption efficiency and improved sensitization of Ln³⁺ luminescence. The initial prerequisite for the synthesis of such complexes was that a large number of ligands in the complex could fill all coordination sites around Ln³⁺ and prevent quenching of *f-f* luminescence by solvent molecules, especially H₂O molecules [25, 66, 147]. The luminescent properties of such complexes are described in detail in [63, 136].

W.M. Faustino et al. were the first to observe the Eu³⁺ luminescence in solid EuPhen(Et₂NCS₂)₃ complex at room temperature (300 K). The luminescence spectrum at 77 K and luminescence excitation spectra (λ_{em} = 612 nm) at 77 and 300 K are shown in Fig. 1.17 [63].

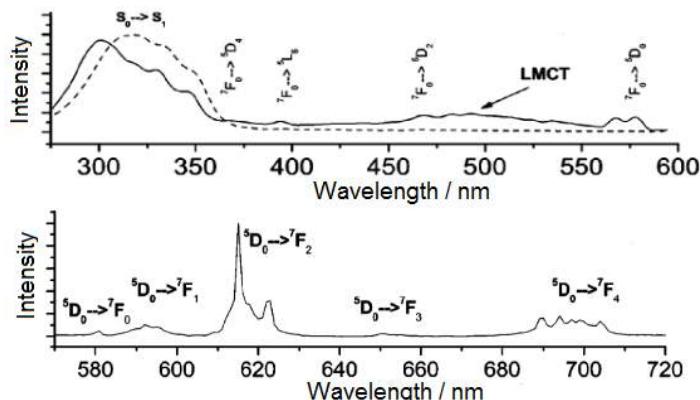


Fig. 1.17. Top: luminescence excitation spectra of EuPhen(Et₂NCS₂)₃ λ_{em} = 612 nm at 70 K (solid) and 300 K (dash) [63]. Bottom: luminescence spectrum of solid EuPhen(Et₂NCS₂)₃ complex at 70 K [63].

The excitation spectra were interpreted as follows: a wide band in the UV region up to 350 nm belongs to the coordinated Phen ($S_0 \rightarrow S_1$ transitions) at 70 and 300 K, a broad band in the visible region 450–550 nm at 77 K is the LMCT band, as in [89]. It can be seen that the excitation spectrum at 300 K, in contrast to the excitation spectrum at 77 K, does not have $f-f$ and LMCT bands. The authors explained the absence of $f-f$ transition bands by a very fast 5D_1 , $^5D_0 \rightarrow$ LMCT energy transfer (the energy of LMCT state is slightly higher than the energies of 5D_1 and 5D_0), after which the complex in the LMCT state quickly passes into unexcited state.

The luminescence lifetimes of Eu^{3+} ion in $\text{EuPhen}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3$ are equal to $224 \pm 10 \mu\text{s}$ at 77 K and $90 \pm 15 \mu\text{s}$ at 300 K, which are shorter than the usual Eu^{3+} luminescence lifetimes in complexes with O- and N-donor ligands at 300 K ($\approx 1 \text{ ms}$) [11, 66, 106, 115, 144, 157].

Thus, W.M. Faustino et al. concluded that the 5D_1 , $^5D_0 \rightarrow$ LMCT energy transfer is the main cause of luminescence quenching of Eu^{3+} in $\text{EuPhen}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3$.

M.D. Regulacio et al. registered the luminescence spectra at 300 K for $\text{LnPhen}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3$, where $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$ and Dy [136]. However, they did not evaluate the values of luminescence QYs and discussed photophysical processes by comparing the luminescence intensities of the complexes. The authors explained the different $f-f$ luminescence intensities of $\text{LnPhen}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3$ complexes by the difference in energy gap between the T_1 -level of Phen and lower emission terms of Ln^{3+} , and by the possibility of LMCT charge transfer as well.

The energy of T_1 -state of $\text{Et}_2\text{NCS}_2^-$ was determined from the phosphorescence spectra of tetrakis-complexes $\text{NH}_2\text{Et}_2[\text{Gd}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_4]$ and $\text{NH}_2\text{Et}_2[\text{La}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_4]$, and it is equal to 23095 cm^{-1} (band at 433 nm). The energy of the T_1 -level of coordinated Phen is equal to 22222 cm^{-1} . This value was obtained from the phosphorescence spectrum of $\text{GdPhen}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3$, in which the band maxima coincided with the band maxima in phosphorescence spectrum of $\text{Gd}(\text{Phen})_2\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [166]. Comparing the energies of T_1 -level of coordinated $\text{Et}_2\text{NCS}_2^-$ and Phen, the authors suggested that the energy transfer from the T_1 -level of Phen to the T_1 -level of $\text{Et}_2\text{NCS}_2^-$ (T-T energy transfer) can occur in the complex. It should be noted that a similar energy transfer between the different ligands occurs in $\text{SmPhen}(\text{DBM})_3$ complex, where DBM is dibenzoylmethane [143]. The energy transfer in the case occurs inside the complex from the S_1 - and T_1 -levels of excited Phen to underlying S_1 - and T_1 -levels of DBM.

The 5D_2 , 5D_1 and 5D_0 (17500 cm^{-1}) terms of Eu^{3+} are lower than the T_1 -level of Phen. The depopulation of luminescent 5D_0 goes into LMCT state [63].

The energy of the 5D_4 term (20500 cm^{-1}) of Tb^{3+} ion is less than the one of T_1 -level of Phen. But due to the small energy gap ($\Delta E \approx 1700 \text{ cm}^{-1}$) there is the back energy transfer to Phen

and subsequent energy dissipation. It results in luminescence quenching of Tb^{3+} . The same explanation is true for Dy^{3+} ion ($\Delta E = 1200 \text{ cm}^{-1}$, as the luminescent term is ${}^4\text{F}_{9/2}$ (21000 cm^{-1})).

The complexes of Sm^{3+} and Pr^{3+} luminesce brighter than others, since the terms of these lanthanide ions are located much lower than the T_1 -level of Phen ($\Delta E > 2500\text{--}3500 \text{ cm}^{-1}$), and there is no such faster back energy transfer to coordinated Phen as in Tb^{3+} and Dy^{3+} complexes. The Sm^{3+} has lower excited terms: ${}^4\text{G}_{7/2}$ (20050 cm^{-1}), ${}^4\text{F}_{3/2}$ (18700 cm^{-1}) and ${}^4\text{G}_{5/2}$ (17700 cm^{-1}), among which the luminescent one is ${}^4\text{G}_{5/2}$. The Pr^{3+} has four lower excited terms ${}^1\text{I}_6$ (21000 cm^{-1}), ${}^3\text{P}_1$ (20800 cm^{-1}), ${}^3\text{P}_0$ (20050 cm^{-1}) and ${}^1\text{D}_2$ (16500 cm^{-1}) (Fig. 1.15), which are close in energy to the T_1 -level of Phen. In addition, the Sm^{3+} and Pr^{3+} complexes do not have LMCT from $\text{Et}_2\text{NCS}_2^-$ in luminescence excitation spectra because their redox potentials are lower enough (Table 1.1).

It should be noted that the simple complexes of Sm^{3+} , Pr^{3+} and Dy^{3+} with Phen also have extremely weak luminescence, and QYs of their *f-f* luminescence do not exceed 10^{-3} [76, 114, 129].

Thus, the complexes of lanthanides with S-donor ligands (thiolates, 2-mercaptobenzothiazolates and dithiocarbamates) usually exhibit weak *f-f* luminescence. The reason is that such ligands poorly sensitize it, since their lifetimes in excited states are very short. In addition, the LMCT from S-donor ligand to some lanthanide ions (Eu^{3+} , Yb^{3+} and Sm^{3+}) and T-T energy transfer processes between different ligands in mixed complexes could happen in the complexes, which also result in luminescence quenching.

1.3.3. Photoinduced redox processes in lanthanide complexes

In addition to the well-described process of energy transfer to trivalent lanthanide ions, the photoinduced electron transfer (PET) can occur between the excited organic molecule (ligand or free) and lanthanide ion.

The main thermodynamic condition for the initiation of PET is that the energy of the excited state has to be sufficient for the formation of the divalent ion Ln^{2+} and cation-radical of the organic molecule. This condition is rarely accomplished, so there are not a lot of such examples in the literature [5, 9, 45, 71, 73, 74, 86, 126, 146, 155, 169]. The possibility of this process can be estimated by calculating the change of free Gibbs energy in the reaction $\text{L}^* + \text{Ln}^{3+} \rightarrow \text{L}^\cdot + \text{Ln}^{2+}$, where L is a organic molecule, using the Weller equation [86]:

$$\Delta G(\text{PET}) = E(\text{L}^\cdot/\text{L}) - E(\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+}) - E(\text{L}^*) - e^2/\epsilon r, \quad (1.2)$$

where $E(\text{L}^\cdot/\text{L})$ is the redox potential of L^\cdot/L , $E(\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+})$ is the redox potential of $\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+}$ (Table 2.1), $E(\text{L}^*)$ is the energy of L in the excited state (S_1 or T_1), $e^2/\epsilon r$ is the Coulomb repulsion

between L^{+} and Ln^{2+} , r is the distance between them, ε is the permittivity, e is the elementary charge. Usually, in mentioned works, the estimation of the Coulomb repulsion (< 0.2 eV [86]) is neglected because of the difficulties associated with determination of distances between L^{+} and Ln^{2+} .

One of the pairs in which PET can occur is the Ln^{3+} and indole fragment, which is a part of tryptophan amino acid [5, 6, 71, 146] or is attached via the - CH_2- bridge to the ethylenediaminetetraacetic acid molecule (indole- CH_2 -EDTA) [9, 87]. In all mentioned works, the resulting PET products, namely, indole cation-radical and Ln^{2+} , were not directly observed. The PET was assumed from the quenching of indole luminescence in tryptophan and indole- CH_2 -EDTA, and the only evaluated quantitative characteristic was the relative decrease in luminescence intensity of the indole fragment.

The luminescence quenching of free tryptophan ($QY = 0.14$ in water [60]) by Eu^{3+} complexes: $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ and 1,1,1,2,2,3,3-heptafluoro-7,7-dimethyloctanedionate-4,6 europium(III) ($Eu(fod)_3$), in ethanol was investigated under normal conditions in [5]. In both cases, the adding of complexes in solution reduces the tryptophan luminescence intensity. However, in the case of $Eu(fod)_3$, according to the conclusions made by V.P. Kazakov et al. from Stern-Volmer dependencies, the photophysical processes are more complicated than described above: an electron acceptor is not the central Eu^{3+} , but the coordinated fod^- anion. The reason is that the free $fodH$ also quenches the luminescence of tryptophan, and due to the surrounding of fod^- anions, a close direct contact of Eu^{3+} with tryptophan, which is necessary for electron transfer to the metal center, is impossible.

The complexes of La^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} and Yb^{3+} with indole- CH_2 -EDTA, 1-benzyl-EDTA, 1-(paramethoxybenzyl)-EDTA and 1-(paracyanobenzyl)-EDTA were synthesized in [9] (Fig. 1.18(right)). In these complexes, the aromatic substituents are not bound to Ln^{3+} directly, but via EDTA molecule. All benzyl and indole groups had detectable fluorescence response, and authors have evaluated the luminescence quenching of these groups in Ln^{3+} complexes. The values of relative fluorescence intensity of the complexes are shown in Fig. 1.18(left). It can be seen from the graph that the luminescence quenching occurs more strongly in two Ln^{3+} complexes, namely, in Yb^{3+} and Eu^{3+} complexes, which are most capable of reduction. In addition, the luminescence of 1-(paracyanobenzyl)-EDTA is effectively quenched only in the Eu^{3+} complex, because the paracyanobenzyl fragment is less capable of being oxidized compared to other substituents.

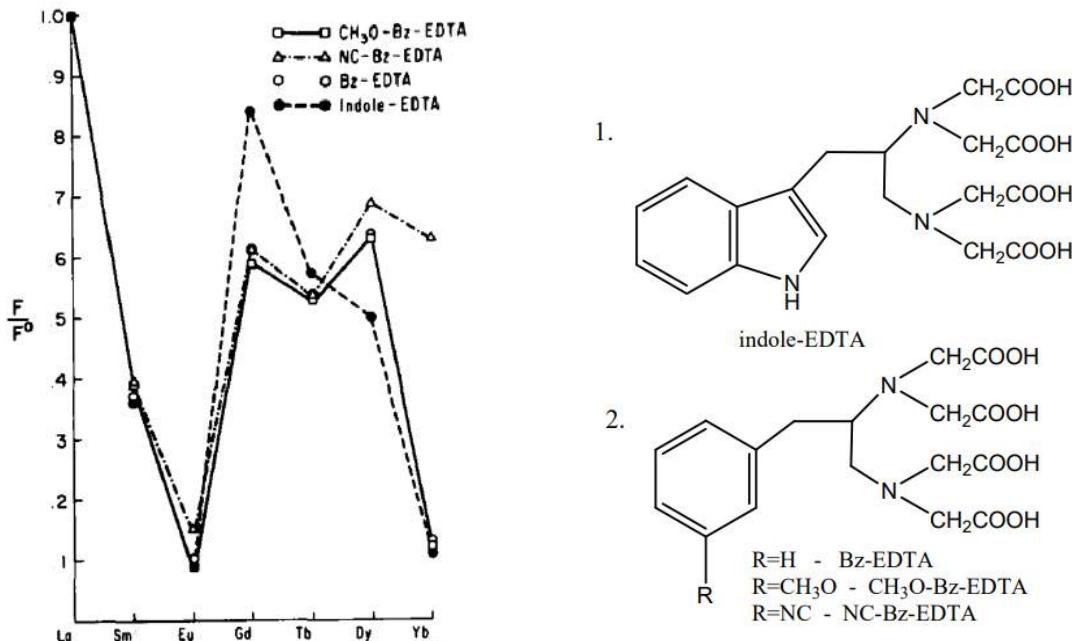


Fig. 1.18. Left: ratio of the luminescence intensities of La^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} and Yb^{3+} complexes to the luminescence intensity of La^{3+} complex [9]. Abbreviations: $\text{CH}_3\text{O}-\text{Bz-EDTA}$ is 1-(paramethoxybenzyl)-EDTA, NC-Bz-EDTA is 1-(paracyanobenzyl)-EDTA, Bz-EDTA is 1-benzyl-EDTA, and indole-EDTA is indole- CH_2 -EDTA. Right: structural formulae of the corresponding ligands.

Phosphorescence spectra were also registered for Gd^{3+} and La^{3+} complexes with indole- CH_2 -EDTA and NC-Bz-EDTA, and the phosphorescence lifetimes of indole and NC-Bz substituents were obtained: for the Gd^{3+} complexes $\tau = 3.0$ and 1.1 s, respectively, and for complexes La^{3+} $\tau = 6.2$ and 3.4 s, respectively. In the case of Eu^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} and Tb^{3+} complexes, the phosphorescence was almost completely absent. In the Eu^{3+} complexes, the phosphorescence was quenched by PET. In the Sm^{3+} , Dy^{3+} and Tb^{3+} complexes, the phosphorescence of aromatic groups was absent due to the efficient energy transfer, and, as a result, the $f-f$ luminescence was observed.

An important result of these observations concludes in taking into account the possibility of PET occurring in $\text{Eu}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -tryptophan pair when using Ln^{3+} complexes in bioimaging, since tryptophan is a component of proteins.

The complexes of Yb^{3+} , Eu^{3+} and other lanthanides with parvalbumin protein, in which the places of two Ca^{2+} were occupied by Ln^{3+} , were obtained in [71, 146]. Compared to the initial parvalbumin protein and its complexes with other Ln^{3+} , the complexes of parvalbumin with Yb^{3+} and Eu^{3+} showed reduced tryptophan fluorescence (in 0.46 and 0.26 times, respectively) due to the PET. Moreover, since the distance between the indole ring of tryptophan and Ln^{3+} in the investigated complex is 8–11 Å, it can be concluded that a long-range electron transfer process occurs in the $\text{Eu}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -tryptophan pair.

The authors also estimated the change in free Gibbs energy $\Delta G(\text{PET})$ in complexes of parvalbumin with Yb^{3+} and Eu^{3+} to be equal to -1.54 and -2.24 eV, respectively.

It is noteworthy in [71] that upon irradiation of complex of parvalbumin with Yb^{3+} with UV light ($\lambda_{\text{ex}} = 290 \text{ nm}$), a relatively intense $f-f$ luminescence of Yb^{3+} (${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$, $\lambda_{\text{em}} = 977 \text{ nm}$) was registered, but $f-f$ luminescence of the Eu^{3+} complex was absent. W.D. Horrocks Jr. et al. explained this difference by different ways of returning the Yb^{2+} -tryptophan $^{+}$ and Eu^{2+} -tryptophan $^{+}$ pairs to the ground states. The energy levels for PET participants are shown in Fig. 1.19. In Yb^{3+} -tryptophan pair, the luminescent ${}^2\text{F}_{5/2}$ term of Yb^{3+} is located below the energy level of Yb^{2+} -tryptophan $^{+}$. Therefore, the disappearance of Yb^{2+} -tryptophan $^{+}$ state can lead either to the appearance of luminescent Yb^{3+} ion or directly to the initial unexcited pair without luminescence. And in case of Eu^{3+} -tryptophan pair, the energy level of the Eu^{2+} -tryptophan $^{+}$ pair is lower than the ${}^5\text{D}_0$ term of Eu^{3+} . Therefore, the excited Eu^{3+} does not appear on the way to the ground state and, hence, there is no $f-f$ luminescence.

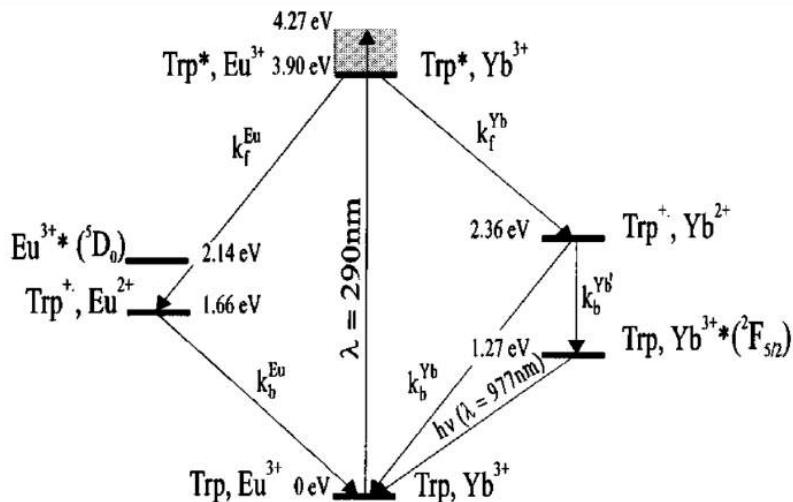


Fig. 1.19. Energy levels for participants of the reaction $\text{Trp}^* + \text{Ln}^{3+} \rightarrow \text{Trp}^+ + \text{Ln}^{2+}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}$, Yb). Abbreviations: Trp – tryptophan [71].

The sensitization of Yb^{3+} luminescence through the Yb^{2+} -tryptophan $^{+}$ state in [71] attracted the attention of staff of Laboratory of Polynuclear Organometallic Compounds under the direction of M.N. Bochkarev from Institute of Organometallic Chemistry, Russian Academy of Sciences, to obtain efficient luminescence of Yb^{3+} complexes and their electroluminescence in OLEDs [73, 126]. Since the Yb^{3+} ion emits light in the near IR region of the spectrum, where biological tissues and liquids are relatively transparent [61], its complexes can also be used in bioimaging. In the laboratory $\text{Yb}(\text{SSN})_3$ and $\text{Yb}_2(\text{OSN})_6$ complexes, were SSN is 2-(2'-mercaptophenyl)benzothiazolate, and OSN is 2-(2'-mercaptophenyl)benzoxazolate, and also $\text{Yb}_2(\text{NpOON})_6$ and $\text{Yb}_2(\text{NpSON})_6$ complexes, where NpOON is 3-(2-benzoxazol-2-yl)-2-naphtholate, and NpSON is 3-(2-benzothiazol-2-yl)-2-naphtholate, were

synthesized [73, 126]. These complexes have a relatively intense Yb^{3+} luminescence in solid state, but they do not show *f-f* luminescence in solution. However these four complexes exhibit bright electroluminescence at 978 nm.

Another pair with the possibility of PET is the Ln^{3+} -amine pair, as the amines are strong electron donors.

The PET from free diphenylamine (DPA) in the S_1 -state to Ln^{3+} in water, which resulted in fluorescence quenching of DPA, was observed in [155]. In intermediate absorption spectra of DPA in solution with added Eu^{3+} , Sm^{3+} and Dy^{3+} ions, the absorption bands of the DPA cation-radical were registered. Taking $E^\circ(\text{DPA}^+/\text{DPA}) = 0.85 \text{ eV}$ and $E(\text{DPA}^*) = 3.81 \text{ eV}$, the change of $\Delta G(\text{PET})$ for all ions Ln^{3+} could be calculated. According to the calculations the Eu^{3+} , Yb^{3+} , Sm^{3+} , Nd^{3+} , Dy^{3+} , Pr^{3+} and Ho^{3+} ions, arranged here in a row from more negative values of ΔG to less, were theoretically capable to take part in the PET. The Er^{3+} , Tb^{3+} and Gd^{3+} have positive values of ΔG in the PET. In the experiments, different observations have been made. The bimolecular quenching constants obtained from Stern-Volmer dependencies for various Ln^{3+} decreased in the row: Eu^{3+} , Yb^{3+} , Gd^{3+} , Pr^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} and Nd^{3+} , and their values are equal to 15.9, 13.9, 10.6, 8.7, 7.8, 6.5, 5.7, 4.4, 3.0 and $2.9 \times 10^{-9} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, respectively. The authors have not given a clear explanation for this discrepancy, although in the case of Gd^{3+} the luminescence quenching could be explained with help of the “heavy atom” effect. It should be noted that almost no energy transfer from DPA (in S_1 -state) to Ln^{3+} was observed in these experiments.

It is important that DPA forms complexes with Ln^{3+} with low equilibrium constants in the range of $0.8\text{--}2.8 \text{ M}^{-1}$. These values were estimated from the change of absorption spectra of DPA with increasing concentration of Ln^{3+} in solution. This complexation was neglected in the analysis of experimental results because of its insignificant contribution.

A similar electron transfer reaction from triphenylamine (NPh_3) to excited $\text{Eu}(\text{Phen})_3^{3+}$ in CH_3CN , due to the decrease in QY of *f-f* luminescence, was observed in [169]. Also, using the intermediate absorption spectroscopy, the appearance and subsequent disappearance of absorption bands of triphenylamine cation-radical NPh_3^+ in the spectra were observed.

1.3.4. Lanthanide terephthalates metal-organic framework structures

Syntheses and luminescence of lanthanide terephthalates metal-organic framework structures (MOF) of various Ln^{3+} ions (Eu^{3+} , Sm^{3+} , Nd^{3+} and Pr^{3+}) are described in [51].

Terephthalates are often used as the linkers in luminescent MOF containing Ln^{3+} as they absorb intensively near UV light and sensitize effectively the luminescence of Ln^{3+} [13, 49, 154].

Syntheses of *heterometallic* lanthanide terephthalates metal-organic framework structures with various Ln^{3+} ions take attention of chemists due to the opportunity to vary luminescence intensity and color by varying the percentage content of each Ln^{3+} ions. The first *heterometallic* MOF with the formula $\text{Gd}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{bdc}_3 \cdot 3\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$, where DMF is N,N-dimethylformamide, and bdc is terephthalate (1,4-benzenedicarboxylate), was synthesized in [111]. The addition of the second Gd^{3+} ion, which is highly paramagnetic, in MOF could increase the efficiency of intercombination conversion ($\text{S}_1 \rightarrow \text{T}_1$ conversion) in terephthalate anion (“heavy atom” effect), that can result, according to the authors in [111], in more efficient “antenna effect”.

Heterometallic MOF with three different Ln^{3+} ions: Gd^{3+} , Eu^{3+} and Tb^{3+} ($(\text{Gd}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Tb}_y)_2\text{bdc}_3$, where $x + y \leq 1$), according to the powder XRF data, have complex composition: MOF with concentration of Eu^{3+} ions less than 7 at. % consists of single crystalline phase (**1**), and MOF with concentration of Eu^{3+} ions 9 at. % consists of single two crystalline phases (**1**) and (**2**) [112]. The phase (**1**) is isostructural to the phase $[\text{Eu}_2\text{bdc}_3 \cdot 2\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{DMF}$, which was described previously by the authors in [111] and R. Decadt et al. in [51]. The crystalline phase (**2**) is isostructural to the phase $\text{Eu}_2\text{bdc}_3 \cdot 2\text{ДМФА} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

The presence of two crystalline phases, in addition to XRF data, can be judged from the luminescence spectra. As mentioned above, the luminescence spectrum of Eu^{3+} ion has narrow bands corresponding to the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0-4$) transitions. The fine structure of these bands depends on the symmetry of the coordination environment of the ion. A detailed scheme for the splitting of each band depending on the symmetry of the environment is compiled by A. Sengupta et al. [141]. The $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ transition is parity forbidden, but the prohibition is partially canceled when Eu^{3+} is placed in a low symmetry coordination environment without an inversion center, for example: C_n , C_{nv} , and C_s [104]. According to the luminescence spectra and the scheme of A. Sengupta et al., the Eu^{3+} environment of 8 atoms forms a distorted square antiprism geometry with C_{4v} or C_4 symmetry in phase (**1**), and the Eu^{3+} environment of 9 atoms has the distorted monocapped square antiprism geometry with C_{2v} symmetry or lower in phase (**2**).

Metal-organic framework structures $(\text{Gd}_{0.5}\text{Ln}_{0.5})_2\text{bdc}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, where $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$ and Sm , can be synthesized in the solid-phase mechanochemical reaction of $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ with terephthalic acid [13]. The Eu^{3+} and Tb^{3+} ions in these MOF emit with the luminescence lifetime equal to 0.28 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$) and 0.81 ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$) ms, respectively. It indicates the presence of only one crystalline phase. Sm^{3+} emits with two luminescence lifetime equal to 0.006 and 0.062 (small contribution) ms ($^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$).

Thus, we can conclude that heterometallic lanthanide terephthalates metal-organic framework structures with various Ln^{3+} ions could consist of one or two crystalline phases with different number of solvent molecules (for example, H_2O and/or DMF) coordinated to the central Ln^{3+} ion. In addition to XRF, the presence of one or more phases can be established by analyzing both the fine structure of narrow $f-f$ bands of Eu^{3+} with help of luminescence spectroscopy and, also, the $f-f$ decay luminescence kinetics.

Conclusions

All photophysical processes inside lanthanide complexes can be divided into two groups: the processes associated with the ligand, which are shown in Yablonsky diagram, and the processes associated with the lanthanide ion. The first group includes processes which are characteristic of almost all organic molecules: radiative and nonradiative disappearance of excited singlet and triplet states. The second group can include the transfer of electronic excitation energy from the excited ligand to lanthanide ion with its subsequent luminescence. The luminescence of the lanthanide ion can be quenched due to the energy transfer to vibrational levels of the molecules, especially to OH bond of the water molecule, and also due to the energy transfer (usually back) to the organic ligand.

Molecules of organic compounds can exhibit specific properties in solution and in solid state. The derivatives of 1,8-naphthalimide, due to $\pi-\pi$ interaction of two aromatic systems, aggregate in highly polar or non-polar solvents, and derivatives of 1,10-phenanthroline form the protonated forms at low pH. The ability of two 1,8-naphthalimides to take part in $\pi-\pi$ interaction has a practical application in synthesis of various metal-organic framework structures in which two 1,8-naphthalimide fragments are structure-forming.

The Ln^{3+} ions, namely: Eu^{3+} , Yb^{3+} and Sm^{3+} , can be reduced to Ln^{2+} in the photoinduced electron transfer process from surrounding molecules (ligand or free organic molecule) due to either their own excitation energy or the energy of excited molecule. The possibility of such electron transfer strongly depends on the properties of molecules, for example: the molecules with indole fragment or aromatic amines (diphenylamine or triphenylamine) are more capable of acting as electron donors. As a rule, the resulting Ln^{2+} -cation-radical pair lives for a short time, since Ln^{2+} is a very strong reducing agent that results in the fast back electron transfer. Experimentally, electron transfer can be observed as the quenching of both $f-f$ luminescence of the complex or fluorescence of the organic molecules. In addition, in some cases, the formation

of the cation-radical can be detected using the transient spectroscopy method, provided that it has strong absorption and is located far from Ln^{2+} ions to avoid fast back electron transfer.

2.1. Experimental technique и materials

The intermediate absorption spectra and decay kinetics of intermediate particles were obtained using laser pulsed flash photolysis. The pulses of the third and fourth harmonics (355 and 266 nm, respectively) of a neodymium laser (YAG:Nd³⁺) with a duration of 6–7 ns and an energy of 4–30 mJ were used as a source of exciting radiation. Laser radiation was focused onto a hole 2 mm in diameter (area 0.03 cm²), through which probing light from a xenon lamp was passed. A current pulse (about 150 A) with a duration of about 1 ms is superimposed on this lamp, burning in the standby arc mode, for the duration of the experiment, which increases the intensity of the probing light by two orders of magnitude. The probing light after the laser pulse passes through the monochromator and is converted into an electrical form by means of an PMT-84, the signal from which is fed to a broadband amplifier. Then, using the ADC, the signal of the probing light is subtracted from the signal of intermediate absorption, and then it enters the computer. The sensitivity of the setup in terms of optical density is 5×10^{-4} , the spectral range is 280–800 nm, and the time resolution is 50 ns.

The energy of the laser pulse was measured using a Gentec-EO system (Canada) (a SOLO-2 monitor and a pyroelectric measuring head QE25SP-H-MB).

The absorption spectra of the compounds were recorded using a Hewlett Packard HP 8354 spectrophotometer in quartz cuvettes.

Luminescence excitation and emission spectra were recorded with Edinburg Instruments FLS920 fluorimeter with high sensitivity and high spectral resolution up to 0.05 nm. The excitation light source in this fluorimeter is a 450 W CW xenon arc lamp. It makes it possible to excite the luminescence of samples under the irradiation of light with wavelengths in the range of 230–1000 nm. To obtain luminescence kinetics at room temperature, laser diodes (EPLDs) were used at wavelengths of 280 and 320 nm with a pulse duration of 0.6 ns. To register the emitted radiation, the fluorimeter is equipped with a PMT photon counter.

Thermogravimetric analysis was carried out using a TG 209 F1 Libra vacuum-tight micro-thermal balance (Netzsch, Germany). Luminescence spectra of heterometallic europium–lutetium terephthalates metal–organic framework structures based on mixed complexes were recorded using a Fluorolog-3 fluorimeter (Horiba Jobin Yvon, Japan). Luminescence decay kinetics were also obtained using a Fluorolog-3 fluorimeter, equipped with a pulsed xenon lamp with a pulse duration of 3 μs.

The absolute values of the luminescence quantum yields for metal-organic framework structures were obtained using the Fluorolog-3 Quanta-phi attachment. To obtain relative quantum yields of other chemical compounds in solution and in the solid state, anthracene was used as a standard, the quantum yield of which is 0.28 in acetonitrile and 0.94 in solid state [50, 161]. To obtain luminescence quantum yields in aqueous solutions, the measured values were

$$\frac{n_{H_2O}^2}{n_{CH_3CN}^2} = 1.079$$

multiplied by the correction factor $n_{H_2O}^2 / n_{CH_3CN}^2$, related with different refractive indices of water n_{H_2O} and acetonitrile n_{CH_3CN} .

2.2. Software

The ANALISYS software of the flash photolysis setup allows the obtained kinetic data to be approximated by curves of the first and second orders, as well as by the sum of two exponentials. To increase the signal-to-noise ratio, the digital accumulation of kinetics is provided. The number of accumulated kinetics can be arbitrary. Usually the curve is the result of 5 to 20 accumulations. The resulting data were rewritten in ASCII format, which made it possible to import and process them in various programs. The ORIGIN 7.5 program was used to represent the obtained data in graphical form.

To fit the kinetic curves of changes in optical density, “SPARK” software (Software for Photochemical kinetic Analysis using Runge-Kutta method with global optimization) developed by Ph.D. A.V. Kolomeets. The program allows to solve a system of differential equations corresponding to a given scheme of photochemical transformations with an unlimited number of kinetic curves, as well as to automatically adjust dozens of input parameters (reaction rate constants, absorption coefficients, and initial concentrations of intermediates) [7].

The luminescence kinetics were processed using the FAST software developed by Edinburg Instruments. This program makes it possible to process the kinetics of luminescence disappearance within the framework of a model of several (up to 4) first-order exponential curves.

2.3. Preparation of solutions and registration of spectra

N-{2-[4,7,10-tris(carboxymethyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecan-1-yl]ethyl}-1,8-naphthalimide $C_{28}H_{35}N_5O_8 \cdot 1.5CF_3CO_2H \cdot 0.5H_2O$ (NP), $C_{28}H_{32}N_5O_8Eu \cdot 1.25CF_3CO_2H \cdot 2.75H_2O$ (NP-Eu) and $C_{28}H_{32}N_5O_8Gd \cdot 2CF_3CO_2H \cdot 5.5H_2O$ (NP-Gd) complexes were synthesized and purified at the Department of Chemistry at University of Sheffield under the guidance of Professor M.D. Ward.

Complexes $LnPhen(i-Bu_2PS_2)_3$, $LnPhen(C_4H_8NCS_2)_3$, where $Ln = Eu, Gd$, and $Ln(PhenM)_2(NO_3)_3$, where $Ln = Eu, Tb, Gd$, tetrakis-complexes $Et_4N[Gd(i-Bu_2PS_2)_4]$ и $NH_4[Gd(C_4H_8NCS_2)_4]$ were synthesized by Yu.A. Bryleva in the Laboratory of Coordination Compounds of Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences under the guidance of Prof., Dr.Chem.Sc. S.V. Larionov and Ph.D. T.E. Kokina.

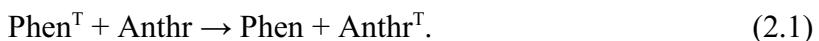
Heterometallic europium–lutetium terephthalates metal-organic framework structures (MOFs) $(Eu_xLu_{1-x})_2bdc_3 \cdot nH_2O$ were synthesized and characterized by V.G. Nosov under the guidance of Associate Professor at the Department of Laser Chemistry and Laser Materials Science at Institute of Chemistry of St. Petersburg State University, Dr.Chem.Sc. A.S. Mereshchenko.

Distilled water and pure grade 0 acetonitrile were used as solvents for all compounds. If necessary, the solutions were purged with argon for 15–20 minutes to remove oxygen.

Since we had special cuvettes with a wide thickness from 1 cm to 10 μm , this allowed us to register the absorption and luminescence spectra in a wide concentration range from 10^{-5} to 10^{-2} M. That helped to observe the formation of aggregates (dimers) of NP and complexes NP-Eu and NP-Gd at high concentrations and to evaluate the aggregation constants.

2.4. Calculation of the quantum yield and extinction coefficients of 1,10-phenanthroline in triplet state

The quantum yield and extinction coefficients of 1,10-phenanthroline in triplet state were obtained with the procedure given in [138, 139]. In this work anthracene is used as an actinometer. Energy from 1,10-phenanthroline in the T_1 -state is transferred to anthracene, according to the equation:



Anthracene is a good energy acceptor in this reaction, since the energy of anthracene in the T_1 -state is lower than one of Phen in the T_1 -state: 1.82 [47] vs. 2.34 eV [88]. The energy

difference between Phen^T and Anthr^T facilitates only the forward energy transfer to take place, and, in other words, there is no back energy transfer from Anthr^T to Phen ($\Delta E > 5kT$ (0.128 eV)).

An important point is that both substances absorb light at the excitation wavelength $\lambda_{ex} = 266 \text{ nm}$ in the mixed solution of Phen and anthracene in CH_3CN . The extinction coefficients of Phen and anthracene at 266 nm are equal to 25870 and $300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, respectively. In the experiment, the concentrations were as follows: $C(\text{Phen}) = 1.8 \times 10^{-5} \text{ M}$ and $C(\text{Anthr}) = 1.1 \times 10^{-4} \text{ M}$. This means that 1,10-phenanthroline and anthracene in the T_1 -states (Phen^T and Anthr^T) appear in the solution upon irradiation with a laser pulse at the initial moment at $t = 0 \mu\text{s}$ (in the microsecond time range).

The T-T absorption spectrum of Phen and anthracene are shown in Fig. 2.1. Both compounds in the T_1 -state have an absorption band with a maximum at 420 nm (Fig. 2.1(a)). Anthracene has a narrower absorption band: the absorbance at 440 nm is 20 times less than at 420 nm. For 1,10-phenanthroline, on the contrary, the band is much wider: the absorbances at 420 and 440 nm are comparable in magnitude. Therefore, we recorded the kinetics of intermediate absorption (T-T absorption) at two wavelengths of probing light: at 420 and 440 nm. An example of recorded kinetics is shown in Fig. 2.1(b).

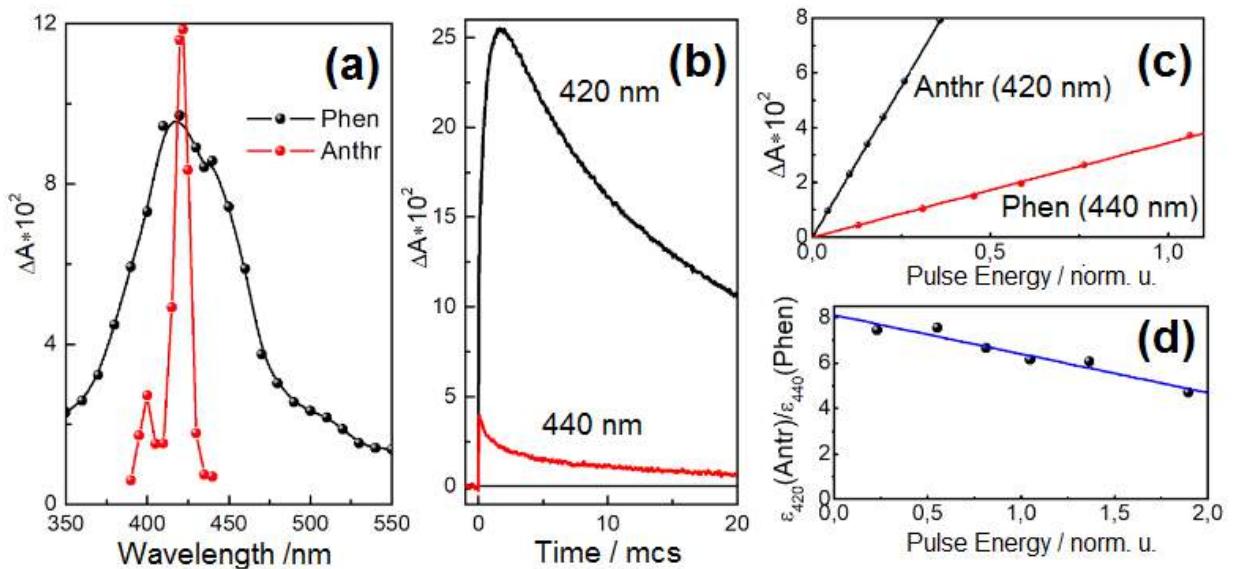


Fig. 2.1. (a) – T-T absorption spectra of 1,10-phenanthroline (Phen) and anthracene (Anthr) ($\lambda_{ex} = 266 \text{ nm}$); (b) – kinetics of T-T absorption of mixed solution. $C(\text{Phen}) = 1.8 \times 10^{-5} \text{ M}$ and $C(\text{Anthr}) = 1.1 \times 10^{-4} \text{ M}$ at 420 and 440 nm; (c) – dependencies of T-T absorption amplitudes of Phen at 440 nm and Anthr at 420 nm on laser pulse energy; (d) – dependencies of ratio of extinction coefficients of Anthr^T (420 nm) and Phen^T (440 nm) – $\frac{\varepsilon_{420}(\text{Anthr}^T)}{\varepsilon_{440}(\text{Phen}^T)}$, on laser pulse energy.

$$\frac{\varepsilon_{420}(\text{Anthr}^T)}{\varepsilon_{440}(\text{Phen}^T)}$$

As above mentioned, after irradiation, the Phen^T and Anthr^T appear at t = 0 μs in solution. In this case, the recorded T-T absorption amplitudes at 420 and 440 nm are a superposition of the absorption amplitudes of Phen^T и Anthr^T.

Assuming that the energy from Phen^T is completely transferred to anthracene during the time t = 2 μs with the formation of Anthr^T, we can obtain the ratio of the extinction coefficients of Anthr^T (420 nm) and Phen^T (440 nm). The thing required is the calculation of the separated amplitudes of intermediate absorptions for Phen^T and Anthr^T, taking into account the fractions of absorbed light. The equation for the ratio of extinction coefficients of Anthr^T and Phen^T could be expressed as:

$$\frac{\varepsilon_{420}(Anthr^T)}{\varepsilon_{440}(Phen^T)} = \frac{\Delta A_{420}^{Anthr}(t = 2 \text{ mcs}) - \Delta A_{420}^{Anthr}(t = 0, calc.)}{\Delta A_{440}^{Phen+Anthr}(t = 0) - \Delta A_{440}^{Anthr}(t = 0, calc.)} , \quad (2.2)$$

where $\Delta A_{420}^{Anthr}(t = 0, calc.)$ is the calculated T-T absorption amplitude of anthracene at 420 nm at time t = 0 μs; $\Delta A_{420}^{Anthr}(t = 2 \text{ mcs})$ is the T-T absorption amplitude of anthracene at 420 nm at time t = 2 μs; $\Delta A_{440}^{Phen+Anthr}(t = 0)$ is the initial T-T absorption amplitude of mixed solution at 440 nm (t = 0 μs), which is a superposition of the T-T absorption amplitudes of Phen and anthracene; $\Delta A_{440}^{Anthr}(t = 0, calc.)$ is the calculated T-T absorption amplitude of anthracene at 440 nm at the initial time.

To obtain the value of $\Delta A_{420}^{Anthr}(t = 0, calc.)$, we build the dependence of T-T absorbance amplitude of anthracene ($\Delta A_{420}^{Anthr}(t = 0)$) on laser pulse energy for the solution of anthracene without adding Phen (Fig. 2.1(c)). After that, knowing the tangent of angle of this dependence and the fraction of light absorbed by anthracene in the experiment, we obtain the value of $\Delta A_{420}^{Anthr}(t = 0, calc.)$.

$$\frac{\varepsilon_{420}(Anthr^T)}{\varepsilon_{440}(Phen^T)}$$

The dependence of ratio $\frac{\varepsilon_{420}(Anthr^T)}{\varepsilon_{440}(Phen^T)}$ on laser pulse energy is shown in Fig. 2.1(d). To avoid inaccuracy due to the influence of parallel T-T annihilation process, the value of $\frac{\varepsilon_{420}(Anthr^T)}{\varepsilon_{440}(Phen^T)}$ for calculating the extinction coefficient of Phen^T ($\varepsilon_{440}(Phen^T)$) should be taken on ordinate axis. In our case it is equal to 8.11±0.26.

To calculate the quantum yield of Phen^T, in addition to the already constructed dependence of the initial T-T absorption amplitude of anthracene (at 420 nm) on laser pulse energy, it is necessary to plot the same dependence for Phen^T (at 440 nm) (Fig. 2.1(c)). In this

case, the solutions should have equal values of optical density at the excitation wavelength (266 nm). The ratio of slope tangents for the obtained straight lines can be expressed by equation:

$$\frac{tg(Phen^T)}{tg(Anthr^T)} = \frac{\varepsilon(Phen^T) \cdot \varphi(Phen^T)}{\varepsilon(Anthr^T) \cdot \varphi(Anthr^T)} , \quad (2.3)$$

where $\varphi(Phen^T)$ and $\varphi(Anthr^T)$ are the QYs of Phen^T and Anthr^T, respectively; $\varepsilon(Phen^T)$ and $\varepsilon(Anthr^T)$ are the extinction coefficients of Phen^T and Anthr^T, respectively. Taking the values of $\varphi(Anthr^T)$ and $\varphi(Anthr^T)$, given in literature ($\varphi(Anthr^T) = 0.58$ in ethanol [46] and $\varepsilon(Anthr^T) =$

$\frac{\varepsilon_{420}(Anthr^T)}{\varepsilon_{440}(Phen^T)}$ 45500 M⁻¹cm⁻¹ [39]) and the ratio $\varepsilon_{440}(Phen^T)$, we could obtain $\varepsilon(Phen^T)$ at 440 and 420 nm: $\varepsilon_{440}(Phen^T) = 5600 \pm 200$ M⁻¹cm⁻¹ and $\varepsilon_{420}(Phen^T) = 5860 \pm 210$ M⁻¹cm⁻¹, respectively.

2.5. Calculation of the aggregation constant

NP and NP-Eu and NP-Gd complexes at high concentrations were suggested to form aggregates (dimers) in solution. It is possible to write down the equilibrium for such an aggregation: M + M = D, and to express the association formation constant by equation:

$$K = \frac{[D]}{[M]^2} , \quad (2.4)$$

Denoting by C₀ the initial concentration of the compound before aggregation, we can write the material balance equation: C₀ = [M] + 2[D]. Expressing [D] from here and substituting into the equation for K, then we obtain the quadratic equation 2K[M]² + [M] - C₀ = 0. Having solved it, we obtain the expressions for the concentrations of free and aggregated molecules [M] and [D]:

$$[M] = \frac{-1 + \sqrt{1 + 8KC_0}}{4K} , \quad (2.5)$$

$$[D] = \frac{C_0}{2} + \frac{1 - \sqrt{1 + 8KC_0}}{8K} . \quad (2.6)$$

The ratio of these concentrations can be expressed as:

$$\frac{[D]}{[M]} = 0.5 \left(\frac{4KC_0}{\sqrt{1 + 8KC_0} - 1} - 1 \right) . \quad (2.7)$$

To determine the aggregation constant, we used the luminescence spectra of solutions with different concentrations of the compound. So as bands of the monomer (maximum ≈ 395 nm) and associate (maximum ≈ 500 nm) in the luminescence spectra are well separated, the luminescence intensities at 395 and 500 nm ($I(395)$ and $I(500)$, respectively) can be expressed through the concentrations $[M]$ and $[D]$ as follows:

$$I(395) = \varphi_{395} I_M = \varphi_{395} I_0 (1 - e^{-2.3A_M}) = 2.3\varphi_{395} I_0 A_M = 2.3\varphi_{395} I_0 \varepsilon_M l [M] = k_1 [M], \quad (2.8)$$

$$I(500) = \varphi_{500} I_D = \varphi_{500} I_0 (1 - e^{-2.3A_D}) = 2.3\varphi_{500} I_0 A_D = 2.3\varphi_{500} I_0 \varepsilon_D l [D] = k_2 [D], \quad (2.9)$$

where I_M and I_D are the light intensities absorbed by the monomer and aggregate, respectively, φ_{395} and φ_{500} are the effective luminescence quantum yields at 395 and 500 nm, respectively, I_0 is the intensity of light incident on the cuvette, A and ε are the optical density and extinction coefficient for the monomer or aggregate, l is the cell length. It is worth mentioning that the final expressions are valid for $I(395)$ and $I(500)$ only at low optical densities A_M and A_D (< 0.2).

The final dependence of the ratio $\frac{I(500)}{I(395)}$ on initial concentration C_0 of compound before the aggregation can be expressed as:

$$\frac{I(500)}{I(395)} = \frac{I(D)}{I(M)} = \varphi \left(\frac{4KC_0}{\sqrt{1+8KC_0}-1} - 1 \right), \quad (2.10)$$

where φ is some constant.

Further, in data analysis software ORIGIN 7.5, a script is specified with two unknown parameters φ and K , after which the program itself selects the parameters that optimally describe

the experimental dependence $\frac{I(500)}{I(395)}$ on C_0 .

3.1. Photoprocesses in NP, NP-Eu and NP-Gd

As already mentioned in the chapter “Literature review”, the europium complexes exhibit bright *f-f* luminescence. The extinction coefficients of lanthanide ions are very low ($\varepsilon < 3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), and organic ligands in their complexes usually act as *f-f* luminescence sensitizers.

It is also seen from the literature review that the 1,8-naphthalimide fragment in various compounds, as a rule, demonstrates short-lived luminescence in the blue region of spectrum from the ${}^1\pi\pi^*$ state. Aggregation of 1,8-naphthalimide derivatives can lead to the formation of excimers with luminescence bands lying in the longer wavelength region of spectrum compared to the luminescence bands of free molecules.

The QY of intercombination conversion ($S_1 \rightarrow T_1$) of 1,8-naphthalimide is close to 1 (0.95) [41, 139]. 1,8-naphthalimide in the T_1 -state is a good sensitizer for luminescence of Eu^{3+} : 1) the energy of the T_1 -level is equal to 18500 cm^{-1} , the lower term of $\text{Eu}^{3+} \text{ } {}^5\text{D}_0$ has the energy 17500 cm^{-1} ($\Delta E < 2500\text{--}3500 \text{ cm}^{-1}$); 2) the phosphorescence spectrum of 1,8-naphthalimide overlaps well with the luminescence spectrum of Eu^{3+} [107].

The structural formulae of investigated compounds: 1,8-naphthalimide ligand/macrocycle (N-{2-[4,7,10-Tris(carboxymethyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecan-1-yl]ethyl}-1,8 -naphthalimide) (NP) and its complexes with Eu^{3+} and Gd^{3+} , are given in Fig. 3.1. The macrocycle (1,4,7,10-tetraazacyclododecane-1,4,7-triacetic acid (DO3A)) binds with lanthanide ions with very high stability constant ($K \geq 10^{20} \text{ M}^{-1}$) [128]. The synthesized substances NP, NP-Eu and NP-Gd have chemical formulae $\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{N}_5\text{O}_8 \cdot 1.5\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_5\text{O}_8\text{Eu} \cdot 1.25\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H} \cdot 2.75\text{H}_2\text{O}$ and $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_5\text{O}_8\text{Gd} \cdot 2\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H} \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$, respectively [142]. Acidification of solutions with trifluoroacetic acid ($\text{pK}_a = 0.23$) does not change the absorption and luminescence spectra and luminescence kinetics of these compounds. The only influence of trifluoroacetic acid may be related with DO3A macrocycle, because the macrocycle participates in acid-base equilibrium, as described in [33].

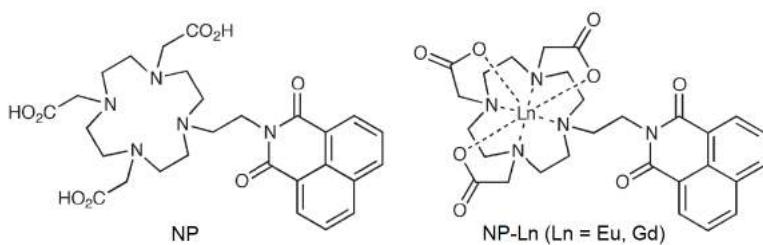


Fig. 3.1. Structural formulae of NP, NP-Eu and NP-Gd complexes.

The results of this chapter are published in [124].

3.1.1. Absorption and luminescence spectra of NP, NP-Eu and NP-Gd

The absorption spectra of the compounds at concentrations $C < 10^{-4}$ M are similar to the spectrum of 1,8-naphthalimide, which has four bands with maxima and extinction coefficients (in brackets) – 214 (19100 $M^{-1}cm^{-1}$), 234 (49700 $M^{-1}cm^{-1}$), 332 (12500 $M^{-1}cm^{-1}$) and 344 (11700 $M^{-1}cm^{-1}$) nm [50].

A concentration increase of the compounds leads to small but noticeable changes in absorption spectra (Fig. 3.2). High concentrations of compounds were achieved using micrometer cuvettes. It is shown below that these changes in the spectra with increasing concentration are caused by the aggregation of compounds due to $\pi-\pi$ interaction of two fragments of 1,8-naphthalimide from different molecules.

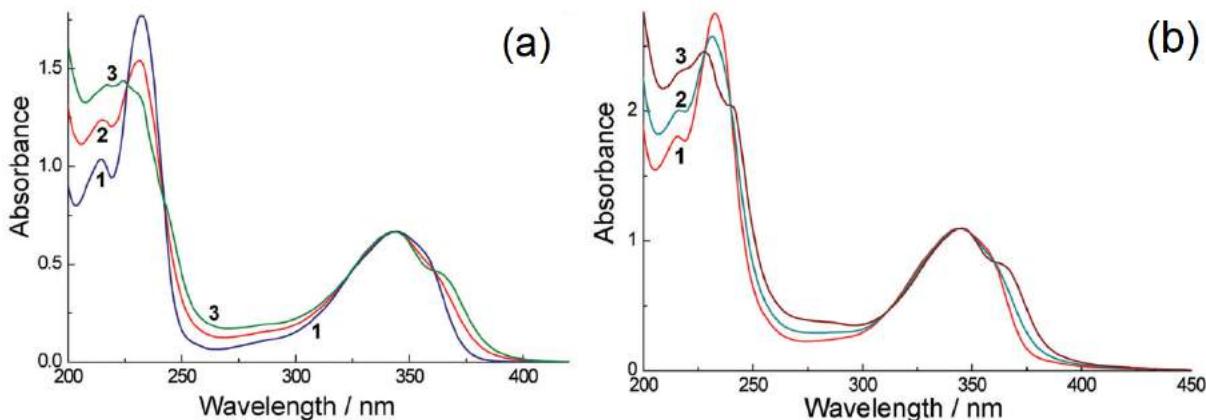


Fig. 3.2. Absorption spectra of NP (a) and NP-Eu (b) in H_2O . 1 – in cuvette $l = 1$ cm, 2 – in micrometer cuvette, 3 – calculated spectrum of the dimer. NP: 1 – $C = 9.4 \times 10^{-5}$ M, 2 – $C = 1.8 \times 10^{-2}$ M ($l = 54 \mu m$); NP-Eu: 1 – $C = 5.7 \times 10^{-5}$ M, 2 – $C = 2.3 \times 10^{-2}$ M ($l = 25 \mu m$).

The luminescence spectra of NP and NP-Eu in solutions at different concentrations from 5.7×10^{-5} to 2.3×10^{-2} are shown in Fig. 3.3. It can be seen from them that an increase in concentration leads to the appearance of a new broad band with a maximum at 500–504 nm. At

the same time, the intensity of the initial band of 1,8-naphthalimide fragment (maximum at 393–395 nm) decreases.

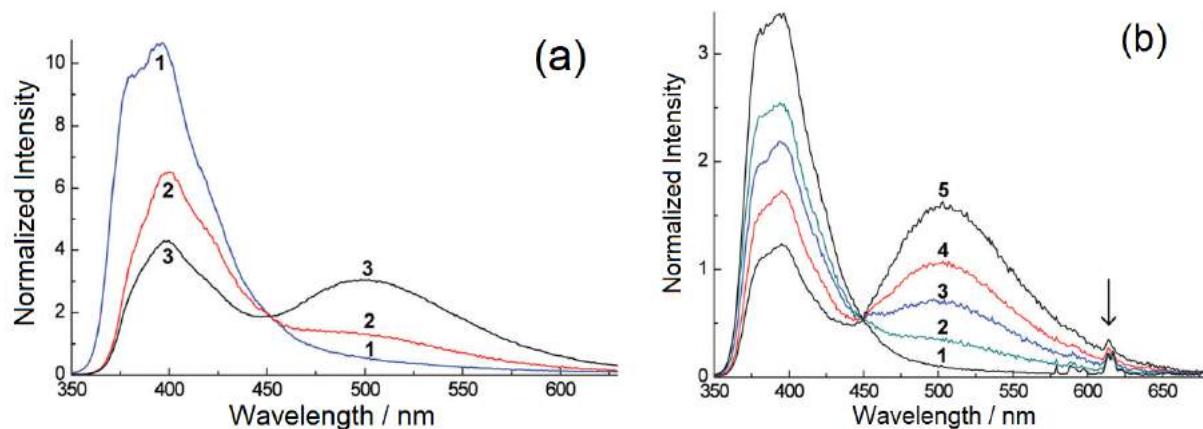


Fig. 3.3. Luminescence spectra of NP (a) and NP-Eu (b) in water ($\lambda_{ex} = 320$ nm). C(O_2) in solution is normal. NP: **1–3** – C = 9.4×10^{-5} , 2.1×10^{-3} , 1.8×10^{-2} M; cuvette lengths: **1** – l = 1 cm, **2** – l = 0.1 cm, **3** – l = 54 μ m. NP-Eu: **1–5** – C = 5.7×10^{-5} , 1.1×10^{-3} , 3.45×10^{-3} , 9.23×10^{-3} and 2.3×10^{-2} M; cuvette lengths: **1** – l = 1 cm, **2–4** – l = 54 μ m, **5** – l = 25 μ m.

The luminescence QYs of NP, NP-Eu and NP-Gd are equal to 7.0, 12.5 and 12.4 % (without O_2). The QY of *f-f* luminescence of Eu^{3+} is 7 % of the total QY of NP-Eu.

The fitting of the luminescence kinetics of the compounds in solutions with low and high concentrations is carried out with triple exponential function (Fig. 3.4). The fitting parameters are shown in Table 3.1. The luminescence decay times at the maxima at 393–395 nm ($C_{\text{solution}} \approx 10^{-5}$ M) and 500–504 nm ($C_{\text{solution}} \approx 10^{-2}$ M) differ significantly. The luminescence decay times at 500 nm are longer than the ones at 395 nm: the main times differ by more than 10 times (1.3 vs. 15–17 ns).

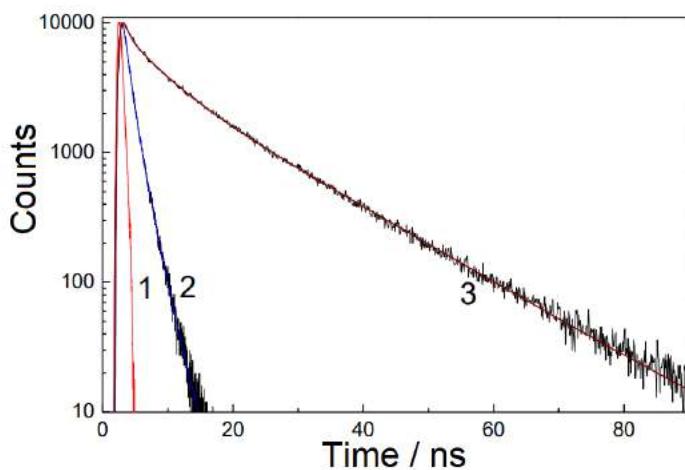


Fig. 3.4. Luminescence decay kinetics of NP in water ($\lambda_{ex} = 320$ nm). **1** – instrument response function; **2** – kinetics $\lambda_{em} = 395$ nm; **3** – kinetics $\lambda_{em} = 500$ nm. **2** – C = 9.4×10^{-5} M, l = 1 cm; **3** – C = 1.75×10^{-2} M, l = 54 μ m. Fitting parameters of the kinetics by triple exponential function are given in Table 3.1.

Table 3.1. The fitting parameters of luminescence kinetics of NP, NP-Eu and NP-Gd in water by triple exponential function.

| Compound | Cuvette length | λ / nm | τ_1 / ns | $A_1\tau_1 / \%$ | τ_2 / ns | $A_2\tau_2 / \%$ | τ_3 / ns | $A_3\tau_3 / \%$ |
|---------------------------------|------------------|-----------------------|----------------------|------------------|----------------------|------------------|----------------------|------------------|
| [NP] | | | | | | | | |
| $9.4 \times 10^{-5} \text{ M}$ | 1 cm | 395 | 0.41 | 28.6 | 1.26 | 50.0 | 2.23 | 21.4 |
| $1.75 \times 10^{-2} \text{ M}$ | 54 μm | 500 | 0.52 | 4.9 | 5.04 | 23.5 | 15.01 | 71.6 |
| [NP-Eu] | | | | | | | | |
| $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ | 1 cm | 395 | 0.28 | 28.3 | 1.34 | 55.5 | 2.27 | 16.2 |
| $2.2 \times 10^{-2} \text{ M}$ | 54 μm | 395 | 0.47 | 31.1 | 1.34 | 68.3 | 4.74 | 0.6 |
| $2.2 \times 10^{-2} \text{ M}$ | 54 μm | 505 | 0.41 | 0.9 | 6.54 | 21.7 | 16.53 | 77.4 |
| [NP-Gd] | | | | | | | | |
| $1.1 \times 10^{-4} \text{ M}$ | 1 cm | 393 | 0.34 | 28.5 | 1.28 | 38.0 | 2.24 | 33.5 |
| $7.9 \times 10^{-3} \text{ M}$ | 54 μm | 393 | 0.45 | 18.6 | 1.57 | 72.7 | 2.58 | 8.7 |
| $7.9 \times 10^{-3} \text{ M}$ | 54 μm | 504 | 0.35 | 1.5 | 5.91 | 19.1 | 17.2 | 79.5 |

The luminescence kinetics at 500–504 nm do not have a rising front (Fig. 3.4). From this, a conclusion could be made about the aggregation of compounds in solution: the aggregated molecules (dimers) emit light at 500–504 nm. As shown in the chapter “Literature review”, the 1,8-naphthalimide derivatives can form aggregated molecules in highly polar (for example, in acetonitrile and water [44, 110]) or highly non-polar (in hexane [44]) solvents.

Based on the data on structure of MOFs containing 1,8-naphthalimide fragments, one can assume the location of two aromatic planes relative to each other is head-to-tail (antiparallel), and the distortion from this position is also possible [131, 132]. This distortion may be a reason for several luminescence decay times in the results of fitting the luminescence kinetics at 500–504 nm.

Assuming dimeric aggregation, it is possible to estimate the aggregation constant from the dependence of the ratio of luminescence intensities at about 500–504 and 393–395 nm ($I(D)/I(M)$) on initial concentration of compound. The intensity ratio can be expressed by the equation:

$$\frac{I(500)}{I(395)} = \frac{I(D)}{I(M)} = \varphi \left(\frac{4KC_0}{\sqrt{1+8KC_0}} - 1 \right) , \quad (3.1)$$

where φ is the constant (see “Experimental part”), K is the aggregation constant, and C_0 is the initial concentration of compound.

In Fig. 3.5 a plot of ratio $I(D)/I(M)$ versus initial concentration C_0 is presented: the dots in graphs are the experimental data, and the curves are the fits according to equation 3.1 in ORIGIN 7.5. The obtained parameters are equal to $K = 48 \pm 18 \text{ M}^{-1}$ and $\varphi = 1.25 \pm 0.32$ for NP, $K = 62 \pm 11 \text{ M}^{-1}$ and $\varphi = 1.03 \pm 0.12$ for NP-Eu, and $K = 65 \pm 13 \text{ M}^{-1}$ and $\varphi = 1.02 \pm 0.12$ for NP-Gd. The K values were used to calculate the absorption spectra of dimer NP and NP-Eu in Fig. 3.2.

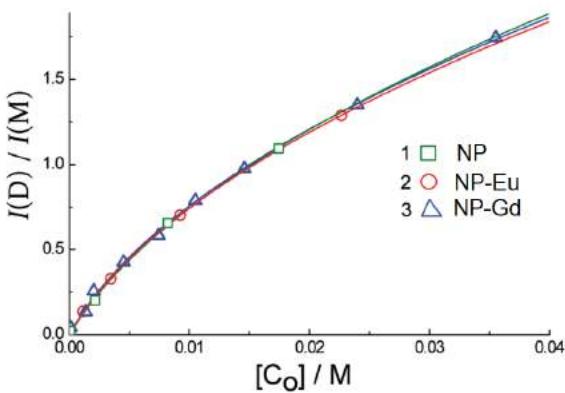


Fig. 3.5. Dependence of ratio of luminescence intensities of aggregated and free molecules on initial concentration of compounds in water. **1** – NP, **2** – NP-Eu, **3** – NP-Gd. The solid curves were obtained in ORIGIN 7.5 program by fitting according to equation 3.1.

In Fig. 3.6 luminescence excitation spectra $\lambda_{em} = 400$ and 505 nm are shown. The band in the range of 275 – 425 nm in the excitation spectrum at $\lambda_{em} = 505$ nm is wider than the band in the excitation spectrum at $\lambda_{em} = 400$ nm. The calculated absorption spectrum of dimer NP and experimental absorption spectrum of monomer NP have the same difference.

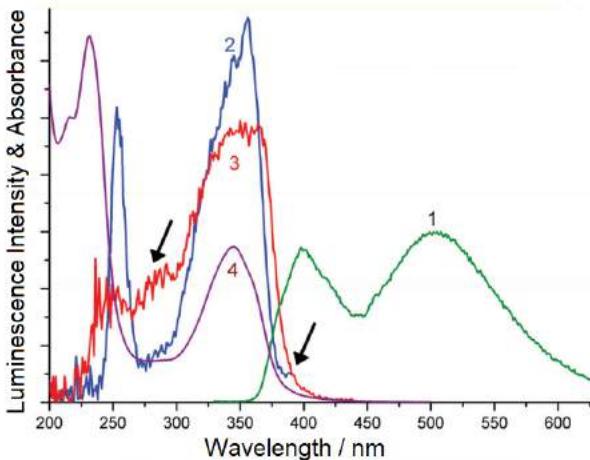


Fig. 3.6. Spectra of NP in water: **1** – luminescence emission spectrum ($\lambda_{ex} = 320$ nm); **2** – luminescence excitation spectrum $\lambda_{em} = 400$ nm; **3** – luminescence excitation spectrum $\lambda_{em} = 505$ nm; and **4** – absorption spectrum. $C = 1.7 \times 10^{-2}$ M, $l = 54$ μm .

3.1.2. Spectra and kinetics of triplet-triplet absorption and kinetics of *f-f* luminescence

The standard scheme for excited organic molecules in the T_1 -state can be described by three processes:

- 1) triplet-singlet intercombination conversion to the initial unexcited state: $T_1 \rightarrow S_0$;
- 2) triplet-triplet annihilation: $T_1 + T_1 \rightarrow S_0 + S_1$;

3) a molecule in the S_1 -state which appeared after triplet-triplet annihilation can again pass into the T_1 -state in reaction $S_1 \rightarrow T_1$.

The T-T absorption spectrum of NP is shown in Fig.3.7(a). For all NP, NP-Eu and NP-Gd compounds the shape of T-T absorption spectra is the same and corresponds to the spectrum of 1,8-naphthalimide [29, 41, 137, 144]. Negative optical density (bleaching) in the range of 300–400 nm appears due to the difference of the extinction coefficients of 1,8-naphthalimide in the ground state and in the T_1 -state.

Using the extinction coefficient of T-T absorption at 470 nm $\varepsilon = 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ [137], the QY of NP, NP-Eu and NP-Gd in the T_1 -state in water could be calculated to be equal to 6.3, 6.7 and 8.5%, respectively.

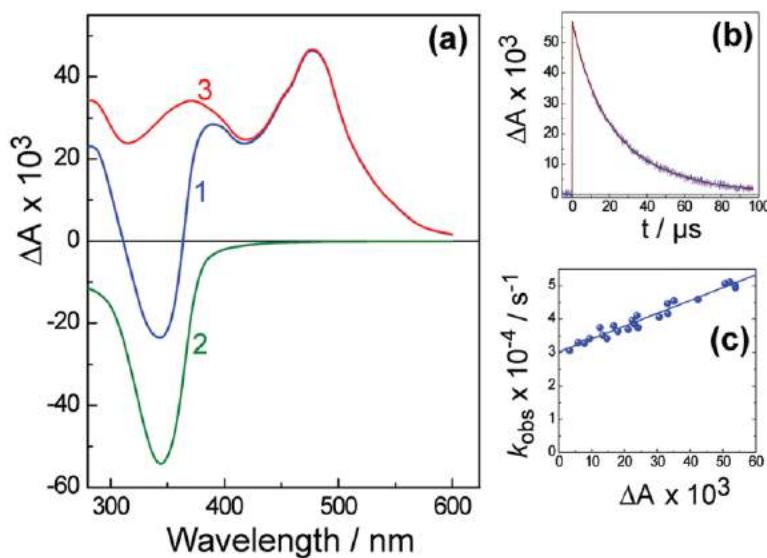


Fig. 3.7. (a) – spectra of NP in water: 1 – experimental T-T absorption spectrum; 2 – inverted absorption spectrum; 3 – calculated T-T absorption spectrum; (b) – T-T absorption decay kinetics of NP in H_2O at 470 nm; (c) – plot of dependence of T-T absorption decay rate constant (k_{obs}) on initial amplitude of T-T absorption (ΔA). $\lambda_{\text{ex}} = 355 \text{ nm}$, $l = 1 \text{ cm}$.

The dependence of observed T-T absorption decay rate constant (k_{obs}) on initial amplitude of T-T absorption (ΔA) is shown in Fig. 3.7(c). The observed rate constant k_{obs} can be expressed by equation:

$$k_{\text{obs}} = k_1 + 2k_2 \times \Delta C = k_1 + \frac{2k_2}{\varepsilon l} \times \Delta A \quad , \quad (3.2)$$

where k_1 is the value of rate constant of process (1), which is determined by the cutoff along the ordinate axis; k_2 is the bimolecular rate constant of T-T annihilation (process (2)). The value of k_2 is included in the value for the tangent of slope angle together with extinction coefficient of 1,8-naphthalimide in the T_1 -state $\varepsilon = 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ [139] and cuvette length $l = 1 \text{ cm}$. The k_1 are

equal to $(3.0 \pm 0.1) \times 10^4$, $(5.7 \pm 0.2) \times 10^4$ and $(4.7 \pm 0.1) \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ for NP, NP-Eu and NP-Gd, respectively. The k_2 is equal to $(2.2 \pm 0.3) \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ for NP-Eu.

The difference of k_1 for NP-Eu and NP-Gd is caused by the energy transfer to Eu^{3+} ion, in which the T_1 -state additionally disappears in NP-Eu. We can get the value of energy transfer constant $k_{\text{ET}} = k_1^{\text{NP-Eu}} - k_1^{\text{NP-Gd}}$, which is equal to $1 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$.

The T-T absorption decay kinetics and luminescence kinetics of Eu^{3+} ions are shown in Fig. 3.8. The luminescence of Eu^{3+} ions grows immediately after a laser pulse from a step on the kinetic curve, so we can conclude that 1,8-naphthalimide in S_1 -state sensitizes the Eu^{3+} luminescence ($S_1 \rightarrow {}^5D_0$ energy transfer). The value of the initial step is quite high and corresponds to the efficient energy transfer from S_1 -state. Then, during ≈ 20 microseconds, the luminescence intensity grows, while the T-T absorption rapidly disappears.

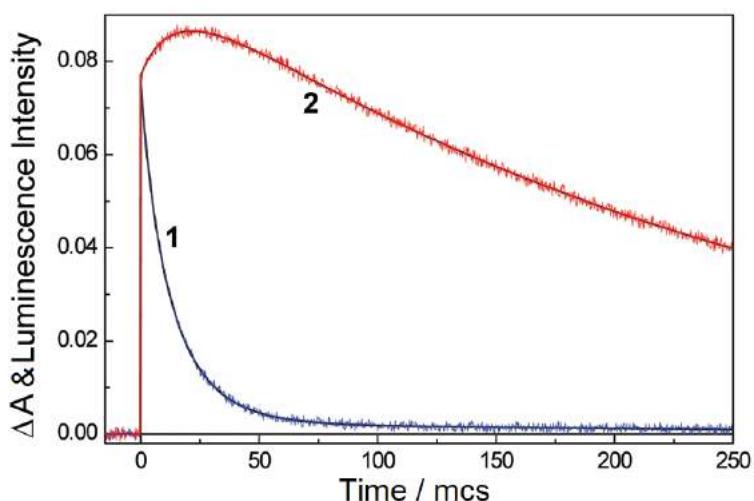


Fig. 3.8. 1 – T-T absorption decay kinetics of NP-Eu in water at 470 nm, 2 – $f-f$ luminescence kinetics $\lambda_{\text{em}} = 613 \text{ nm}$. $C = 1.1 \times 10^{-4} \text{ M}$, $l = 1 \text{ cm}$. The curves are calculated according to equations 3.3 and 3.4 with parameters from Table 3.2.

To simulate the experimental luminescence kinetics of Eu^{3+} and kinetics of T-T absorption, we used a program for solving differential equations (“SPARK”, see “Experimental part”). We have introduced two equations into it:

$$\frac{d[T_1]}{dt} = -k_{T_1}[T_1] - 2k_{T_1}^{T_1+T_1}[T_1]^2 - k_{\text{ET}}^{T_1 \rightarrow {}^5D_0}[T_1] + k_{\text{ET}}^{{}^5D_0 \rightarrow T_1}[{}^5D_0] , \quad (3.3)$$

$$\frac{d[{}^5D_0]}{dt} = +k_{\text{ET}}^{T_1 \rightarrow {}^5D_0}[T_1] - k_{{}^5D_0}^{{}^5D_0}[{}^5D_0] - k_{\text{ET}}^{{}^5D_0 \rightarrow T_1}[{}^5D_0] , \quad (3.4)$$

where $[T_1]$ and $[^5D_0]$ are the concentrations of 1,8-naphthalimide in the T_1 -state and Eu^{3+} in 5D_0 ,

respectively; $k_{\text{ET}}^{T_1 \rightarrow {}^5D_0}$ and $k_{\text{ET}}^{{}^5D_0 \rightarrow T_1}$ are the rate constants for forward and back energy transfer between 1,8-naphthalimide and Eu^{3+} , respectively;

k_{T_1} and $k_{{}^5D_0}$ are the decay rate constants for T_1 and 5D_0 states, respectively;

$k_{T_1+T_1}$ is the rate constant of T-T annihilation; it corresponds to k_2 from equation 3.2.

The rate constant $k_{\text{ET}}^{{}^5D_0 \rightarrow T_1}$ was introduced because of the small energy gap between the T_1 -level of 1,8-naphthalimide (18500 cm^{-1}) and 5D_0 of Eu^{3+} (17500 cm^{-1}), that results in the back energy transfer. The kinetics of T-T absorption of NP-Eu due to the back energy transfer do not go to zero at times in the range of $100\text{--}250 \mu\text{s}$ (Fig. 3.8).

The solid curves in Fig. 3.8 are the calculated kinetic curves with the parameters presented in Table 3.2. The diagram of levels and processes in NP-Eu is shown in Fig. 3.9.

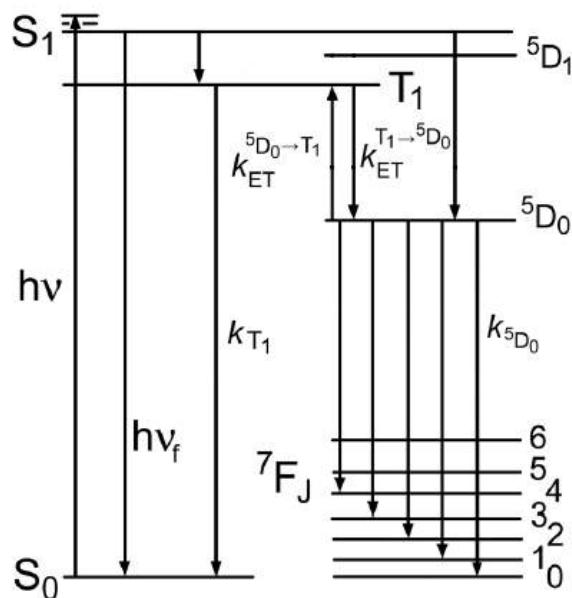


Fig. 3.9. The diagram of levels and processes in NP-Eu. The abbreviations of the rate constants of photophysical processes are given in the text.

Table 3.2. The parameters obtained by modeling the kinetics in Fig. 3.8 according to equations 3.3 and 3.4.

| $[T_1] / \text{M}$ | $[{}^5D_0] / \text{M}$ | k_{T_1} / s^{-1} | $k_{T_1+T_1} / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ | $k_{\text{ET}}^{T_1 \rightarrow {}^5D_0} / \text{s}^{-1}$ | $k_{\text{ET}}^{{}^5D_0 \rightarrow T_1} / \text{s}^{-1}$ | $k_{{}^5D_0} / \text{s}^{-1}$ |
|----------------------|------------------------|---------------------------|--|---|---|-------------------------------|
| 7.5×10^{-6} | 3.5×10^{-6} | 4.7×10^4 | 2.2×10^9 | 1×10^4 | 3.0×10^3 | 1.2×10^3 |

Thus, the results on kinetics of $f-f$ luminescence of complex NP-Eu show that a part of energy is transferred to Eu^{3+} ion due to the energy transfer from 1,8-naphthalimide in the S_1 -state,

despite its short lifetime (the main time is 1.3 ns). Although, as a rule, it is assumed that the energy transfer to the excited 5D_0 term of Eu^{3+} ion occurs from the T_1 -level of ligands.

3.2. Luminescence of europium and gadolinium complexes containing 1,1-dithiolates and 1,10-phenanthroline

In the previous section, the photophysical processes were described for Eu^{3+} and Gd^{3+} complexes with NP, in which the lanthanide ion coordinated in the macrocycle is located at a distance of $\approx 8 \text{ \AA}$ from 1,8-naphthalimide. The photophysical properties of mixed $\text{LnPhen}(L)_3$ complexes, where $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ and Gd^{3+} , Phen is 1,10-phenanthroline, L is dithiocarbamate ($\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2^-$ is pyrrolidine dithiocarbamate) or dithiophosphinate (i-Bu₂PS₂⁻ is diisobutyl dithiophosphinate) (Fig. 3.10). For brevity, dithiocarbamate and dithiophosphinate are referred to as 1,1-dithiolates.

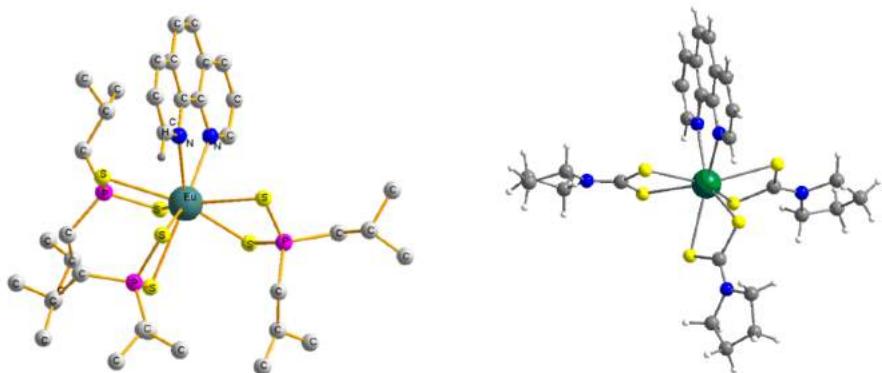


Fig. 3.10. Structure of the complexes: tris-(diisobutyl dithiophosphinate)(1,10-phenanthroline) lanthanide $\text{LnPhen}(\text{i-Bu}_2\text{PS}_2)_3$ and tris-(pyrrolidine dithiocarbamate)(1,10-phenanthroline) lanthanide $\text{LnPhen}(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3$ [34, 90].

The bright $f-f$ luminescence of simple Eu^{3+} complexes with one or two 1,10-phenanthroline molecules is well known in literature [80, 95, 106, 115, 128]. For example, the $\text{Eu}(\text{Phen})_2(\text{NO}_3)_3$ complex luminesces in solution with QY = 0.21 [115]. However, mixed $\text{LnPhen}(L)_3$ complexes, where L is 1,1-dithiolate, exhibit very weak $f-f$ luminescence [63, 136]. The main reason for quenching of Eu^{3+} luminescence in these complexes is the depopulation of excited 5D_0 level to LMCT state [63]. However, this does not explain the weak $f-f$ luminescence of the Tb^{3+} complex so as $\text{TbPhen}(L)_3$ complexes do not have LMCT excited states. For comparison, the complexes of Tb^{3+} with 1,10-phenanthroline luminesce with QY = 0.15 in water and acetonitrile [129]. The reason for the weak luminescence of such mixed complexes is

assumed to be the energy transfer from the excited Phen in the T₁-state to L [136]. That inhibits the “antenna effect”.

This part of the chapter describes photoprocesses in mixed LnPhen(L)₃ complexes, where Ln = Eu, Gd and L is 1,1-dithiolate, in solution (in acetonitrile) and in solid state [94]. The main task was to find another possible reason for the weak *f-f* luminescence. To do this we additionally analyzed the intermediate absorption spectra of free Phen in solutions with addition of (i-Bu)₂PS₂Na and C₄H₈NCS₂NH₄ salts obtained in nanosecond laser flash-photolysis experiments.

3.2.1. Absorption and luminescence of the complexes

The absorption spectra of free Phen, (i-Bu)₂PS₂Na and C₄H₈NCS₂NH₄ salts, EuPhen(i-Bu₂PS₂)₃, EuPhen(C₄H₈NCS₂)₃, GdPhen(i-Bu₂PS₂)₃ and GdPhen(C₄H₈NCS₂)₃ in CH₃CN are shown in Fig. 3.11. The absorption spectra of EuPhen(i-Bu₂PS₂)₃ and EuPhen(C₄H₈NCS₂)₃, complexes, in contrast to the Gd³⁺ complexes, have a broad LMCT charge transfer band from 1,1-dithiolates to Eu³⁺ in the range of 350–550 nm with extinction coefficients $\epsilon < 500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. In LnPhen(L)₃ complexes, both ligands Phen and L absorb light in the UV region of the spectrum. In the absorption spectrum of EuPhen(i-Bu₂PS₂)₃, the contribution from absorption of three dithiophosphinate anions is smaller than the one of coordinated Phen. In the absorption spectrum of EuPhen(C₄H₈NCS₂)₃, the contribution from absorption of dithiocarbamates is approximately two times greater than the one of coordinated Phen.

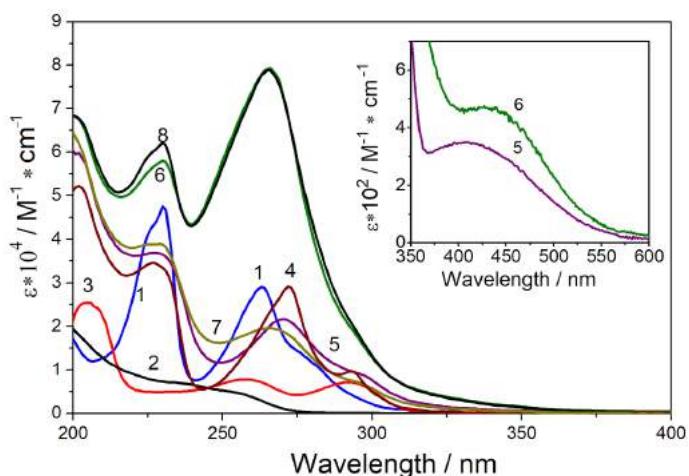


Fig. 3.11. Absorption spectra of Phen (1), (i-Bu)₂PS₂Na (2), C₄H₈NCS₂NH₄ (3), EuPhen(NO₃)₃ (4), EuPhen((i-Bu)₂PS₂)₃ (5), EuPhen(C₄H₈NCS₂)₃ (6), GdPhen((i-Bu)₂PS₂)₃ (7) and GdPhen(C₄H₈NCS₂)₃ (8) in CH₃CN. The absorption spectrum of EuPhen(NO₃)₃ was obtained by adding the salt Eu(NO₃)₃·6H₂O to solution of 1,10-phenanthroline in a molar ratio of 1:1.

The luminescence spectrum of EuPhen(*i*-Bu)₂PS₂)₃ is shown in Fig. 3.12. The spectrum of EuPhen(C₄H₈NCS₂)₃ is absent due to the absence of detectable radiation. For comparison, EuPhen(NO₃)₃ and free Phen luminesce with quantum yields QY = 0.086 (*f-f* luminescence) and 0.0028, respectively. The luminescence QY of EuPhen(*i*-Bu)₂PS₂)₃ complex is less than 4×10⁻⁴, which is more than 200 times less than QY of EuPhen(NO₃)₃. Thus, both EuPhenL₃ complexes practically do not emit.

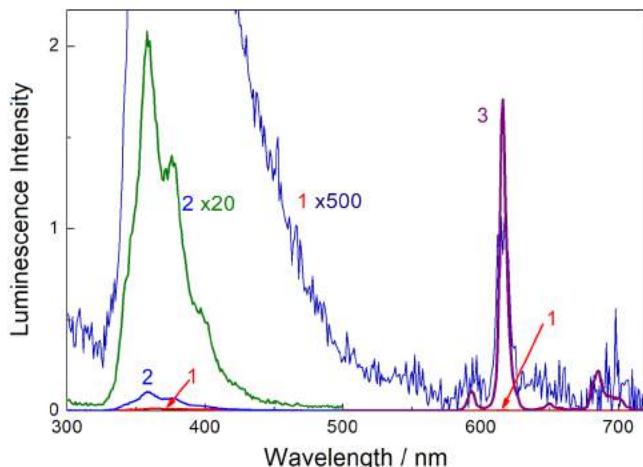


Fig. 3.12. Luminescence spectra of EuPhen(*i*-Bu)₂PS₂)₃ (1), Phen (2) and EuPhen(NO₃)₃ (3) in CH₃CN (λ_{ex} = 266 nm). Also, the duplicated spectra (1) and (2), enlarged by 500 and 20 times, respectively, are shown.

The photos, showing the disappearance of Eu³⁺ luminescence upon gradual addition of (*i*-Bu)₂PS₂Na to the solution of EuPhen(NO₃)₃, are presented in In Fig. 3.13.



Fig. 3.13. Photos of a cuvette with EuPhen(NO₃)₃ in CH₃CN under UV irradiation with gradual addition of (*i*-Bu)₂PS₂Na salt. The EuPhen(*i*-Bu)₂PS₂)₃ complex is forming, and *f-f* luminescence disappears.

Phosphorescence spectra of tetrakis-complexes Et₄N[Gd(*i*-Bu₂PS₂)₄] and NH₄[Gd(C₄H₈NCS₂)₄], complexes GdPhen(*i*-Bu₂PS₂)₃ and GdPhen(C₄H₈NCS₂)₃ were also recorded in frozen ethanol solution to estimate the energies of phosphorescent T₁-levels of coordinated Phen, *i*-Bu₂PS₂⁻ and C₄H₈NCS₂⁻ [3]. The values were obtained: E_T(C₄H₈NCS₂⁻) =

23336 cm^{-1} ($\text{NH}_4[\text{Gd}(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_4]$), $E_T(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2^-) = 23506\text{ cm}^{-1}$ ($\text{Et}_4\text{N}[\text{Gd}(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_4]$), $E_T(\text{Phen}) = 22088\text{ cm}^{-1}$ ($\text{GdPhen}(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3$) or $E_T(\text{Phen}) = 21740\text{ cm}^{-1}$ ($\text{GdPhen}(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3$). The energies $E_T(\text{Et}_2\text{NCS}_2^-) = 23095\text{ cm}^{-1}$ and $E_T(\text{Phen}) = 22222\text{ cm}^{-1}$ in $\text{GdPhen}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3$ are given in [136].

3.2.2. Nanosecond laser flash-photolysis of the complexes

For solutions of $\text{EuPhen}(\text{L})_3$ complexes, when they were irradiated with a laser pulse (266 nm, duration 5 ns), we did not observe the appearance of intermediate absorption in the probing range of 300–700 nm.

The T-T absorption spectrum and T-T absorption kinetics of $\text{EuPhen}(\text{NO}_3)_3$ in CH_3CN are shown in Fig. 3.14. In addition, the kinetics of rising of Eu^{3+} luminescence at 615 nm, corresponding to the energy transfer from excited coordinated Phen, are shown in Fig. 3.14. The luminescence rise time Eu^{3+} ion is equal to 1.9 ± 0.1 mcs, and the luminescence decay time of Eu^{3+} ion is equal to 0.6 ms.

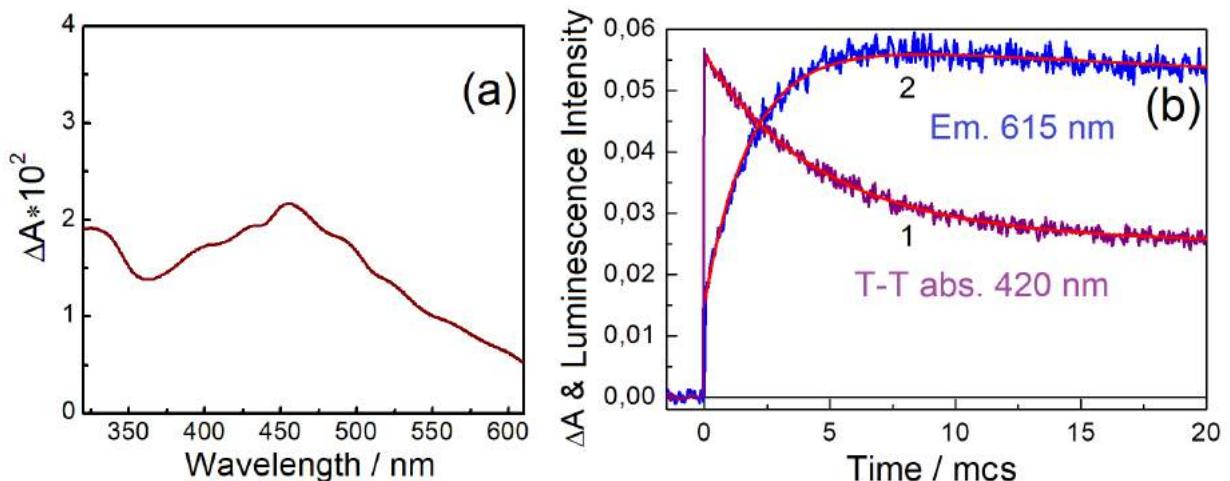


Fig. 3.14. (a) – T-T absorption spectrum of $\text{EuPhen}(\text{NO}_3)_3$ in CH_3CN . (b): 1 – T-T absorption kinetics at 420 nm, 2 – luminescence kinetics of Eu^{3+} at 615 nm. $C = 1.9 \times 10^{-5}\text{ M}$ ($\lambda_{ex} = 266\text{ nm}$).

The reason for the absence of intermediate absorption in $\text{LnPhen}(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3$ and $\text{LnPhen}(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3$ complexes is the proximity of 1,1-dithiolates and Phen. According to [136], this results in a T-T energy transfer from Phen to 1,1-dithiolate. We assumed that the absence of luminescence and intermediate absorption in these complexes may have another reason. To find it, we have analyzed the intermediate absorption spectra of the solution of free Phen with addition of $(i\text{-Bu})_2\text{PS}_2\text{Na}$ and $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2\text{NH}_4$, obtained in experiments on nanosecond laser flash-photolysis, and literature data.

3.2.3. Nanosecond laser flash-photolysis of Phen in solution with 1,1-dithiolates

In experiments on pulsed laser flash-photolysis, the intense band appears in the T-T absorption spectrum with a maximum at 420 nm (Fig. 3.15). The inset in Fig. 3.15 also shows the dependence of observed rate constant of T-T absorption decay (k_{obs}) on initial amplitude of T-T absorption at 420 nm (ΔA). This dependence, taking into account the T-T annihilation reaction, can be expressed by linear function:

$$k_{\text{obs}} = k_1 + 2k_2 \times \Delta C = k_1 + \frac{2k_2}{\varepsilon l} \times \Delta A \quad , \quad (3.5)$$

$$\frac{2k_2}{\varepsilon l} = 8.6 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$$

where $k_1 = 3.8 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ is the first order rate constant, and $\frac{2k_2}{\varepsilon l}$ is the tangent of slope angle, in which k_2 is the bimolecular rate constant of T-T annihilation, ε is the extinction coefficient of Phen in the T_1 -state at 420 nm, l is the cuvette length. The ε and QY of Phen in the T_1 -state were determined from experiments on energy transfer from Phen in the T_1 -state to anthracene so as the energy of anthracene in the T_1 -state is lower than one of Phen (1.82 [47] vs. 2.34 eV [88]) (see “Experimental part”). Assuming that the energy from Phen in the T_1 -state is completely transferred to anthracene and using the extinction coefficient of anthracene in the T_1 -state at 420 nm ($45500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ [39]) with a quantum yield (0.58 [46]), we obtained for Phen in the T_1 -state the values: $\varepsilon = 5900 \pm 200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ at 420 nm and QY = 0.76. Taking these values, we can estimate the value of T-T annihilation rate constant, that is equal to $k_2 = 2.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

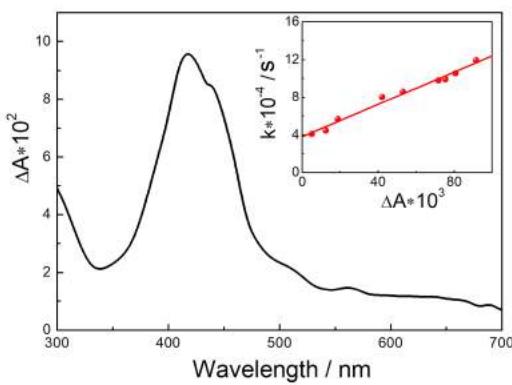


Fig. 3.15. T-T absorption spectrum of Phen ($C = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$) in CH_3CN ($\lambda_{\text{ex}} = 266 \text{ nm}$). Inset: dependence of the observed rate constant of the T-T absorption decay on initial amplitude of T-T absorption at 420 nm.

The intermediate absorption spectra of the solution, containing Phen and $(i\text{-Bu})_2\text{PS}_2\text{Na}$ salt, are shown in Fig. 3.16. It can be seen from them that the disappearance of T-T absorption of Phen is accompanied by the appearance of several new absorption bands in the region of

350–450 and 550–700 nm. In this case, the initial T-T absorption band with a maximum at 420 nm disappears faster than without $(i\text{-Bu})_2\text{PS}_2\text{Na}$ salt.

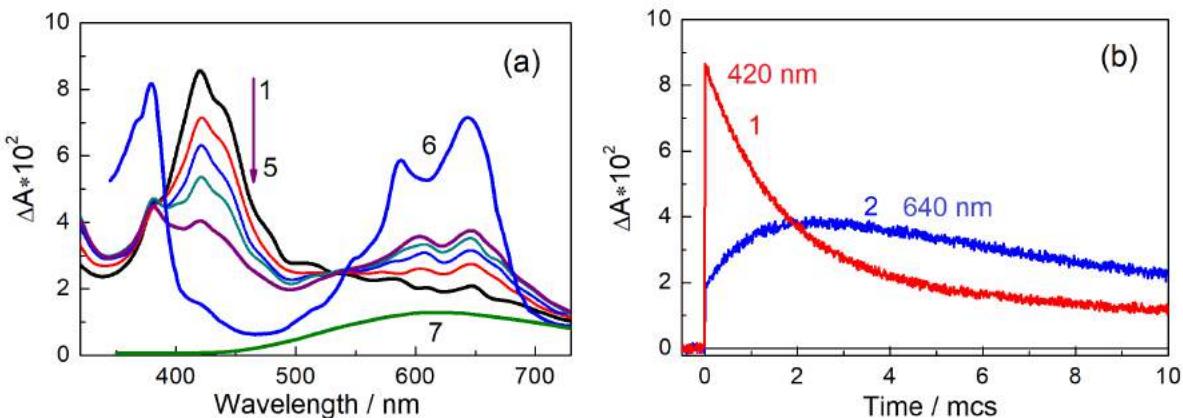
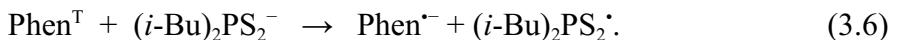


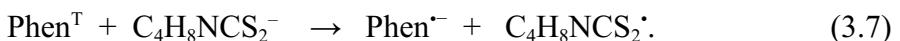
Fig. 3.16. (a) – intermediate absorption spectra of solution of Phen ($C = 2.4 \times 10^{-5}$ M) and $(i\text{-Bu})_2\text{PS}_2\text{Na}$ ($C = 2.6 \times 10^{-4}$ M) in CH_3CN . 1–5 are the spectra at 0, 0.4, 0.8, 1.2, 2.0 mcs after laser pulse, 6 is the spectrum of anion-radical Phen[–] [83], 7 is the absorption spectrum of $(i\text{-Bu})_2\text{PS}_2^\cdot$ radical [122]. (b) – kinetics at 420 (1) and 640 (2) nm.

Based on literature data, we can assume the process of electron transfer from $(i\text{-Bu})_2\text{PS}_2^-$ to Phen in the T₁-state (Phen^T) in solution:



The absorption spectrum of anion-radical Phen[–] is given in [83, 153]. It has three bands with maxima at 380 ($\epsilon = 8142 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 590 and 643 nm (Fig. 3.16). These band maxima coincide with the band maxima in experimental intermediate spectra (388, 593 and 646 nm). The experimental spectra are a superposition of the spectra of Phen in the T₁-state, anion-radical Phen[–] and radical $i\text{-Bu}_2\text{PS}_2^\cdot$. The latest one has a broad band with a maximum at 590 nm [121, 122].

Similar intermediate absorption spectra were also recorded for solution of Phen with the addition of $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2\text{NH}_4$ salt. For the electron transfer from $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2^-$ to Phen in the T₁-state (Phen^T), we can write the equation:



The maxima of the absorption bands of $(i\text{-Bu})_2\text{PS}_2^\cdot$, $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2^\cdot$ and Phen[–] are far enough away from the maximum of the T-T absorption band of Phen. Therefore, from the dependence of observed rate constant of T-T absorption decay (k_{obs}) on initial amplitude of T-T absorption (ΔA) in solutions with different concentrations of 1,1-dithiolate we can get bimolecular rate constants of disappearance of Phen in the T₁-state in reaction with 1,1-dithiolate anions. The dependence of k_{obs} on concentration of 1,1-dithiolate can be expressed by linear function:

$$k_{\text{obs}} = k_1 + \frac{2k_2}{\varepsilon l} \times \Delta A + k_{\text{bimol}} \times C , \quad (3.8)$$

where C is the concentration of added 1,1-dithiolate, and k_{bimol} is the bimolecular rate constant of disappearance of Phen in the T_1 -state in reaction with 1,1-dithiolate. The remaining parameters are taken from equation 3.5.

From the value of the slope tangent of dependence of observed rate constant k_{obs} , taken on cutoff along the ordinate axis, on concentration of 1,1-dithiolate in Fig. 3.17, the bimolecular constants k_{bimol} of disappearance of Phen in the T_1 -state in reaction with $(i\text{-Bu})_2\text{PS}_2\text{Na}$ and $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2\text{NH}_4$ were evaluated. They are equal to $(7.9 \pm 0.3) \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ and $(3.6 \pm 0.3) \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, respectively.

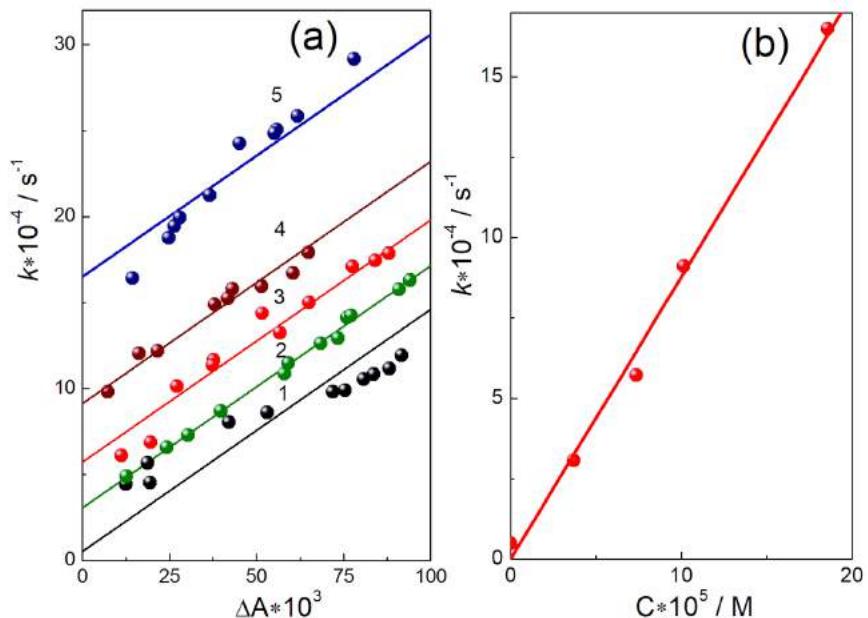


Fig. 3.17. (a) – the dependence of observed rate constant of T-T absorption decay (k_{obs}) on initial amplitude of T-T absorption (ΔA) in solutions with different concentrations of $(i\text{-Bu})_2\text{PS}_2\text{Na}$ in CH_3CN . $C(\text{Phen}) = 2.4 \times 10^{-5} \text{ M}$, 1–5 – $C((i\text{-Bu})_2\text{PS}_2\text{Na}) = 0, 3.7, 7.4, 10.2, 18.6 \times 10^{-5} \text{ M}$. (b) – the dependence of observed constant k_{obs} , taken on cutoff along the ordinate axis, on concentration of $(i\text{-Bu})_2\text{PS}_2\text{Na}$.

The change of free energy ΔG_{et} for electron transfer can be calculated from the equation:

$$\Delta G_{et} = e(E_{ox}^0 - E_{red}^0) - E_T \quad , \quad (3.9)$$

where E_{ox}^0 and E_{red}^0 are standard redox potentials for 1,1-dithiolate/1,1-dithiolate radical (0.30 V vs. SHE for H_2NCS_2^- in DMSO [99]) and Phen⁺/Phen (-2.18 V vs. SCE [88, 92] or -1.94 V vs. SHE [159]), respectively; e is the elemental charge; E_T is the energy of Phen in the T_1 -state (2.34 eV [88]). Thus, ΔG_{et} can be estimated as -0.1 eV. The negative value of ΔG_{et} indicates

that the electron transfer is thermodynamically possible with bimolecular rate constant (k_{bimol}), which is close to the diffusion-controlled limit.

For 1,1-dithiophosphinate the oxidation potential is also given in the literature (0.39 V vs. SHE in CH_2Cl_2 or 0.15 V vs. SHE) [102]. Substituting this value into equation 3.9, we obtain $\Delta G_{et} = -0.25 \text{ eV}$.

What does happen with the formed radicals $\text{Phen}^\bullet-$, $(i\text{-Bu})_2\text{PS}_2^\bullet$ and $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2^\bullet$ in solution?

Significant changes were not observed in the absorption spectra of solution of Phen with 1,1-dithiolates during photolysis. This means that in the course of the experiment, new compounds in solution are not formed in sufficient quantities to be detected using optical spectroscopy. According to [99, 121], two 1,1-dithiolate radicals can bind with each other to form a disulfide (S-S bond). For example, two $(i\text{-Bu})_2\text{PS}_2^\bullet$ radicals, formed during the photolysis of such disulfide, recombine with a bimolecular constant $k_{\text{bimol}} = 7.4 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [121]. M. Lieder showed in [99] that the disulfides, capturing an electron, form radical anions, which immediately decompose into the radical and anion of 1,1-dithiolate: $\text{L}_2^\bullet- \rightarrow \text{L}^\bullet + \text{L}^-$ (in our case, L is $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2$ or $(i\text{-Bu})_2\text{PS}_2$). The anion-radical $\text{Phen}^\bullet-$ could serve as a source of an electron in solution. Thus, the compounds, having gone through a chain of transformations, return to their original states, according to the scheme in Fig. 3.18. Similar reactions between excited organic molecules or their metal complexes with 1,1-dithiolates in solution were previously studied only in a series of works by A. Deronzier et al. [52-54].

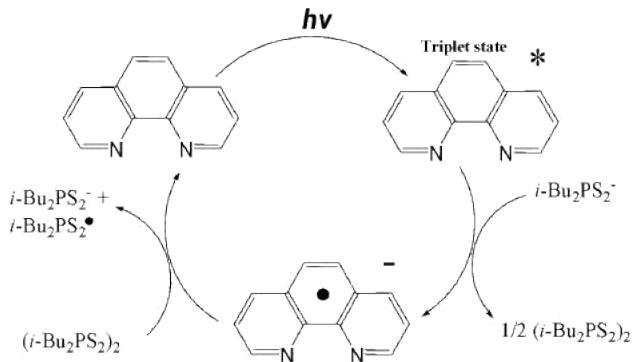
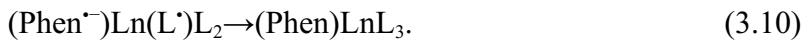


Fig. 3.18. Scheme of photophysical and photochemical transformations of Phen and $(i\text{-Bu})_2\text{PS}_2^-$ in solution.

It is worth noting that studies on photolysis of dithiocarbamates have shown that they undergo decomposition into unidentified products due to the breaking of C-S and C-N bonds [48, 109]. In [109], the quantum yield of photolysis of $\text{Et}_2\text{NCS}_2\text{Na}$ in CH_3CN was estimated as 0.17 from the decrease of band at 330 nm in the absorption spectrum ($\lambda_{ex} = 265 \text{ nm}$).

3.2.4. Explanation of the absence of luminescence

The very fast electron transfer from coordinated 1,1-dithiolate to coordinated 1,10-phenanthroline can also be the reason for the absence of *f-f* luminescence and T-T absorption of LnPhen(L)₃ complexes. In this case, the absence of intermediate absorption of coordinated Phen⁻ and L[·] in the experiments on laser pulsed flash-photolysis indicates the back electron transfer in time shorter than the duration of the laser pulse (5–10 ns):



Thus, in addition to the energy transfer from T₁-level of coordinated 1,1-dithiolate to T₁-level of coordinated Phen, which was mentioned in the literature review, we suggest that photoinduced forward and dark back electron transfers occur in LnPhen(L)₃ complexes.

The formation of coordinated radicals Phen⁻ and L[·] is described in literature. The coordinated radical Et₂NCS₂[·] is formed upon light irradiation of Cu(II)(Et₂NCS₂)₂ complex in the LMCT band that results in the reduction of Cu(II) to Cu(I) [123]. The Mo(diphos)(CO)(NO)(dtc) complex, where diphos is 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane, and dtc is dimethyldithiocarbamate, has a charge transfer band in absorption spectrum in the visible region, which the authors have attributed to LLCT from coordinated dtc to NO [93]. The anion-radical Phen⁻ can appear as a result of photoinduced MLCT process, for example: in the complexes W(CO)₄Phen [100] and [Os(Phen)(py)₄](PF₆)₂ (py is pyridine) [153], or as a result of electron transfer from a molecule capable of acting as an electron donor [56, 57]. D. Dey et al. observed electron transfer in [Cu(Htyr)(Phen)]⁺ complex, where Htyr is L-tyrosinato, in which the phenolic fragment is an electron donor for coordinated Phen in the T₁-state [57].

Thus, based on the results of laser flash-photolysis experiment of Phen in solution with addition of (i-Bu)₂PS₂Na and C₄H₈NCS₂NH₄ salts and the literature data on the coordinated radicals, it can be concluded that the absence of intense *f-f* luminescence and T-T absorption of LnPhen(Et₂NCS₂)₃ and LnPhen(i-Bu₂PS₂)₃ complexes may also be associated with fast photoinduced forward and dark back electron transfer between coordinated 1,10-phenanthroline and 1,1-dithiolate.

3.3. Luminescence of $\text{Ln}(\text{PhenM})_2(\text{NO}_3)_3$ ($\text{Ln} = \text{Eu, Tb and Gd}$) complexes in solid state and acetonitrile. Specific hydrolysis of these complexes in acetonitrile

The $\text{Eu}(\text{PhenM})_2(\text{NO}_3)_3$ and $\text{Tb}(\text{PhenM})_2(\text{NO}_3)_3$ complexes, where PhenM is a derivative of 1,10-phenanthroline with (–)-menthol attached to the C2 position, in solid state exhibit standard *f-f* luminescence with quantum yields and luminescence lifetimes given in Table 3.3. The $\text{Gd}(\text{PhenM})_2(\text{NO}_3)_3$ complex, unlike the other complexes, shows fluorescence of coordinated PhenM [95].

The absorption and luminescence spectra of $\text{Eu}(\text{PhenM})_2(\text{NO}_3)_3$ in CH_3CN at different concentrations are shown in Fig. 3.19 [125]. The absorption spectra of the solutions with different concentrations differ in shape of the bands.

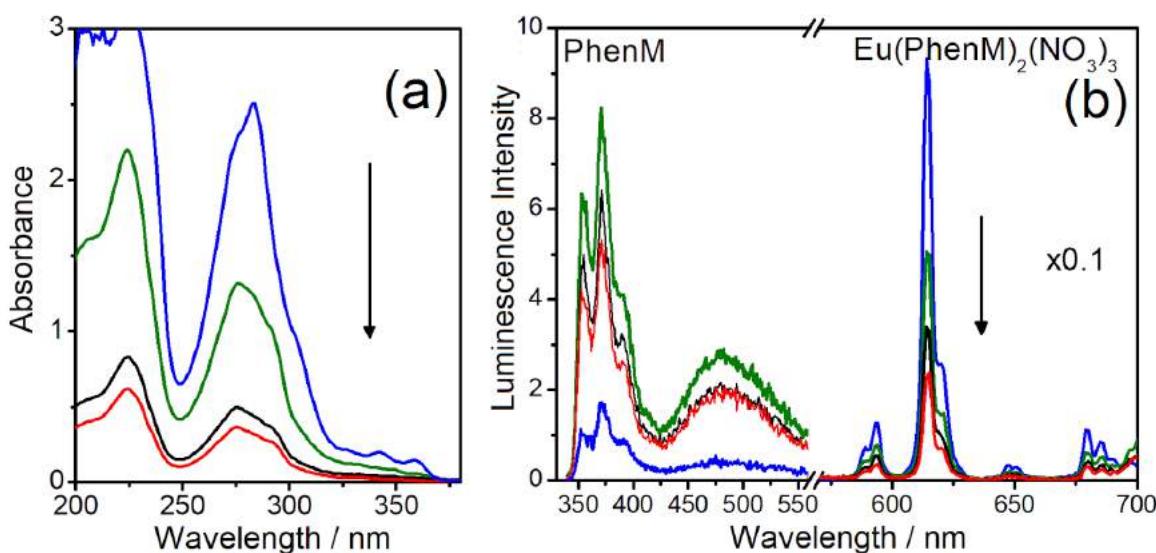


Fig. 3.19. Absorption (a) and luminescence (b) spectra of $\text{Eu}(\text{PhenM})_2(\text{NO}_3)_3$ complex in CH_3CN with initial concentrations (along the arrow): 5.1, 2.7, 1.0, 0.72×10^{-5} M. Cuvette length $l = 1$ cm ($\lambda_{ex} = 266$ nm).

The luminescence spectra of these solutions are complex. Three characteristic ranges of spectrum can be distinguished in them:

- 1) the bands in the range of 350–420 nm, belonging to free PhenM;
- 2) a broad band in the range of 400–580 nm with a maximum at 480 nm;
- 3) the narrow *f-f* bands of Eu^{3+} ion in the range from 580 to 720 nm.

As the concentration of the complex increases, the relative intensity of *f-f* bands also increases, which is associated with the formation of $\text{Eu}(\text{PhenM})_2(\text{NO}_3)_3$ complex itself. We can conclude that the $\text{Eu}(\text{PhenM})_2(\text{NO}_3)_3$ complex dissociates in solution. However, the problem is the identification of the band in the range of 400–580 nm.

The excitation spectra of $\text{Eu}(\text{PhenM})_2(\text{NO}_3)_3$ in CH_3CN at $\lambda_{em} = 372, 480$ and 617 nm are shown in Fig. 3.20. The excitation spectrum at 372 nm belongs to free PhenM. The spectrum at $\lambda_{em} = 617 \text{ nm}$ coincides in shape with the absorption spectrum of $\text{Eu}(\text{PhenM})_2(\text{NO}_3)_3$ in solution with a higher concentration ($C_{\text{solution}} \approx 10^{-4} \text{ M}$) and belongs to PhenM coordinated to Eu^{3+} ion.

The fitting the luminescence kinetics at 372 and 480 nm in Fig. 3.20 by a single exponential function shows that the luminescence decay time at 480 nm is almost 15 times greater than one of free PhenM at 372 nm ($38.2 \text{ vs. } 2.54 \text{ ns}$).

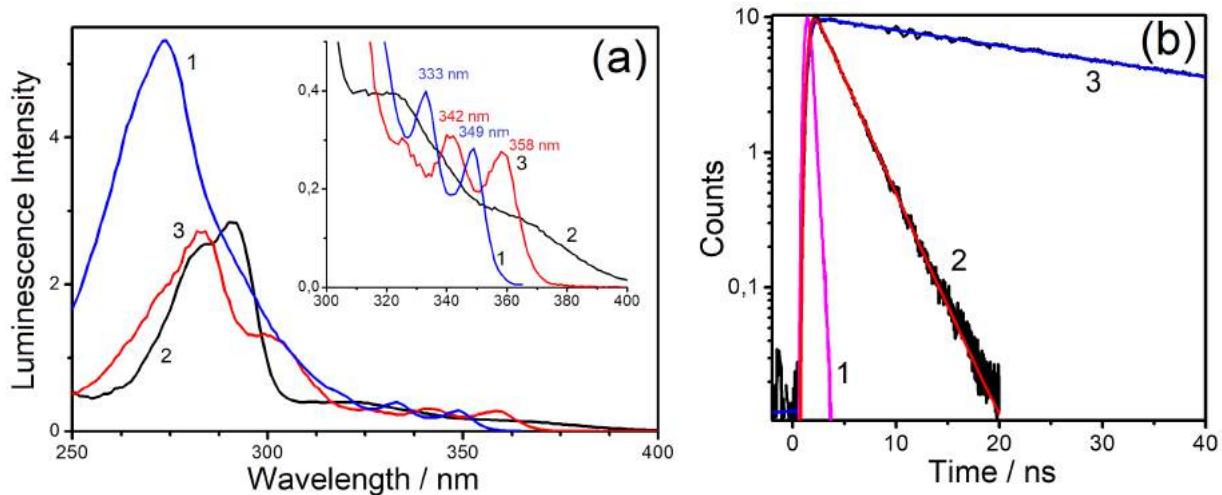


Fig. 3.20. (a) – luminescence excitation spectra of $\text{Eu}(\text{PhenM})_2(\text{NO}_3)_3$ in CH_3CN : **1** – $\lambda_{em} = 372 \text{ nm}$; **2** – $\lambda_{em} = 480 \text{ nm}$; **3** – $\lambda_{em} = 617 \text{ nm}$. Inset: excitation spectra in the range of 300 – 400 nm . (b) – luminescence kinetics of $\text{Eu}(\text{PhenM})_2(\text{NO}_3)_3$ in CH_3CN ($\lambda_{ex} = 280 \text{ nm}$): **1** – instrument response function; **2** – kinetics $\lambda_{em} = 372 \text{ nm}$; **3** – kinetics $\lambda_{em} = 480 \text{ nm}$.

We also titrated the solution of PhenM with the solution of $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 3.21). In absorption spectra upon addition of $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$, a bathochromic shift of a maximum of absorption band occurs from 274 to 291 nm with two isosbestic points at 238 and 279 nm . In luminescence spectra upon addition of $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$, the intensity of the band at 480 nm increases, which is also clearly seen from the titration curve in Fig. 3.21(c). At the same time the intensity of f - f luminescence bands, belonging to $\text{Eu}(\text{PhenM})_2(\text{NO}_3)_3$, first increases and then gradually decreases.

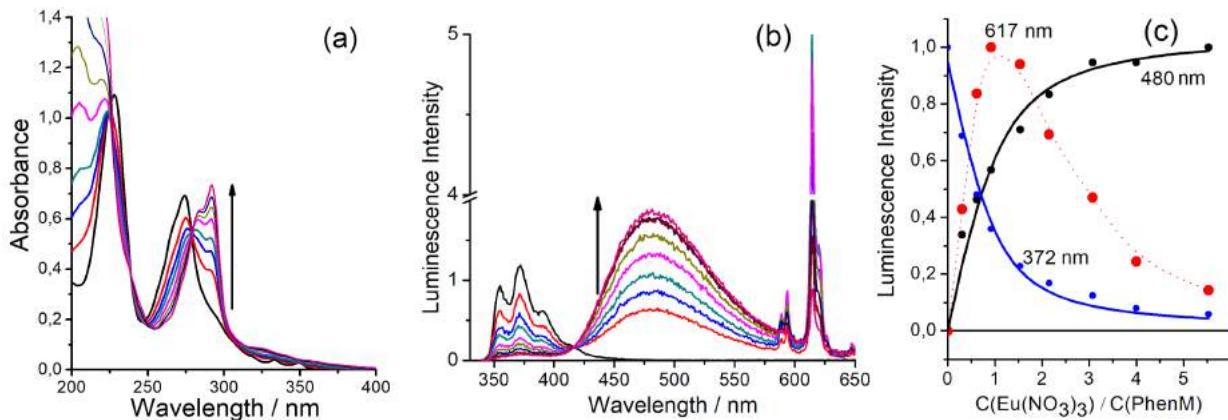


Fig. 3.21. Changes in absorption **(a)** and luminescence **(b)** spectra upon titration of PhenM with the solution of $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ in CH_3CN ; cuvette length $l = 1 \text{ cm}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 279 \text{ nm}$). **(c)** – changes in luminescence intensities λ_{lum} = 372, 480 and 617 nm upon titration. $\text{C}(\text{Eu}(\text{NO}_3)_3)/\text{C}(\text{PhenM}) = 0, 0.3, 0.6, 0.9, 1.5, 2.2, 3.1, 4.0, 5.5$. $\text{C}(\text{PhenM}) = 2.34 \times 10^{-5} \text{ M}$. $\text{C}(\text{O}_2)$ is normal in solutions.

The spectroscopic data on the protonated forms of 1,10-phenanthroline and its derivatives in solutions are given in literature review. Their protonation usually occurs in molar ratio 1:1: $\text{Phen} + \text{H}^+ = \text{PhenH}^+$. For 1,10-phenanthrolines substituted in C2 position (Fig. 1.11), the H^+ binds with one of two nitrogen atoms, depending on the nature of the substituent.

We also titrated PhenM with the solution of sulfuric acid (Fig. 3.22). The bands in absorption and luminescence spectra shift into the longer wavelength region upon addition of the acid that is characteristic of the protonated forms of 1,10-phenanthroline derivatives. It can be seen from the titration curves that protonation occurs according to the reaction:



The second proton from HSO_4^- is not split off, since the ionizing ability of CH_3CN ensures complete dissociation of H_2SO_4 only in the first step, like as DMSO in [2].

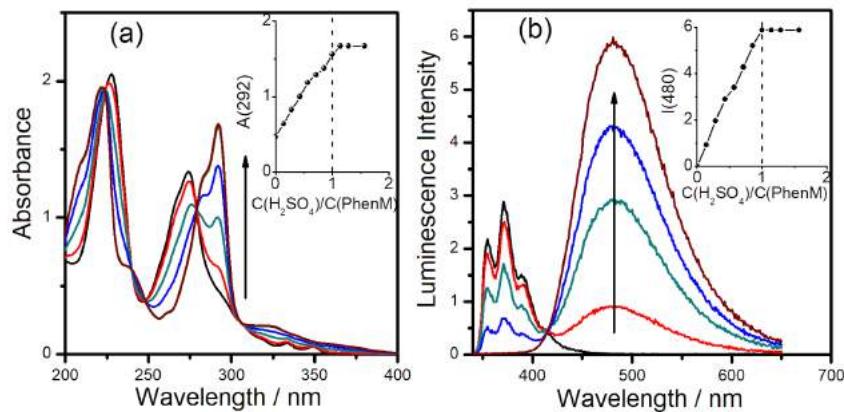


Fig. 3.22. Changes in absorption **(a)** and luminescence **(b)** spectra upon titration of PhenM with the solution of sulfuric acid in CH_3CN ($\lambda_{\text{ex}} = 279 \text{ nm}$). $\text{C}(\text{H}_2\text{SO}_4)/\text{C}(\text{PhenM}) = 0, 0.14, 0.43, 0.72, 1.0$. $\text{C}(\text{PhenM}) = 4.8 \times 10^{-5} \text{ M}$, cuvette length $l = 1 \text{ cm}$. Insets: titration curves; the changes in absorbance at 291 nm **(a)** and luminescence intensity at 480 nm **(b)**.

The maximum and shape of the band in luminescence spectrum of PhenMH⁺ coincide with the maximum and shape of the band of unknown compound in luminescence spectrum of solution of Eu(PhenM)₂(NO₃)₃ in the range of 400–580 nm. The luminescence lifetime of PhenMH⁺ is equal to 38.2 ns, and it also coincide with the luminescence lifetime of unknown compound.

Thus, we can conclude that the dissociation of Eu(PhenM)₂(NO₃)₃ in CH₃CN goes along with its hydrolysis:



Table 3.3. Quantum yields (QY), wavelengths of detection of kinetics (λ_{em}), luminescence lifetimes (τ_1 , τ_2 , τ_3) of compounds PhenM, Ln(PhenM)₂(NO₃)₃ (Ln = Eu, Tb and Gd) and protonated form PhenMH⁺. $\lambda_{ex} = 270$ nm.

| Compound | State | QY | λ_{em} / nm | τ_1 | $A_1\tau_1$ / % | τ_2 | $A_2\tau_2$ / % | τ_3 | $A_3\tau_3$ / % |
|---|--------------------|------------------|---------------------|----------|-----------------|----------|-----------------|----------|-----------------|
| PhenM | CH ₃ CN | 0.059 | 372 | 2.54 ns | 100 | - | - | - | - |
| | solid | 0.22 | 394 | 2.45 ns | 100 | - | - | - | - |
| PhenMH ⁺ (PhenM + H ₂ SO ₄) ⁽¹⁾ | CH ₃ CN | 0.34 | 480 | 38.2 ns | 100 | - | - | - | - |
| Eu(PhenM) ₂ (NO ₃) ₃ ⁽²⁾ | CH ₃ CN | 0.19 | 617 | 1715 μs | 100 | - | - | - | - |
| | solid | 0.87 | 617 | 51 μs | 0.5 | 425 μs | 10.3 | 1750 μs | 89.2 |
| Tb(PhenM) ₂ (NO ₃) ₃ | CH ₃ CN | - ⁽³⁾ | 544 | 162 μs | 100 | - | - | - | - |
| | solid | 0.09 | 545 | 1.89 μs | 6.9 | 9.3 μs | 28.8 | 53.6 μs | 64.3 |
| Gd(PhenM) ₂ (NO ₃) ₃ | solid | 0.09 | 384 | 0.20 ns | 96.7 | 2.32 ns | 1.2 | 20.5 μs | 2.1 |

⁽¹⁾Solution C(H₂SO₄)/C(PhenM) = 1; ⁽²⁾luminescence appears with times of 1.2 μs in solid state and 1.5 μs in solution; ⁽³⁾the measurement of the QY was not carried out.

The formation of hydroxo complexes of Eu³⁺ with composition Eu(OH)_n³⁻ⁿ in aqueous medium at pH > 6 is a well-described process [8, 32, 150]. At 6 < pH < 8, the hydroxo complexes Eu(OH)²⁺ and Eu(OH)₂⁺ coexist in aqueous solution. At pH > 8, the Eu(OH)₃ hydroxide is the major form. In [68], using ¹H NMR spectroscopy, the coordination of OH⁻ group to Nd³⁺ ion in THF was observed upon addition of H₂O to the solution of Nd³⁺ complex in molar ratio of complex Nd³⁺:H₂O = 1:1.

The Tb(PhenM)₂(NO₃)₃ and Gd(PhenM)₂(NO₃)₃ complexes, like Eu(PhenM)₂(NO₃)₃ complex, also dissociate at low concentrations (C_{solution} ≈ 10⁻⁵ M) and undergo hydrolysis with formation of PhenMH⁺ [125]. It is important to note that complexes of lanthanides with unsubstituted Phen do not undergo such hydrolysis in CH₃CN [94].

Thus, the Eu(PhenM)₂(NO₃)₃, Tb(PhenM)₂(NO₃)₃ and Gd(PhenM)₂(NO₃)₃ complexes in CH₃CN at low concentrations (C_{solution} ≈ 10⁻⁵ M) undergo dissociation and hydrolysis with formation of the protonated form PhenMH⁺. At higher concentrations (C_{solution} > 10⁻⁴ M), the complexes with molar ratio Ln³⁺:PhenM = 1:2 are formed.

3.4. Luminescence of heterometallic europium–lutetium terephthalates metal–organic framework structures

The heterometallic europium–lutetium terephthalates metal–organic framework structures (MOF) $(\text{Eu}_x\text{Lu}_{1-x})_2\text{bdc}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0\text{--}1$, $n = 0$ and 4), where bdc is terephthalate, are synthesized in aqueous solution according to the method described in [113]. At concentration Eu^{3+} 1–40 at. % of the maximum possible lanthanide concentration the MOF consists of two crystalline phases $(\text{Eu}_x\text{Lu}_{1-x})_2\text{bdc}_3$ and $(\text{Eu}_x\text{Lu}_{1-x})_2\text{bdc}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. At higher concentration of Eu^{3+} (> 40 at. %) only one crystalline phase is identified in MOF – $(\text{Eu}_x\text{Lu}_{1-x})_2\text{bdc}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 3.23) [113].

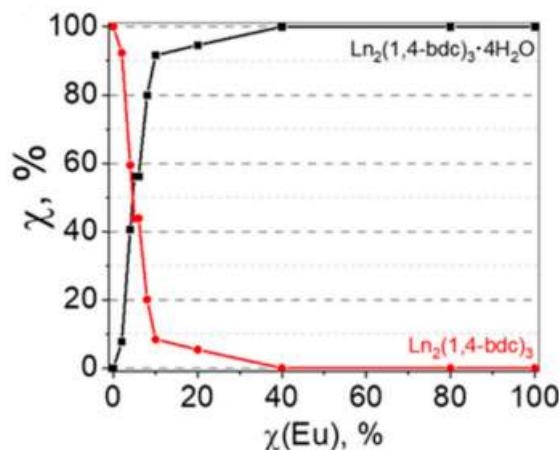


Fig. 3.23. The molar fraction of crystalline phases $(\text{Eu}_x\text{Lu}_{1-x})_2\text{bdc}_3$ and $(\text{Eu}_x\text{Lu}_{1-x})_2\text{bdc}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in heterometallic europium–lutetium terephthalates as a function of Eu^{3+} concentration. The graph is plotted based on thermogravimetric analysis data.

Terephthalate in the excited T_1 -state is a good luminescence sensitizer for Eu^{3+} ion: the energy of T_1 -level is equal to 20000 cm^{-1} , and Eu^{3+} ion has two lower excited terms $^5\text{D}_1$ with $E(^5\text{D}_1) = 19000\text{ cm}^{-1}$ and $^5\text{D}_0$ with $E(^5\text{D}_0) = 17500\text{ cm}^{-1}$ ($\Delta E < 2500\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$) [40, 145]. The lowest excited energy level of Lu^{3+} is located very high ($E = 80000\text{ cm}^{-1}$) [58] and the excited terephthalate anion can not sensitize the $f\text{-}f$ luminescence of Lu^{3+} .

All the synthesized MOFs show $f\text{-}f$ luminescence of Eu^{3+} under light excitation at $\lambda_{ex} = 280\text{ nm}$ (Fig. 3.24). The fine structure of the bands corresponding to $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0\text{--}4$) transitions is strongly dependent on the Eu^{3+} concentration (Fig. 3.25). At concentrations of $\text{Eu}^{3+} > 6\%$ the main crystalline phase in MOF is $(\text{Eu}_x\text{Lu}_{1-x})_2\text{bdc}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, and the fine structure of the luminescence bands coincides with the one of $\text{Eu}_2\text{bdc}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [91]. The maxima of these narrow emission bands of Eu^{3+} are equal to 577.6 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$), 587.9 and 591.5 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$), 614.0 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$), 649.0 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$) and 697.0 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$) nm. At lower Eu^{3+} concentration 2 и 4 %, at

which non-aqueous crystalline phase $(\text{Eu}_x\text{Lu}_{1-x})_2\text{bdc}_3$ dominates in MOF. Its fine structure is different, and the maxima of the bands are: 577.2 and 577.6 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$) nm; 585.9, 588.4 and 595.6 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$) nm; 606.6, 610.2, 616.6, 619.4 and 621.8 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$) nm; 649.0 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$) nm; 700.0 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$) nm.

The $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ transition is strictly parity forbidden. The parity prohibition could be partially canceled when Eu^{3+} ion is placed in surroundings with local symmetry C_n , C_{nv} and C_s [104]. The $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ emission band does not split in the crystal field and its position is constant for the same type of crystal surrounding of Eu^{3+} . The number of the bands $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ in the luminescence spectrum corresponds to the number of different lattice sites.

The luminescence spectra with the band $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ of the MOF are shown in Fig. 3.25(a). At higher concentrations of Eu^{3+} 6–100 at. % we have observed only one band with the maximum at 577.6 nm in the emission range of 570–585 nm. It shows that the Eu^{3+} ion is placed in one type of lattice sites and, therefore, the Eu^{3+} ions are concentrating predominantly in the crystalline phase $\text{Ln}_2\text{bdc}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. At lower concentrations 2–4 at. % Eu^{3+} we have observed two bands $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ with the maxima at 577.2 and 577.6 nm in the luminescence spectrum. Therefore, at lower concentration the Eu^{3+} ions are distributed between two crystalline phases $\text{Ln}_2\text{bdc}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and Ln_2bdc_3 .

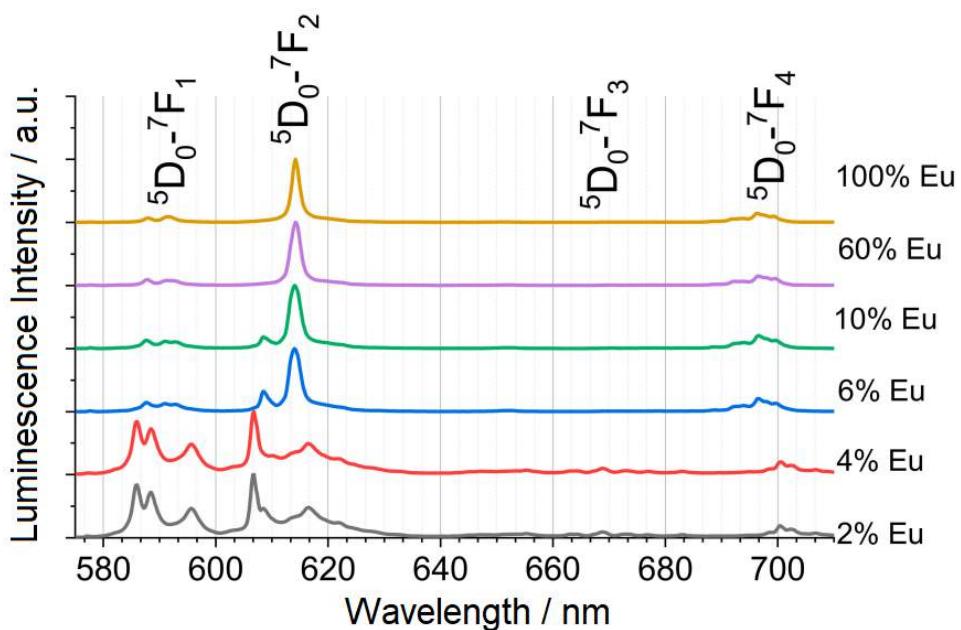


Fig. 3.24. Luminescence spectra of MOF $(\text{Eu}_x\text{Lu}_{1-x})_2\text{bdc}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ with different at. % Eu^{3+} ($\lambda_{ex} = 280$ nm).

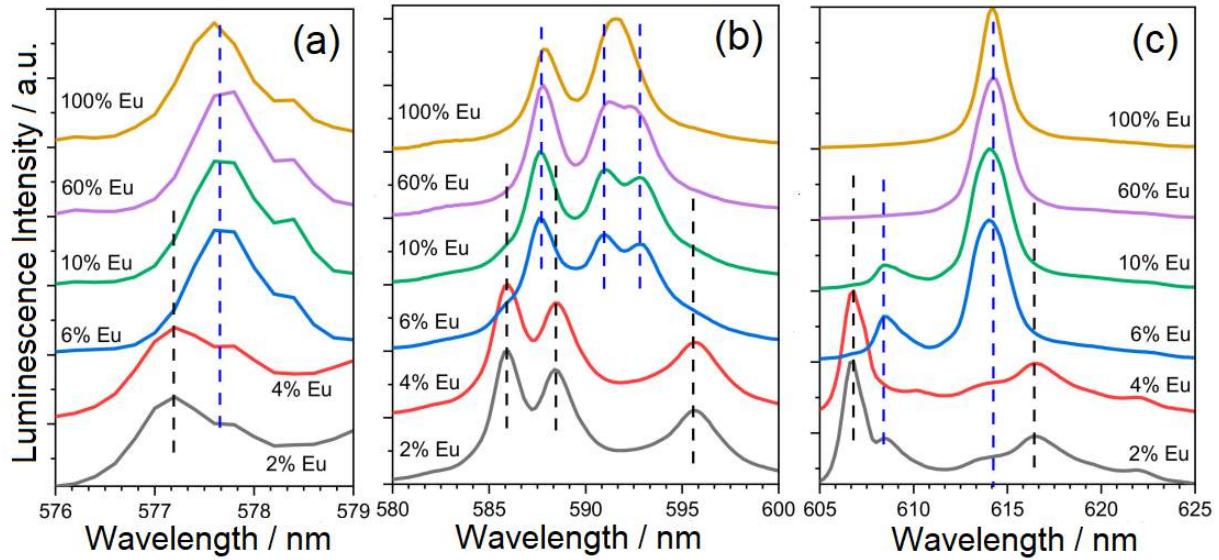


Fig. 3.25. Luminescence spectra of MOF $(\text{Eu}_x\text{Lu}_{1-x})_2\text{bdc}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Fine structure of bands corresponding to the transitions: (a) $-5\text{D}_0 \rightarrow 7\text{F}_0$; (b) $-5\text{D}_0 \rightarrow 7\text{F}_1$; (c) $-5\text{D}_0 \rightarrow 7\text{F}_2$.

In luminescence spectra in Fig. 3.25(b, c) of the MOF at concentration of Eu^{3+} 100 at. % the band $5\text{D}_0 \rightarrow 7\text{F}_1$ splits into two bands with the maxima at 587.9 and 591.6 nm. The band $5\text{D}_0 \rightarrow 7\text{F}_2$ does not split and its maximum is at 614.0 nm. At concentrations 6–60 at. % Eu^{3+} the bands $5\text{D}_0 \rightarrow 7\text{F}_1$ and $5\text{D}_0 \rightarrow 7\text{F}_2$ split differently: the band $5\text{D}_0 \rightarrow 7\text{F}_1$ splits into three bands with the maxima at 587.6, 591.0 and 592.8 nm; the band $5\text{D}_0 \rightarrow 7\text{F}_2$ splits into two ones with the maxima at 608.5 and 614.0 nm. The difference can be explained by the distortion of the coordination polyhedron due to structural defects caused by addition of Lu^{3+} ions, which have a lower ionic radius than Eu^{3+} .

In the luminescence spectra at 2–4 at. % Eu^{3+} the bands $5\text{D}_0 \rightarrow 7\text{F}_1$ and $5\text{D}_0 \rightarrow 7\text{F}_2$ split into three (585.9, 588.4 and 595.6 nm) and five (606.6, 610.2, 616.6, 619.4 (shoulder) and 621.8 nm) bands, respectively, that corresponds to the crystalline phase $(\text{Eu}_x\text{Lu}_{1-x})_2\text{bdc}_3$. Additionally, in the luminescence spectra in Fig. 3.22(c) there are the low intensive bands $5\text{D}_0 \rightarrow 7\text{F}_2$ with the maxima 608.5 and 614.0 nm, belonging to the crystalline phase $(\text{Eu}_x\text{Lu}_{1-x})_2\text{bdc}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

The luminescence kinetics of the MOF with different at. % Eu^{3+} are shown in Fig. 3.26. The luminescence lifetimes, obtained from the fitting of experimental kinetics by single and double exponential functions, are shown in Table 3.4.

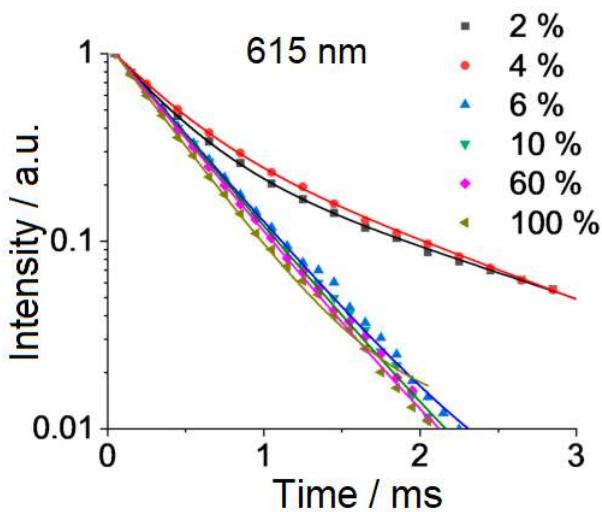


Fig. 3.26. Luminescence kinetics of Eu³⁺ in MOF (Eu_xLu_{1-x})₂bdc₃·nH₂O with different at. % Eu³⁺ (λ_{em} = 615 nm). The luminescence lifetimes are shown in Table 3.4.

Table 3.4. The luminescence lifetimes and QY of Eu³⁺ in MOF (Eu_xLu_{1-x})₂bdc₃·nH₂O with various concentrations of Eu³⁺. At concentrations of Eu³⁺ 2 and 4 at. % the kinetics are well fitted by double exponential function.

| at. % Eu ³⁺ | τ_1 / ms | τ_2 / ms | QY / % |
|------------------------|---------------|---------------|--------|
| 100 | 0.390 | - | 10±1 |
| 60 | 0.435 | - | 11±1 |
| 10 | 0.449 | - | 12±1 |
| 6 | 0.459 | - | 16±1 |
| 4 | 0.392 | 1.602 | 22±1 |
| 2 | 0.367 | 1.878 | 22±1 |

At concentrations Eu³⁺ 6–100 at. % the luminescence decay kinetics are well fitted by a single exponential function with time within 0.459–0.390 ms. At concentrations Eu³⁺ 2 and 4 at. % the kinetics are well fitted by double exponential function with the first time within 0.392–0.367 ms and the second one within 1.602–1.878 ms. The longer luminescence lifetime corresponds to the luminescence of non-aqueous crystalline phase (Eu_xLu_{1-x})₂bdc₃. The shorter luminescence lifetime of all synthesized MOF corresponds to the luminescence of aqueous phase (Eu_xLu_{1-x})₂bdc₃·4H₂O because the water molecules coordinating to the central Eu³⁺ ion additionally quench f-f luminescence [25, 147].

Thus, the synthesized heterometallic europium–lutetium terephthalates metal–organic framework structures (Eu_xLu_{1-x})₂bdc₃·nH₂O consists of the single phase (Eu_xLu_{1-x})₂bdc₃·4H₂O at higher concentrations > 40 at. % Eu³⁺ and two phases (Eu_xLu_{1-x})₂bdc₃·4H₂O and (Eu_xLu_{1-x})₂bdc₃.

at concentrations from 40 to 2 at. %. From 40 to 6 at. % the crystalline phase $(\text{Eu}_x\text{Lu}_{1-x})_2\text{bdc}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ predominates, at lower concentrations (2 and 4 at. %) the non-aqueous crystalline phase $(\text{Eu}_x\text{Lu}_{1-x})_2\text{bdc}_3$ predominates.

At 6–100 at. % the Eu^{3+} ions are concentrated predominantly in the aqueous crystalline phase $\text{Ln}_2\text{bdc}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

The crystalline phases $(\text{Eu}_x\text{Lu}_{1-x})_2\text{bdc}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{Eu}_x\text{Lu}_{1-x})_2\text{bdc}_3$ have different fine structures of emission bands $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0\text{--}4$) in luminescence spectra due to the different surroundings of Eu^{3+} ion. The presence of coordinated water molecules results in decrease in both the luminescence lifetime in 4–4.8 time and QY of $(\text{Eu}_x\text{Lu}_{1-x})_2\text{bdc}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ compared to those of non-aqueous phase $(\text{Eu}_x\text{Lu}_{1-x})_2\text{bdc}_3$.

1. Photophysical processes occurring in solutions of NP and NP-Eu and NP-Gd complexes in the wide range of concentrations (10^{-5} – 10^{-2} M) have been established. The formation of aggregated molecules at concentrations $> 10^{-3}$ M is shown, which emit in the longer wavelength region (450–650 nm) and have longer luminescence lifetimes compared to the monomer molecules (15–17 vs. 1.3 ns).
2. Based on the obtained kinetic data, a new mechanism of photophysical transformations was proposed for LnPhen(L)_3 complexes, where $\text{Ln} = \text{Eu}$ and Gd , L is 1,1-dithiolate, in acetonitrile. It is concluded that the photophysics of the initial process is related with the electron transfer from 1,1-dithiolate to the excited 1,10-phenanthroline molecule. Then, inside the complex, a back electron transfer from 1,10-phenanthroline anion-radical to 1,1-dithiolate radical occurs inside the complex. It results in quenching of *f-f* luminescence of the complexes of Eu^{3+} .
3. Dissociation of $\text{Ln}(\text{PhenM})_2(\text{NO}_3)_3$ complexes, where $\text{Ln} = \text{Eu}$, Tb and Gd , at low concentrations ($C \approx 10^{-5}$ M) is accompanied by specific hydrolysis with the formation of protonated form of substituted 1,10-phenanthroline in acetonitrile.
4. Heterometallic metal-organic framework structures based on europium-lutetium terephthalates can contain two crystalline phases $(\text{Eu}_x\text{Lu}_{1-x})_2\text{bdc}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{Eu}_x\text{Lu}_{1-x})_2\text{bdc}_3$ at lower concentration of Eu^{3+} or one $(\text{Eu}_x\text{Lu}_{1-x})_2\text{bdc}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ at higher concentration. Both phases differ in the fine structures of bands $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0$ – 4) and in the luminescence lifetimes. The luminescence lifetime of the non-aqueous phase is 4–4.8 times longer than the one of the aqueous phase.

LIST OF ABBREVIATIONS

Ln – lanthanides

UV – ultraviolet

IR – infrared

MOF – metal-organic framework structure

LMCT – ligand to metal charge transfer

LLCT – ligand to ligand charge transfer

NMR – nuclear magnetic resonance

QY – quantum yield

XRF – X-ray phase analysis

SHE – standard hydrogen electrode

SCE – standard calomel electrode

PET – photoinduced electron transfer

LIST OF LIGANDS USED IN THE DISSERTATION

| Formula | Structural formula | Name (IUPAC) |
|--|--------------------|--|
| NP | | N-{2-[4,7,10-tris(carboxymethyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecan-1-yl]ethyl}-1,8-naphthalimide |
| C ₄ H ₈ NCS ⁻ | | pyrrolidine dithiocarbamate ion |
| i-Bu ₂ PS ⁻ | | diisobutyl dithiophosphate ion |
| Phen | | 1,10-phenanthroline |
| PhenM | | 2-((1 <i>S</i> ,2 <i>R</i> ,5 <i>S</i>)-2-isopropyl-5-methylcyclohexyl)-1,10-phenanthroline |
| bdc ²⁻ | | terephthalate ion |

1. Becker G.O. Introduction to photochemistry of organic compounds: trans. from Gem. – L.: Himiya, 1976. – 319 p. (In Russian);
2. Berezin B.D. Coordination compounds of porphyrins and phthalocyanines – M.: Nauka, 1978. – 280 p. (In Russian);
3. Bryleva Y.A., Plyusnin V.F., Glinskaya L.A., Kupryakov A.S., Korolkov I.V., Piryazev D.A., Larionov S.V. Synthesis, structure and phosphorescence of complexes (A)[GdL₄] and (A)[Gd(Phen)L₃] (L=iso-Bu₂PS₂⁻, C₄H₈NCS₂; A=NH₄⁺, Et₄N⁺) // Coord. Chemistry. – 2017. – V. 43. – N. 3. – P. 138-146. (In Russian);
4. Zherdeva D.D., Savitsky A.P. Application of lanthanide inductive resonance energy transfer in the study of biological processes in vivo and in vitro // Progress in biological chemistry. – 2012. – V. 52. – P. 315-362. (In Russian);
5. Kazakov V.P., Ostakhov S.S., Alyabiev A.S., Farrakhova G.G. Reversible electron transfer from tryptophan to Eu(fod)₃, Hfod and EuCl₃·6H₂O in liquid and frozen ethanol solutions // Khim. High Energy. – 2005. – V. 39. – N. 2. – P. 126-128. (In Russian);
6. Kazakov V.P., Ostakhov S.S., Farrakhova G.G. Photoinduced electron transfer from excited singlet states of tryptophan. I. Influence of the excitation wavelength, pH, and temperature on the quenching of tryptophan fluorescence by the Eu(III) ion // Khim. High Energy. – 2008. – V. 42. – N. 4. – P. 325-328. (In Russian);
7. Kolomeets A.V. Photochemistry of dithiolate complexes of copper (II) and nickel (II): Abstract of the thesis. ... Cand. Chem. Sciences: 01.04.17; [Place of protection: Institute of Chem. Kinetics and Combustion of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences]. – Novosibirsk, 2012. – 21 p. (In Russian);
8. Spitsyn V.I., Martynenko L.I. Coordination chemistry of rare earth elements – M.: Publishing House of Moscow State University, 1979. – 254 p. (In Russian);
9. Abusaleh A., Meare C.F. Excitation and de-excitation processes in lanthanide chelates bearing aromatic side chains // Photochem. and Photobiol. – 1984. – V. 39. – N. 6. – P. 763-769.
10. Adachi C., Baldo M.A., Forrest S.R. Electroluminescence mechanisms in organic light emitting devices employing a europium chelate doped in a wide energy gap bipolar conducting host // J. Appl. Phys. – 2000. – V. 87. – N. 11. – P. 8049-8055.
11. Akerboom S., van den Elshout J.M.H., Mutikainen I., Fu W.T., Bouwman E.. 1-Methyl-1,10-phenanthroline-2(1H)-one (L) as a ligand to Eu(III): Crystal structure and luminescent properties of [Eu(L)₃(NO₃)₃] // Polyhedron. – 2013. – V. 64. – P. 106-109.

12. Alexiou M. S., Tychopoulos V., Ghorbanian S., Tyman J.H.P., Brown R.G., Brittain P.I. The UV-visible absorption and fluorescence of some substituted 1,8-naphthalimides and naphthalic anhydrides // *J. Chem. Soc.: Perkin Trans. 2.* – 1990. – V. 5. – P. 837-842.
13. Alammar T., Hlova I.Z., Gupta S., Biswas A., Ma T., Zhou L., Balema V., Pecharsky V.K., Mudring A.V. Mechanochemical synthesis, luminescent and magnetic properties of lanthanide benzene-1,4-dicarboxylate coordination polymers $(Ln_{0.5}Gd_{0.5})_2(1,4\text{-BDC})_3(H_2O)_4$; Ln = Sm, Eu, Tb // *New J. Chem.* – 2020. – V. 44. – N. 3. – P. 1054-1062.
14. Alreja P., Kaur N. Recent advances in 1,10-phenanthroline ligands for chemosensing of cations and anions // *RSC Adv.* – 2016. – V. 6. – I. 28. – P. 23169-23217.
15. Amabilino D.B., Dietrich-Buchecker C.O., Livoreil A., Pérez-García L., Sauvage J.-P., Stoddart J.F. // A switchable hybrid [2]-catenane based on transition metal complexation and π -electron donor-acceptor interactions // *J. Am. Chem. Soc.* – 1996. – V. 118. – N. 16. – P. 3905-3913.
16. An B.K., Kwon S.K., Jung S.D., Park S.Y. Enhanced emission and its switching in fluorescent organic nanoparticles // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124. – N. 48. – P. 14410-14415.
17. Aragoni M.C., Arca M., Demartin F., Devillanova F.A., Isaia F., Garau A., Lippolis V., Jalali F., Papke U., Shamsipur M., Tei L., Yari A., Verani G. Fluorometric Chemosensors. Interaction of toxic heavy metal ions Pb^{II} , Cd^{II} and Hg^{II} with novel mixed-donor phenanthroline-containing macrocycles: spectrofluorometric, conductometric, and crystallographic studies // *Inorg. Chem.* – 2002. – V. 41. – N. 25. – P. 6623-6632.
18. Armaroli N., de Cola L., Balzani V., Sauvage J.-P., Dietrich-Buchecker C.O., Kern J.M., Absorption and luminescence properties of 1,10-phenanthroline, 2,9-diphenyl-1,10-phenanthroline, 2,9-dianisyl-1,10-phenanthroline and their protonated forms in dichloromethane solution // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* – 1992. – V. 88. – I. 4. – P. 553-556.
19. Armaroli N., de Cola L., Balzani V., Sauvage J.-P., Dietrich-Buchecker C.O., Kern J.M., Bailal A. Absorption and emission properties of a 2-catenand, its protonated forms, and its complexes with Li^+ , Cu^+ , Ag^+ , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pd^{2+} and Cd^{2+} : Tuning of the luminescence over the whole visible spectral region. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1993. – I. 21. – P. 3241-3247.
20. Armaroli N., Ceroni P., Balzani V., Kern J.-M., Sauvage J.-P., Weidmann J.-L. Protonation of free 2,9-bis(p-biphenylyl)-1,10-phenanthroline sites in a 56-membered macrocycle and in its Re^I and Cu^I complexes. Absorption spectra, luminescence

- properties, and excited state interactions // J. Chem. Soc., Faraday Trans. – 1997. – V. 93. – N. 23 – P. 4145-4150.
21. Armaroli N., Eckert J.F., Nierengarten J.F. Controlling the energy-transfer direction: an oligophenylenevinylene–phenanthroline dyad acting as a proton triggered molecular switch // Chem. Commun. – 2000. – N. 21. – P. 2105-2106.
 22. Armaroli N. From metal complexes to fullerene arrays: exploring the exciting world of supramolecular photochemistry fifteen years after its birth // Photochem. Photobiol. Sci. – 2003.– N. 2. – P. 73-87.
 23. Armstrong D.A., Sun Q., Schuler R.H. Reduction potential and kinetics of electron transfer reaction of phenylthiyl radicals // J. Phys. Chem. – 1996. – V. 100. – P. 9892-9899.
 24. Bandyopadhyay B.N., Harriman A. Photoreduction of 1,10-phenanthroline // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. – 1977. – V. 73. – P. 663-674.
 25. Beeby A., Clarkson I.M., Dickins R.S., Faulkner S., Parker D., Royle L., de Sousa A.S., Williams J.A.G., Woods M. Non-radiative deactivation of the excited states of europium, terbium and ytterbium complexes by proximate energy-matched OH, NH and CH oscillators: an improved luminescence method for establishing solution hydration states // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. – 1999. – N. 3. – P. 493-504.
 26. Bencini A., Bernardo M.A., Bianchi A., Fusi V., Giorgi C., Pina F., Valtancoli B., Macrocyclic polyamines containing phenanthroline moieties – fluorescent chemosensors for H⁺ and Zn²⁺ ions // Eur. J. Inorg. Chem. – 1999. – V. 1999. – N. 11. – P. 1911-1918.
 27. Berardini M., Brennan J. Europium pyridinethiolates: synthesis, structure, and thermolysis // Inorg. Chem. – 1995. – V. 34. – P. 6179-6185.
 28. Berry M.T., May P.S., Xu H. Temperature dependence of the Eu³⁺ ⁵D₀ lifetime in europium tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato) // J. Phys. Chem. – 1996. – V. 100. – N. 22. – P. 9216-9222.
 29. Biczok L., Demeter A., Berces T. Spectroscopic properties of aromatic dicarboximides // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1994. – V. 90. – N. 3. – P. 411-421.
 30. Binnemans K. Lanthanide-based luminescent hybrid materials // Chem. Rev. – 2009. – V. 109. – N. 9. – P. 4283-4374.
 31. Blasse G., Bokkers G., Dirksen G.J. Luminescence in lanthanum chlorotungstate (LaWO₄Cl) // Journal of Solid State Chemistry. – 1983. – V. 46. – I. 2. – P. 215-221.
 32. Bradbury M.H., Baeyens B., Sorption of Eu on Na- and Ca-montmorillonites: experimental investigations and modelling with cation exchange and surface complexation // Geochim. Cosmochim. Acta. – 2002. – V. 66. – I. 13. – P. 2325-2334.

33. Brucher E., Kiraly R., Nagypal I. Equilibrium relations of rare earth ethylene-diaminenenraacetate complexes in the presence of a ligand excess // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1975. – V. 37. – I. 4. – P. 1009-1012.
34. Bryleva Yu.A., Glinskaya L.A., Korol'kov I.V., Bogomyakov A.S., Rakhmanova M.I., Naumov D.Yu., Kokina T.E., Larionov S.V. Structure of $[\text{Dy}(\text{Phen})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3] \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ Solvate. Magnetic properties and photoluminescence of $[\text{Ln}(\text{Phen})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3]$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Tm}$) complexes // Journal of Structural Chemistry. – 2014. – V. 55. – N. 2. – P. 319-326.
35. Bünzli J.-C.G., Piguet C. Taking advantage of luminescent lanthanide ions // Chem. Soc. Rev. – 2005. – V. 34. – N. 12. – P. 1048-1077.
36. Bünzli J.-C.G., Lanthanide luminescence for biomedical analyses and imaging // Chem. Rev. – 2010. – V. 110. – N. 5. – P. 2729-2755.
37. Bünzli J.-C.G., Eliseeva S.V. Intriguing aspects of lanthanide luminescence // Chem. Sci. – 2013. – V. 4. – I. 5. – P. 1939-1949.
38. Bünzli J.-C.G. On the design of highly luminescent lanthanide complexes // Coord. Chem. Rev. – 2015. – V. 293-294. – P. 19-47.
39. Carmichael I., Hug G.L. Spectroscopy and intramolecular photophysics of triplet states / J.C. Scaiano // CRC Handbook of organic photochemistry / ed. by J.C. Scaiano. – Boca Ration, FL: CRC Press, 1989. – V. 1. – P. 369-403.
40. Carnall W.T., Fields P.R., Rajnak K. Electronic energy levels in the trivalent lanthanide aquo ions. I. Pr^{3+} , Nd^{3+} , Pm^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} and Tm^{3+} // J. Chem. Phys. – 1968. – V. 49. – I. 10. – P. 4424-4442.
41. Cho D.W., Fujitsuka M., Sugimoto A., Yoon U.C., Mariano P.S., Majima T. Photoinduced electron transfer in 1,8-naphthalimide-linker-phenothiazine dyads // J. Phys. Chem. B. – 2006. – V. 110. – I. 23. – P. 11062-11068.
42. Cho D.W., Fujitsuka M., Yoon U.C., Majima T. Intermolecular exciplex formation and photoinduced electron transfer of 1,8-naphthalimide dyads in methylated benzenes // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. – 2007. – V. 190. – I. 1. – P. 101-109.
43. Cho D.W., Fujitsuka M., Sugimoto A., Majima T. Intramolecular excimer formation and photoinduced electron-transfer process in bis-1,8-naphthalimide dyads depending on the linker length // J. Phys. Chem. A. – 2008. – V. 112. – P. 7208-7213.
44. Cho D.W. Excimer and exciplex emissions of 1,8-naphthalimides caused by aggregation in extremely polar or nonpolar solvents // New J. Chem. – 2014. – V. 38. – I. 6. – P. 2233-2236.

45. Choi J.R., Tachikawa T., Fujitsuka M., Majima T. Europium-based metal-organic framework as a photocatalyst for the one-electron oxidation of organic compounds // *Langmuir*. – 2010. – V. 26. – N. 13. – P. 10437-10443.
46. Compton R.H., Grattan T.V., Morrow T. Extinction coefficients and quantum yields for triplet-triplet absorption using laser flash photolysis // *J. Photochem.* – 1980. – V. 14. – I. 1. – P. 61-66.
47. Craig D.P., Ross I.G. The triplet-triplet absorption spectra of some aromatic hydrocarbons and related substances // *J. Chem. Soc.* – 1954. – P. 1589-1606.
48. Crank G., Mursyidi A. Photochemistry of some organosulfur pesticides // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* – 1992. – V. 68. – I. 3. – P. 289-297.
49. Cui Y., Yue Y., Qian G., Chen B. Luminescent functional metal-organic frameworks // *Chem. Rev.* – 2012. – V. 112. – N. 24. – P. 1126-1162.
50. Dawson W.R., Wind M.W. Fluorescence yields of aromatic compounds // *J. Phys. Chem.* – 1968. – V. 72. – N. 9. – P. 3251-3260.
51. Decadt R., van Hecke K., Depla D., Leus K., Weinberger D., van Driessche I., van der Voort P., van Deun R. Synthesis, crystal structures, and luminescence properties of carboxylate based rare-earth coordination polymers // *Inorg. Chem.* – 2012. – V. 51. – N. 21. – P. 11623-11634.
52. Deronzier A., Meyer J.Th. Photoinduced reduction of Ru(bpy)₃²⁺ by some dithio anions // *Inorg. Chem.* – 1980. – V. 19. – I. 10. – P. 2912-2917.
53. Deronzier A. Photoreduction of the paraquat dication (1,1'-dimethyl-4,4'-bipyridinium) by visible light via its charge transfer complex with a dithioanion // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1982. – N. 6. – P. 329-331.
54. Deronzier A. A photo-induced redox reaction by visible light via a charge transfer complex // *Tetrahedron Lett.* – 1984. – V. 25. – I. 27. – P. 2867-2868.
55. Dexter D.L. Theory of sensitized luminescence in solids // *J. Chem. Phys.* – 1953. – V. 21. – P. 836-850.
56. Dey D., Pramanik N.R., Basu S. Magnetic Field Effect on Photoinduced Electron Transfer between [Cu(phen)₂]²⁺ and DNA // *J. Phys. Chem. B.* – 2008. – V. 112. – N. 7. – P. 3943-3946.
57. Dey D., Pramanik N.R., Basu S. Exploring the mechanism of electron transfer between DNA and a ternary copper complex // *J. Phys. Chem. B.* – 2009. – V. 113. – N. 25. – P. 8689-8694.
58. Dieke G.H., Crosswhite H.M. The spectra of the doubly and triply ionized rare earths // *Appl. Opt.* – 1963. – V. 2. – I. 7. – P. 675-686.

59. Dietrich-Buchecker C.O., Sauvage J.-P., Armaroli N., Ceroni P., Balzani V. Protonation-driven formation of a double-stranded structure: a photophysical and 1 H-NMR study // New J. Chem. – 1996. – V. 20. – I. 7-8. – P. 801-808.
60. Eisinger J., Navon G., Fluorescence quenching and isotope effect of tryptophan // J. Chem. Phys. – 1969. – V. 50. – I. 5. – P. 2069-2077.
61. Eliseeva S.V., Bünzli J.-C.G. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences // Chem. Soc. Rev. – 2010. – V. 39. – N. 1. – P. 189-227.
62. Evans W.J. Perspectives in reductive lanthanide chemistry // Coord. Chem. Rev. – 2000. – V. 206-207 – P. 263-283.
63. Faustino W.M., Malta O.L., Teotonio E.E.S., Brito H.F., Simas A.M., Sa G.F. Photoluminescence of europium (III) dithiocarbamate complexes: electronic structure, charge transfer and energy transfer // J. Phys. Chem. A. – 2006. – V. 110. – P. 2510-2516.
64. Ferreira R., Baleizão C., Muñoz-Molina J.M., Berberan-Santos M.N., Pischel U. Photophysical study of bis(naphthalimide)-amine conjugates: Toward molecular design of excimer emission switching // J. Phys. Chem. A. – 2011. – V. 115. – I. 6. – P. 1092-1099.
65. Forster T., 10th Spiers Memorial Lecture. Transfer mechanism of electronic excitation // Disscuss. Faraday Soc. – 1959. – V. 27. – P. 7-26.
66. Guan J., Chen B., Sun Y., Liang H., Zhang Q. Effects of synergistic ligands on the thermal and radiative properties of Eu(TTA)₃nL-doped poly(methyl methacrylate) // J. Non-Cryst. Sol. – 2005. – V. 351. – I. 10-11. – P. 849-855.
67. Gunnlaugsson T., Leonard J.P. Responsive lanthanide luminescent cyclen complexes: from switching/sensing to supramolecular architectures // Chem. Comm. – 2005. – V. 25. – P. 3114-3131.
68. Halter D.P., Palumbo C.T., Ziller J.W., Gembicky M., Rheingold A.L., Evans W.J., Meyer K. Electrocatalytic H₂O reduction with f-elements: mechanistic insight and overpotential tuning in a series of lanthanide complexes // J. Am. Chem. Soc. – 2018. – V. 140. – N. 7. – P. 2587-2594.
69. Hebbink G.A., Klink S.I., Grave L., Oude Alink P.G.B., van Veggel F.C.J.M. Singlet energy transfer as the main pathway in the sensitization of near-infrared Nd³⁺. Luminescence by dansyl and lissamine dyes // ChemPhysChem. – 2002. – V. 3. – I. 12. – P. 1014-1018.
70. Hong Y., Lam J.W.Y., Tang B.Z. Aggregation-induced emission // Chem. Soc. Rev. – 2011. – V. 40. – I. 11. – P. 5361-5388.

71. Horrocks Jr. W.D., Bolender J.P., Smith W.D., Supkowski R.M. Photosensitized near infrared luminescence of ytterbium(III) in proteins and complexes occurs via an internal redox process // *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – V. 119. – P. 5972-5973.
72. Hunter C.A., Lawson K.R., Urch C.J. Aromatic interactions // *J. Chem. Soc.: Perkin Trans. 2* – 2001. – V. 5. – P. 651-669.
73. Ilichev V.A., Rozhkov A.V., Rumyantcev R.V., Fukin G.K., Grishin I.D., Yablonskiy A.N., Andreev B.A., Dmitriev A., Lypenko D., Maltsev E.I., Bochkarev M.N. LMCT facilitated room temperature phosphorescence and energy transfer in substituted thiophenolates of Gd and Yb // *Dalton Trans.* – 2017. – V. 46. – I. 9. – P. 3041-3050.
74. Inada T., Funasaka Y., Kikuchi K., Takahashi Y., Ikeda H. Electron-transfer fluorescence quenching of aromatic hydrocarbons by europium and ytterbium ions in acetonitrile // *J. Phys. Chem. A.* – 2006. – V. 110. – N. 8. – P. 2595-2600.
75. Ishii A., Habu K., Kishi S., Ohtsu H., Komatsu T., Osaka K., Kato K., Kimura S., Takata M., Hasegawa M., Shigesato Y. Novel emission properties of melem caused by the heavy metal effect of lanthanides(III) in a LB film // *Photochem. Photobiol. Sci.* – 2007. – V. 6. – N. 7. – P. 804-809.
76. Ishii A., Kishi S., Ohtsu H., Iimori T., Nakabayashi T., Ohta N., Tamai N., Melnik M., Hasegawa M., Shigesato Y. Molecular distortion effect on ff-emission in a Pr (III) complex with 4,7-Diphenyl-1,10-Phenanthroline // *Chem. Phys. Chem.* – 2007. – V. 8. – N. 9. – P. 1345-1351.
77. Jacquemin D., Perpète E.A., Scalmani G., Ciofini I., Peltier C., Adamo C. Absorption and emission spectra of 1,8-naphthalimide fluorophores: A PCM-TD-DFT investigation // *Chem. Phys.* – 2010. – V. 372. – I. 1-3. – P. 61-66.
78. Jansone-Popova S., Ivanov A.S., Bryantsev V.S., Sloop F.V., Custelcean R., Popovs I., Dekarske M.M., Moyer B.A. Bis-lactam-1,10-phenanthroline (BLPhen), a new type of preorganized mixed N,O-donor ligand that separates Am(III) over Eu(III) with exceptionally high efficiency // *Inorg. Chem.* – 2017. – V. 56. – N. 10. – P. 5911-5917.
79. Jones II G., Kumar S. Participation of chromophore pairs in photoinduced intramolecular electron transfer for a naphthalimide spermine conjugate // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* – 2003. – V. 160. – I. 3. – P. 139-149.
80. Kang J.-G., Kim T.-J., Kang H.-J., Kang, S.K. Crystal structures and luminescence properties of $[\text{Eu}(\text{ODA})\cdot(\text{phen})\cdot4\text{H}_2\text{O}]^+$, $[\text{Tb}(\text{ODA})\cdot(\text{phen})\cdot4\text{H}_2\text{O}]^+$ and $[\text{Tb}(\text{ODA})_3]^{3-}$ // *Photochem. Photobiol. A: Chem.* – 2005. – V. 174. – P. 28-37.
81. Kasprzyska E., Trush V.A., Amirkhanov V.M., Jerzykiewicz L., Maita O.L., Legendziewicz J., Gawryszewska P., Contribution of energy transfer from the singlet

- state to the sensitization of Eu³⁺ and Tb³⁺ luminescence by sulfonylamidophosphates // Chem. Eur. J. – 2017. – V. 23. – I. 6. – P. 1318-1330.
82. Katkova M.A., Borisov A.V., Fukin Y.K., Baranov E.V., Averyushkin A.S., Vitukhnovsky A.G., Bochkarev M.N. Synthesis and luminescent properties of lanthanide homoleptic mercaptothi(ox)azolate complexes: molecular structure of Ln(mbt)₃ (Ln = Eu, Er) // Inorg. Chem. Acta. – 2006. – V. 359. – N. 1-2. – P. 4289-4296.
83. Kato T., Shida T. Electronic structures of ion radicals of N-heteroaromatic hydrocarbons as studied by ESR and optical spectroscopy. // J. Am. Chem. Soc. – 1979. – V. 101. – P. 6869-6876.
84. Kido J., Hayase H., Hongawa K., Nagai K., Okuyama K. Bright red light-emitting organic electroluminescent devices having a europium complex as an emitter // Appl. Phys. Lett. – 1994. – V. 65. – N. 17. – P. 2124-2126.
85. Kido J., Okamoto Y. Organo lanthanide metal complexes for electroluminescent materials // Chem. Rev. – 2002. – V. 102. – P. 2357-2368.
86. Kielar F., Montgomery C.P., New E.J., Parker D., Poole R.A., Richardson S.L., Stenson P.A. A mechanistic study of the dynamic quenching of the excited state of europium(III) and terbium(III) macrocyclic complexes by charge- or electron transfer // Org. Biomol. Chem. – 2007. – V. 5. – I. 18. – P. 2975-2982.
87. Kirk W.R., Wessels W.S., Prendergast F.G. Lanthanide-dependent perturbations of luminescence in indolylethylenediaminetetraacetic acid-lanthanide chelate // J. Phys. Chem. – 1993. – V. 97. – N. 40. – P. 10326-10340.
88. Kitamura N., Kita A., Kitagawa F. Reductive photocyanation of 1,10-phenanthroline in aqueous media // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. – 2005. – V. 174. – N. 2. – P. 149-155.
89. Kobayashi T., Naruke H., Yamase T. Photoluminescence and molecular structure of tetrakis(N,N-dimethyldithiocarbamato)europate(III) // Chem. Lett. – 1997. – V. 26. – N. 9. – P. 907-908.
90. Kokina T.E., Klevtsova R.F., Uskov E.M., Glinskaya L.A., Bryleva Yu.A., Larionov S.V. Crystal structure of Sm(Phen)(i-Bu₂PS₂)₃·MeCN and photoluminescence properties of SmL(i-Bu₂PS₂)₃ (L = Phen, 2,2-Bipy) // Journal of Structural Chemistry. – 2010. – V. 51. – N. 5. – P. 942-948.
91. Kolesnik S.S., Nosov V.G., Kolesnikov I.E., Khairullina E.M., Tumkin I.I., Vidyakina A.A., Sysoeva A.A., Ryazantsev M.N., Panov M.S., Khrispun V.D., Bogachev N.A., Skripkin M.U., Mereshchenko A.S. Ultrasound-assisted synthesis of luminescent micro-

- and nanocrystalline Eu-based MOFs as luminescent probes for heavy metal ions // Nanomaterials. – 2021. – V. 11. – I. 9. – P. 2448.
92. Krishnan C.V., Creutz C., Schwarz H.A., Sutin N. Reduction potentials for 2,2'-bipyridine and 1,10-phenanthroline couples in aqueous solutions // J. Am. Chem. Soc. – 1983. – V. 105. – N. 17. – P. 5617-5623.
 93. Kunkely H., Vogler A. Ligand-to-ligand charge transfer in Mo(diphos)(CO)(NO)(dtc) with diphos=1,2-bis(diphenylphosphino)ethane and dtc=dimethyldithiocarbamate. Spectroscopy and photochemistry // Inorg. Chem. Comm. – 2004. – V. 7. – I. 6. – P. 767-769.
 94. Kupryakov A.S., Plyusnin V.F., Grivin V.P., Bryleva J.A., Larionov S.V. Interligand electron transfer as a reason of very weak red luminescence of Eu((i-Bu)₂PS₂)₃Phen and Eu(C₄H₈NCS₂)₃Phen complexes // Journal of Luminescence. – 2016. – V. 176. – P. 130-135.
 95. Larionov S.V., Bryleva J.A., Glinskaya L.A., Plyusnin V.F., Kupryakov A.S., Agafontsev A.M., Tkachev A.V., Bogomyakov A.S., Piryazev D.A., Korolkov I.V. Ln(III) complexes (Ln = Eu, Gd, Tb, Dy) with a chiral ligand containing 1,10-phenanthroline and (-)-menthol fragments: synthesis, structure, magnetic properties and photoluminescence // Dalton Trans. – 2017. – V. 46. – I. 34. – P. 11440-11450.
 96. Lee J., Brewer M., Berardini M., Brennan J.G. Trivalent lanthanide chalcogenolates: synthesis, structure, and thermolysis chemistry // Inorg. Chem. – 1995. – V. 34. – P. 3215-3219.
 97. Lee J., Freedman D., Melman J.H., Brewer M., Sun L., Emge T.J., Long F.H., Brennan J.G. Trivalent lanthanide chalcogenolates: Ln(SePh)₃, Ln₂(EPh)₆, Ln₄(SPh)₁₂, and [Ln(EPh)₃]_n(E = S, Se). How metal, chalcogen, and solvent influence structure // Inorg. Chem. – 1998. – V. 37. – P. 2512-2519.
 98. Lewis F.W., Harwood L.M., Hudson M.J., Drew M.G.B., Desreux J.F., Vidick G., Bouslimani N., Modolo G., Wilden A., Sypula M., Vu T.-H., Simonin J.-P. Highly efficient separation of actinides from lanthanides by a phenanthroline-derived bis-triazine ligand // J. Am. Chem. Soc. – 2011. – V. 133. – N. 33. – P. 13093-13102.
 99. Lieder M. Calculation of the standard potentials of the dithiocarbamate/thiuram disulfide redox system via thermochemical cycles and computational electrochemistry // Phosphorus, Sulfur and Silicon. – 2003. – V. 178. – P. 179-189.
 100. Lindsay E., Vlcek A., Langford C.H. Mechanism of associative photoinduced ligand substitution in W(CO)₄Phen under metal-to-ligand charge-transfer excitation:

- sub-nanosecond transient spectra and solvent and wavelength dependence evidence for rapid primary processes // Inorg. Chem. – 1993. – V. 32. – P. 2269-2275.
101. Listorti A., Esposti D., Kishore R.S.K., Kalsani V., Schmittel M., Armaroli N. 1,10-phenanthrolines with tunable luminescence upon protonation: A spectroscopic and computational study. // J. Phys. Chem. A. – 2007. – V. 111. – N. 32. – P. 7707-7718.
 102. Losada J., Moran M., Muro C. A new synthesis and the electrochemical behaviour of nickel (II) dithiophosphate and dithiophoshinate complexes // Transition Met. Chem. – 1989. – V. 14. – P. 127-130.
 103. Luo J., Xie Z., Lam J.W.Y., Cheng L., Chen H., Qiu C., Kwok H.S., Zhan X., Liu Y., Zhu D., Tang B.Z. Aggregation-induced emission of 1-methyl-1,2,3,4,5-pentaphenylsilole // Chem. Commun. – 2001. – I. 18. – P. 1740-1741.
 104. Luo X., Luo X., Wang H., Deng Y., Yang P., Tian Y. Synthesis, structure and temperature dependent luminescence of Eu³⁺ doped hydroxyapatite // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2018. – V. 284. – N. 1. – P. 012004.
 105. Ma J., Lin W., Wang W., Han Z., Yao S., Lin N. Triplet state mechanism for electron transfer oxidation of DNA // J. Photochem. Photobiol. B: Biology. – 2000. – V. 57 – I. 1. – P. 76-81.
 106. Ma D., Li X., Huo R. A high-efficiency white light-emitting lanthanide-organic framework assembled from 4,4'-oxybis(benzoic acid), 1,10-phenanthroline and oxalate // J. Mater. Chem. C. – 2014. – V. 2. – P. 9073-9076.
 107. Malval J.-P., Suzuki S., Morlet-Savary F., Allonas X., Fouassier J.-P., Takahara S., Yamaoka T. Photochemistry of naphthalimide photoacid generators // J. Phys. Chem. A. – 2008. – V. 112. – N. 17. – P. 3879-3885.
 108. Martin E., Weigand R., Pardo A. Solvent dependence of the inhibition of intramolecular charge transfer in N-substituted 1,8-naphthalimide derivatives as dye lasers // Journal of Luminescence. – 1996. – V. 68. – I. 2-4. – P. 157-164.
 109. Miessler G.L., Zoebisch E., Pignolet L.H. Photochemistry of dithiocarbamato complexes. 2. Photolysis of Iron(III) and Iron(IV) complexes // Inorg. Chem. – 1978. – V. 17. – N. 12. – P. 3636-3643.
 110. Mukherjee S., Thilagar P. Insights into the AIEE of 1,8-naphthalimides (NPIs): inverse effects of intermolecular interactions in solution and aggregates // Chem. Eur. J. – 2014. – V. 20. – I. 26. – P. 1-13.
 111. Nascimento do J.F.S., Barros B.S., Kulesza J., de Oliveira J.B.L., Pereira Leite A.K., de Oliveira R.S. Influence of synthesis time on the microstructure and photophysical

- properties of Gd-MOFs doped with Eu³⁺ // Mater. Chem. Phys. – 2017. – V. 190. – P. 166-174.
112. Nascimento do J.F.S., de Araújo A.M.U., Kulesza J., de Farias Monteiro A.F., Alves J.S. and Barros B.S. Solid-state tunable photoluminescence in gadolinium-organic frameworks: effects of the Eu³⁺ content and co-doping with Tb³⁺ // New J. Chem. – 2018. – V. 42. – P. 5514-5522.
113. Nosov V.G., Kupryakov A.S., Kolesnikov I.E., Vidyakin A.A., Tumkin I.I., Kolesnik S.S., Ryazantsev M.N., Bogachev N.A., Skripkin M.Yu., Mereshchenko A.S. Heterometallic europium(III)-lutetium(III) terephthalates as bright luminescent antenna MOFs // Molecules. – 2022. – V. 27. – N. 18. – P. 5763.
114. Oczko G., Legendziewicz J., Trush V., Amirkhanov V. X-Ray analysis and excited state dynamics in a new class of lanthanide mixed chelates of the type LnPh₃·Phen (Ln = Sm, Eu, Gd, Tb) // New J. Chem. – 2003. – V. 27. – N. 6. – P. 948-956.
115. Pan Z., Jia G., Duan C.-K., Wong W.-Y., Wong W.-T., Tanner P.A. Crystal structure, spectroscopy and crystal field analysis of substituted 1,10-phenanthroline-europium complexes // Eur. J. Inorg. Chem. – 2011. – V. 2011. – I. 5. – P. 637-646.
116. Pardo A., Martin E., Poyato J.M.L., Camacho J.J. Synthesis and photophysical properties of some N-substituted 1,8-naphthalimide derivatives // J. Photochem. and Photobiol., A: Chemistry. – 1987. – V. 41. – I. 1. – P. 69-78.
117. Pardo A., Poyato J.M.L., Martin E. Photophysical properties of 1,8-naphthalimide derivatives // Journal of Photochemistry. – 1987. – V. 36 – I. 3 – P. 323-329.
118. Pardo A., Campanario J., Poyato J.M.L., Martin E., Reyman D., Camacho J.J. A theoretical study of the electronic spectra of some N-substituted 1,8-naphthalimide // Journal of Molecular Structure: TheoChem. – 1988. – V. 166. – P. 463-468.
119. Pardo A., Martin E., Poyato J.M.L., Camacho J.J. N-substituted 1,8-naphthalimide derivatives as high efficiency laser dyes // J. Photochem. and Photobiol., A: Chemistry. – 1989. – V. 48. – I. 2-3 – P. 259-263.
120. Parker D. Luminescent lanthanide sensors for pH, pO₂ and selected anions // Coord. Chem. Rev. – 2000. – V. 205. – P. 109-130.
121. Plyusnin V.F., Kuznetzova E.P., Bogdanchikov G.A., Grivin V.P., Kirichenko V.N., Larionov S.V. Dithiocarbamate radicals in laser flash photolysis of thiuram disulphide and dithiocarbamate anion: calculation of optical spectra // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. – 1992. – V. 68. – P. 299-308.
122. Plyusnin V.F., Ivanov Yu.V., Grivin V.P., Vorobjev D.Yu., Larionov S.V., Maksimov A.M., Platonov V.E., Tkachenko N.V., Lemmetyinen H. Optical spectroscopy of

- perfluorothiophenyl, perfluorothionaphthyl, xanthate and dithiophosphinate radicals // Chem. Phys. Lett. – 2000. – V. 325. – I. 1-3. – P. 153-162.
123. Plyusnin V.F., Kolomeets A.V., Grivin V.P., Larionov S.V., Lemmetyinen H. Photochemistry of dithiocarbamate Cu(II) complex in CCl₄ // J. Phys. Chem. A. – 2011. – V. 115. – N. 10. – P. 1763-1773.
124. Plyusnin V.F., Kupryakov A.S., Grivin V.P., Shelton A.H., Sazanovich I.V., Weinstein J.A., Ward M.D. Photophysics of macrocycle-appended 1,8-naphthalimide and its Eu(III) and Gd(III) complexes. Process of energy transfer to the Eu(III) center // Photochem. Photobiol. Sci. – 2013. – V. 12. – N. 9. – P. 1666-1679.
125. Plyusnin V.F., Mikheylis A.V., Kupryakov A.S., Shubin A.A., Grivin V.P., Bryleva J.A., Larionov S.V. Photophysical processes for phenanthroline-menthol ligand and its Eu(III) and Tb(III) complexes in solution // Journal of Luminescence. – 2019. – V. 214. – P. 116548.
126. Pushkarev A.P., Ilichev V.A., Balashova T.V., Vorozhtsov D.L., Burin M.E., Kuzyaev D.M., Fukin G.K., Andreev B.A., Kryzhkov D.I., Yablonskiy A.N., Bochkarev M.N. Lanthanide complexes with substituted naphtholate ligands: extraordinary bright near-infrared luminescence of ytterbium // Russ. Chem. Bull., Int. Ed. – 2013. – V. 62. – N. 2. – P. 392-397.
127. Qin A., Jim C.K.W., Tang Y., Lam J.W.Y., Liu J., Mahtab F., Gao P., Tang B.Z. Aggregation-enhanced emissions of intramolecular excimer in disubstituted polyacetylenes // J. Phys. Chem. B. – 2008. – V. 112. – I. 31. – P. 9281-9288.
128. Quici S., Marzanni G., Cavazzini M., Anelli P.L., Botta M., Gianolio E., Accorsi G., Armaroli N., Barigelli F. Highly luminescent Eu³⁺ and Tb³⁺ macrocyclic complexes bearing an appended phenanthroline chromophore // Inorg. Chem. – 2002. – V. 41. – N. 10. – P. 2777-2784.
129. Quici S., Cavazzini M., Marzanni G., Accorsi G., Armaroli N., Ventura B., Barigelli F. Visible and near-infrared intense luminescence from water-soluble lanthanide [Tb(III), Eu(III), Sm(III), Dy(III), Pr(III), Ho(III), Yb(III), Nd(III), Er(III)] complexes // Inorg. Chem. – 2005. – V. 44. – P. 529-537.
130. Ramachandram B., Saroja G., Sankaran N.B., Samanta A. Unusually high fluorescence enhancement of some 1,8-naphthalimide derivatives induced by transition metal salts // J. Phys. Chem. B. – 2000. – V. 104. – I. 49. – P. 11824-11832.
131. Reger D.L., Elgin J.D., Semeniuc R.F., Pellechia P.J., Smith M.D. Directional control of π-stacked building blocks for crystal engineering: the 1,8-naphthalimide synthon // Chem. Comm. – 2005. – V. 32 – P. 4068-4070.

132. Reger D.L., Debreczeni A., Reinecke B., Rassolov V., Smith M.D. Highly organized structures and unusual magnetic properties of paddlewheel copper(II) carboxylate dimers containing the $\pi\cdots\pi$ stacking, 1,8-naphthalimide synthon // Inorg. Chem. – 2009. – V. 48. – P. 8911-8924.
133. Reger D.L., Horger J.J., Smith M.D., Long G.J., Grandjean F. Homochiral, helical supramolecular metal-organic frameworks organized by strong $\pi\cdots\pi$ stacking interactions: single-crystal to single-crystal transformations in closely packed solids // Inorg. Chem. – 2011. – V. 50. – N. 2. – P. 686-704.
134. Reger D.L., Debreczeni A., Smith M.D. Copper (II) carboxylate dimers prepared from ligands designed to form a robust $\pi\cdots\pi$ stacking synthon: supramolecular structures and molecular properties // Inorg. Chem. – 2012. – V. 51. – N. 2. – P. 1068-1083.
135. Reger D.L., Leitner A., Pellechia P.J., Smith M.D. Framework complexes of group 2 metals organized by homochiral rods and $\pi\cdots\pi$ stacking forces: a breathing supramolecular MOF // Inorg. Chem. – 2014. – V. 53. – N. 18. – N. 9932–9945.
136. Regulacio M.D., Publico M.H., Vasquez J.A., Myers P.N., Gentry S., Prushan M., Tam-Chang S.-W., Stoll S.L. Luminescence of Ln(III) dithiocarbamate complexes (Ln = La, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy) // Inorg. Chem. – 2008. – V. 47. – I. 7. – P. 1512-1523.
137. Rogers J.E., Weiss S.J., Kelly L.A. Photoprocesses of naphthalene imide and diimide derivatives in aqueous solutions of DNA // J. Am. Chem. Soc. – 2000. – V. 122. – N. 3. – P. 427-436.
138. Salet C., Bensasson R. Studies on thymine and uracil triplet excited state in acetonitrile and water // Photochem. and Photobiol. – 1975. – V. 22. – I. 6. – P. 231-235.
139. Samanta A., Ramachandram B., Saroja G. An investigation of the triplet state properties of 1,8-naphthalimide: a laser flash photolysis study // J. Photochem. and Photobiol., A: Chem. – 1996. – V. 101. – I. 1. – P. 29-32.
140. Scaravaggi S., Macerata E., Galletta M., Mossini E., Casnati A., Anselmi M., Sansone F., Mariani M. Hydrophilic 1,10-phenanthroline derivatives for selective Am(III) stripping into aqueous solutions // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2015. – V. 330. – I. 3. – P. 1811-1820.
141. Sengupta A., Godbole S.V., Mohapatra P.K., Iqbal M., Huskens J., Verboom W. Judd–Ofelt parameters of diglycolamide-functionalized calix[4]arene Eu³⁺ complexes in room temperature ionic liquid for structural analysis: Effects of solvents and ligand stereochemistry // Journal of Luminescence. – 2014. – V. 148. – P. 174-180.
142. Shelton A.H., Sazanovich I.V., Weinstein J.A., Ward M.D. Controllable three-component luminescence from a 1,8-naphthalimide/Eu(III) complex: white light

emission from a single molecule // Chem. Comm. – 2012. – V. 48. – N. 22. – P. 2749-2751.

143. Singh A.K., Singh S.K., Prakash R., Rai S.B. Structural and optical properties of Sm(DBM)₃Phen doped in poly(methylmethacrylate) (PMMA): An evidence for cascading energy transfer process // Chem. Phys. Lett. – 2010. – V. 485. – I. 4-6. – P. 309-314.
144. Sousa M., Kluciar M., Abad S., Miranda M. A., Castro B., Pischel U. An inhibit (INH) molecular logic gate based on 1,8-naphthalimide-sensitised europium luminescence // Photochem. Photobiol. Sci. – 2004. – V. 3. – N. 7. – P. 639-642.
145. Stein G., Wurzberg E. Energy gap law in the solvent isotope effect on radiationless transitions of rare earth ions // J. Chem. Phys. – 1975. – V. 62. – N. 1. – P. 208-213.
146. Supkowski R.M., Bolender J.P., Smith W.D., Reynolds L.E.L., De W., Horrocks Jr. W. Lanthanide ions as redox probes of long-range electron transfer in proteins // Coord. Chem. Rev. – 1999. – V. 185-186. – P. 307-319.
147. Supkowski R.M., Horrocks Jr. W.D. On the determination of the number of water molecules, q, coordinated to the europium(III) ions in solution from luminescence decay lifetimes // Inorg. Chim. Acta. – 2002. – V. 340. – P. 44-48.
148. Surdhar P.S., Armstrong D.A. Redox potential of some sulfur-containing radicals // J. Phys. Chem. – 1986. – V. 90. – P. 5915-5917.
149. Tang J., Yang H., Liu J., Wang Y., Yin X., Wang R., Huang L., Huang Z. Ln³⁺-enhanced blue fluorescence from novel excimer of 1,8-naphthalimide-conjugated PAMAM // Opt. Mater. – 2010. – V. 32. – I. 11. – P. 1417-1422.
150. Taha M., Khan I., João A.P. Complexation and molecular modeling studies of europium(III)-gallic acid-amino acid complexes // J. Inorg. Biochem. – 2016. – V. 157. – P. 25-33.
151. Tobita S., Arakawa M., Tanaka I. Electronic relaxation processes of rare-earth chelates of benzoyltrifluoroacetone // J. Phys. Chem. – 1984. – V. 88. – N. 13. – P. 2697-2702.
152. Tobita S., Arakawa M., Tanaka I. The paramagnetic metal effect on the ligand localized S₁ → T₁ intersystem crossing in the rare-earth-metal complexes with methyl salicylate // J. Phys. Chem. – 1985. – V. 89. – N. 26. – P. 5649-5654.
153. Turro C., Chung Y.C., Leventis N., Kuchenmeister M.E., Wagner P.J., Leroi G.E. Resonance Raman Spectrum of the phenanthroline anion: implications on electron delocalization in the MLCT excited state of Ru(phen)₃²⁺ // Inorg. Chem. – 1996. – V. 35. – P. 5104-5106.

154. Utochnikova V.V., Grishko A.Y., Koshelev D.S., Averin A.A., Lepnev L.S., Kuzmina N.P. Lanthanide heterometallic terephthalates: concentration quenching and the principles of the “multiphotonic emission” // Opt. Mater. – 2017. – V. 74. – P. 201-208.
155. Verma P., Sawant R.M., Pal. H. Intriguing multichannel photoinduced electron transfer in lanthanide(III)-diphenylaminesystems // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2015. – V. 17. – I. 35. – P. 23214-23225.
156. Wang J., Wang R., Yang J., Zheng Z., Carducci M.D., Cayou T., Peyghambarian N., Jabbour G.E. First oxadiazole-functionalized terbium(III) β -Diketonate for organic electroluminescence // J. Am. Chem. Soc. – 2001. – V. 123. – N. 25. – P. 6179-6180.
157. Wang X., Yan Q., Chu P., Luo Y., Zhang Z., Wu S., Wang L., Zhang Q. Analysis on fluorescence of dual excitable Eu(TTA)₃DPBT in toluene solution and PMMA // Journal of Luminescence. – 2011. – V. 131. – I. 8. – P. 1719-1723.
158. Wang Z., Ananias D., Carné-Sánchez A., Brites C.D., Imaz I., Maspoch D. Lanthanide–organic framework nanothermometers prepared by spray-drying // Advanced Functional Materials. – 2015. – V. 25. – N. 19. – P. 2824-2830.
159. Wardman P., Reduction potentials of one-electron couples involving free radical in aqueous solution // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1989. – V. 18. – N. 4. – P. 1637-1755.
160. Weissman S.I. Intramolecular energy transfer. The fluorescence of complexes of europium // J. Phys. Chem. – 1942. – V. 42. – N. 4. – P. 214-217.
161. Wright G.T. Absolute quantum efficiency of photoluminescence of anthracene crystals // Proc. Phys. Soc., Sect. B. – 1955. – V. 68. – N. 4. – P. 241-248.
162. Xiao C.-L., Wu Q.-Y., Wang C.-Z., Zhao Y.-L., Chai Z.-F., Shi W.-Q. Quantum chemistry study of uranium (VI), neptunium(V), and plutonium(IV,VI) complexes with preorganized tetradentate phenanthrolineamide ligands // Inorg. Chem. – 2014. – V. 53. – N. 20. – P. 10846-10853.
163. Xu H., Sun Q., An Z., Wei Y., Liu X. Electroluminescence from europium(III) complexes // Coord. Chem. Rev. – 2015. – V. 293-294. – P. 228-249.
164. Xu Z., Yoon J., Spring D.R. A selective and ratioetric Cu²⁺ fluorescent probe based on naphthalimide excimer–monomer switching // Chem. Comm. – 2010. – V. 46. – N. 15. – P. 2563-2565.
165. Yamase T., Kobayashi T., Sugita M., Naruke H. Europium (III) luminescence and intramolecular energy transfer studies of polyoxometalloeuropates // J. Phys. Chem. A. – 1997. – V. 101. – P. 5046-5053.

166. Yan B., Zhang H.J., Wang S.B., Ni J.Z. Photophysical properties of some binary and ternary complexes of rare earth ions with aminobenzoic acids and 1,10-phenanthroline // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. – 1998. – V. 116. – P. 209-214.
167. Yang C., Fu L.M., Wang Y., Zhang J.P., Wong W.T., Ai X.C., Qiao Y.F., Zou B.S., Gui L.L. A highly luminescent europium complex showing visible-light-sensitized red: direct observation of the singlet pathway // Angew. Chem. Int. Ed. – 2004. – V. 43 – P. 5010-5013.
168. Yang M.J., Ling Q.D., Li W.Q., Wang Y., Sun R.G., Zheng Q.B., Eptein A. Eu complex-based multiple-quantum-well electroluminescent devices as voltage indicators // J. Mater. Sci. Eng. B. – 2001. – V. 85. – P. 100-103.
169. Young R.C., Meyer T.J., Whitten D.G. Electron transfer quenching of excited states of metal complexes // J. Am. Chem. Soc. – 1976. – V. 98. – N. 1. – P. 286-287.
170. Yuster P., Weissman S.I. Effects of perturbations on phosphorescence: luminescence of metal organic complexes // J. Chem. Phys. – 1949. – V. 17. – I. 12. – P. 1182-1188.
171. Zachariasse K.A., Maçanita A.L., Kühnle W. Chain length dependence of intramolecular excimer formation with 1,n-Bis(1-pyrenylcarboxy)alkanes for n = 1–16, 22, and 32 // J. Phys. Chem. B. – 1999. – V. 103. – I. 43. – P. 9356-9365.

The author is grateful to colleagues who contributed to this work:

Academic Supervisor: Doctor of Chemical Science, Docent Mereshchenko A.S. for help in the work on the dissertation and papers;

Teacher: Doctor of Chemical Science, Prof. Plyusnin V.F. for help in experimental and theoretical work and in writing papers;

Ph.D. Bryleva Yu.A., Ph.D. Kokina T.E., deceased Doctor of Chemical Science, Prof. Larionov V.S. for the complexes provided, the greatest patience in working together and stimulating its progress;

a research team led by Prof. Michael D. Ward (University of Sheffield) for the complexes provided containing 1,8-naphthalimide fragments;

2nd year student of the Faculty of Chemistry of St. Petersburg State University Nosov V.G. for the synthesis and analysis of metal-organic framework structures based on heterometallic complexes of europium-lutetium terephthalates.

Research led by Plyusnin V.F. was supported by grants: RFBR 11-03-00268 (Laser photochemistry of molecular and organized systems, 2011–2012), RFBR 11-03-92605-KO_a in cooperation with the Royal Chemical Society of England (Switching of directed photoinduced energy and electron transfer in polynuclear metal complexes; 2011–2012) and RFBR 14-03-00692 (Photoinduced processes of energy and electron transfer for light-emitting molecular systems, nanomaterials and coordination compounds; 2014–2016).

Studies of europium-lutetium heterometallic terephthalates were performed using the facilities of the Research Park of Saint Petersburg State University (Magnetic Resonance Research Centre, Chemical Analysis and Materials Research Centre, Cryogenic Department, Interdisciplinary Resource Centre for Nanotechnology, Centre for X-ray Diffraction Studies, Centre for Optical and Laser Materials Research, Thermogravimetric and Calorimetric Research Centre, and Centre for Innovative Technologies of Composite Nanomaterials). These studies were funded by the Fellowship of the President of Russia (MD-1191.2022.1.3, study of the structure and optical properties of heterometallic terephthalates) and Russian Science Foundation (22-73-10040, synthesis of heterometallic terephthalates).