

Химия

Научная статья

УДК: 544.252.2:544.18:544.164

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ В МЕЗОГЕННЫХ
БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСАХ ЛАНТАНОИДОВ(III)

Ксения Андреевна Романова*, Юрий Геннадьевич Галяметдинов

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

ИНФОРМАЦИЯ

История статьи:

Поступила 9.10.2023

Одобрена 13.11.2023

Принята 20.11.2023

Ключевые слова:

биядерные комплексы
лантаноидов,
квантово-химическое
моделирование,
анизометрия,
возбужденные состояния,
перенос энергии

АННОТАЦИЯ

Статья включает результаты квантово-химического моделирования молекулярного строения и энергий возбужденных состояний некоторых мезогенных биядерных комплексов лантаноидов(III) с замещенными β -дикетонами и основаниями Льюиса. Проанализированы зависимости между геометрическими параметрами, особенностями строения координационных полиэдров комплексов, вероятностью проявления ими жидкокристаллических свойств и эффективностью люминесценции. По рассчитанным значениям низших синглетных и триплетных возбужденных состояний лигандов были построены диаграммы энергетических уровней и установлены основные каналы внутримолекулярного переноса энергии между возбужденными уровнями лигандов и ионов лантаноидов(III). Рассмотрена возможность межионного переноса энергии и предложено лигандное окружение для получения мезогенных биядерных комплексов лантаноидов(III) с интенсивной люминесценцией.

DOI:

10.18083/LCAppl.2024.1.22

Для цитирования:

Романова К. А., Галяметдинов Ю. Г. Моделирование процессов переноса энергии в мезогенных биядерных комплексах лантаноидов(III) // Жидк. крист. и их практич. использ. 2024. Т. 24, № 1. С. 22–35.

*Адрес для переписки: ksenuya@mail.ru

© Романова К. А., Галяметдинов Ю. Г., 2024

Chemistry

Research Article

**SIMULATION OF ENERGY TRANSFER PROCESSES IN MESOGENIC
BINUCLEAR COMPLEXES OF LANTHANIDES(III)**

Kseniya A. Romanova*, Yuriy G. Galyametdinov

Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

ARTICLE INFO:

ABSTRACT

Article history:

Received 9 October 2023

Approved 13 November 2023

Accepted 20 November 2023

Key words:

binuclear lanthanide
complexes,
quantum-chemical simulation,
anisometry,
excited states,
energy transfer

Quantum-chemical simulation of the molecular structure and excited state energies of some mesogenic binuclear complexes of lanthanides(III) with substituted β -diketones and Lewis bases have been performed. Correlations between geometric parameters, structural features of the complexes' coordination polyhedra, potential liquid-crystalline properties, and luminescence efficiency were analyzed. According to the calculated values of the lowest singlet and triplet excited states of the ligands, energy level diagrams were constructed and the main channels of intramolecular energy transfer between the excited levels of the ligands and lanthanide(III) ions were defined. The process of interionic energy transfer was elucidated and the ligand environment for the creation of mesogenic binuclear lanthanide(III) complexes with intense luminescence was proposed.

DOI:

10.18083/LCAppl.2024.1.22

For citation:

Romanova K. A., Galyametdinov Yu. G. Simulation of energy transfer processes in mesogenic binuclear complexes of lanthanides(III). *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2024, **24** (1), 22–35 (in Russ.).

*Corresponding author: ksenuya@mail.ru

© Romanova K. A., Galyametdinov Yu. G., 2024

Введение

Процессы внутримолекулярного переноса энергии, приводящие к заселению $4f$ возбужденных состояний ионов лантаноидов(III) (Ln(III)), при которых широкополосные возбужденные состояния лигандов взаимодействуют с узкими и долгоживущими состояниями Ln(III) , открывают подходы к подбору люминесцентных молекулярных систем с желаемыми свойствами. Один из таких подходов заключается в использовании преимуществ направленной передачи энергии между двумя или большим числом ионов Ln(III) . В число таких систем входят биядерные комплексы, содержащие два одинаковых или различных иона Ln(III) [1, 2].

В настоящее время значительное внимание уделяется изучению биядерных комплексов Ln(III) , которые проявляют повышенную эффективность люминесценции по сравнению с моноядерными комплексами с одинаковым ионом Ln(III) и схожими лигандами [1–3]. Это могут быть комплексы, содержащие только ионы Ln(III) или включающие ион Ln(III) и какой-нибудь переходный элемент. В биядерных комплексах Ln(III) , в которых в качестве «антенных» центров используются комплексы переходных металлов, могут проявлять большую эффективность внутримолекулярного переноса энергии благодаря включению хромофорных d -элементов (Ru(II) , Re(I) , Os(II) , Au(I) , Pt(II) , Ir(III)) для возбуждения сенсibilизированной люминесценции ионов европия(III) (Eu(III)), неодима(III) (Nd(III)), иттербия(III) (Yb(III)) или эрбия(III) (Er(III)) за счет $d-f$ переноса энергии. Применение переходных металлов в $d-f$ гибридных комплексах объясняется их многочисленными полезными свойствами, к которым относятся эффективное поглощение света в видимой области, долгоживущие возбужденные состояния, как правило, с переносом заряда от металла к лиганду, которые могут выступать в качестве доноров энергии. По сравнению с органическими хромофорами данные состояния часто отличаются относительно низкой энергией, соответствующей $f-f$ уровням ионов Pr(III) , Nd(III) , Er(III) , Yb(III) с люминесценцией в ближней инфракрасной области. Так, в твердых образцах биядерных комплексов Ln(III) с переходными металлами в результате фотовозбуждения хромофоров Pt(II) наблюдалось излучение каждого из Ln(III) в ближней инфра-

красной области с временем жизни, превышающим время жизни водных растворов моноядерных комплексов Ln(III) [4].

Однако низколежащие энергетические возбужденные состояния переходных металлов, отвечающие за излучение в ближнем ИК-диапазоне, часто легко гасятся осцилляторами O-H , N-H и C-H . Для обеспечения эффективной люминесценции стремятся свести к минимуму присутствие данных функциональных групп вблизи металлического центра. Для этого проводят синтез широко известных β -дикетонатных комплексов Ln(III) , достигая полного насыщения координационной сферы ионов за счет N,N -бидентатных лигандов.

Биядерные комплексы с разными ионами Ln(III) используются для усиления люминесценции определенного иона. Например, в содержащих тербий(III) (Tb(III)) биядерных комплексах ион Tb(III) получает энергию возбуждения от лигандов и передает ее другому иону Ln(III) , входящему в состав комплекса. Ионы гадолиния(III) не участвуют в процессе переноса энергии, но обеспечивают лучшую передачу энергии через мостиковые атомы и группы к близлежащему Ln(III) . Более эффективный перенос энергии между комплексами достигается с помощью полиазиновых мостиковых лигандов, которые также могут использоваться при создании супрамолекулярных ансамблей. Подобные лиганды связываются с металлическими центрами посредством координационной ковалентной связи с использованием неподеленной электронной пары азота. Наиболее распространенными полиазиновыми лигандами, используемыми при синтезе биядерных комплексов Ln(III) , являются 2,2'-бипиримидин (Bpm), 2,3,5,6-тетракис(2-пиридил)пиразин (Tpp) и 3,6-бис(2-пиридил)-1,2,4,5-тетразин (Bptz) и др. [5].

Подбор подходящего лигандного окружения, в зависимости от природы центрального иона Ln(III) , позволяет добиться эффективного внутримолекулярного переноса энергии, в том числе за счет отдельной сенсibilизации каждого из ионов Ln(III) в составе комплексов. Большинство антенных лигандов, используемых для усиления люминесценции Ln(III) в их координационных соединениях, осуществляют возбуждение ионов в УФ-области спектра. Применение в синтезе комплексов замещенных β -дикетонов, определяющих проявление жидкокристаллических (ЖК) свойств у мезогенных комплексов Ln(III) [6–8], дает воз-

возможность не только управлять эффективностью их люминесценции, но и ориентировать молекулы под действием внешних электрических и магнитных полей за счет значительной анизотропии магнитной восприимчивости соединений.

Прогнозирование свойств ЖК-комплексов Ln(III) до стадии синтеза и их поведения в составе материалов можно осуществлять методами молекулярного моделирования [9–12]. Моделирование позволяет подобрать подходящие для экспериментального получения структуры с целью создания полифункциональных материалов для оптоэлек-

троники на основе соединений Ln(III), наночастиц и ЖК-полимеров [13–16]. В данной работе представлены результаты квантово-химического моделирования молекулярного строения и энергий низших возбужденных состояний ряда мезогенных биядерных комплексов Ln(III) (Eu(III), Tb(III), Sm(III)) с замещенным β-дикетоном и различными основаниями Льюиса (рис. 1). Цель работы состояла в изучении влияния природы основания Льюиса на эффективность люминесценции комплексов и возможность проявления ими ЖК-свойств.

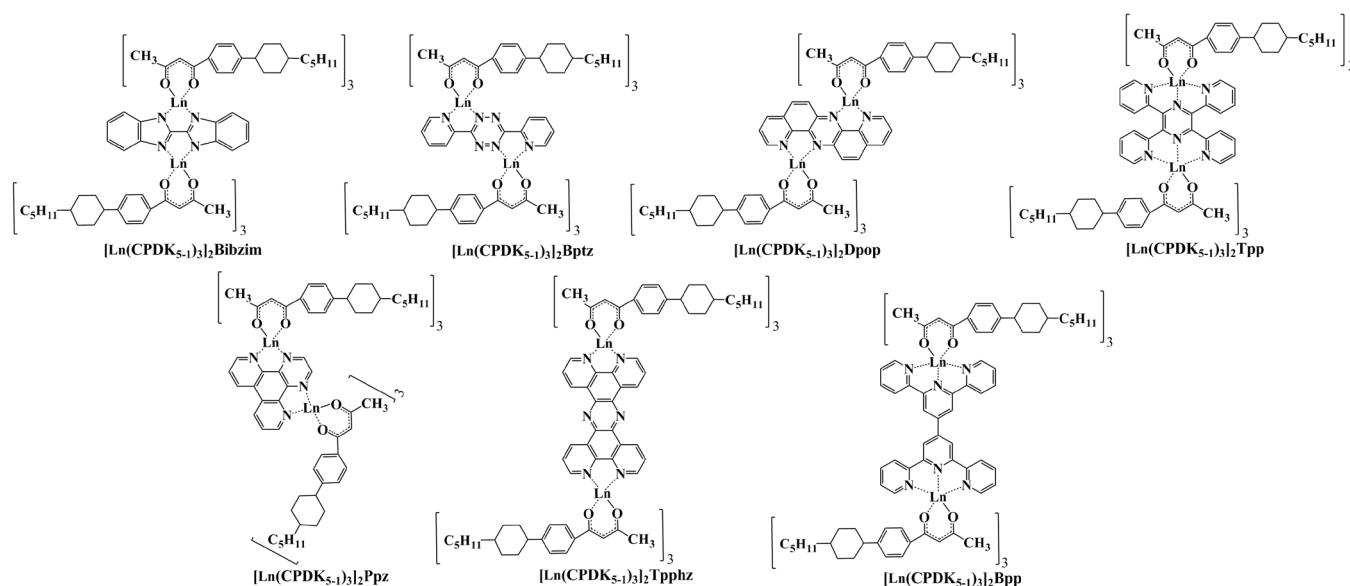


Рис. 1. Структурные формулы изученных биядерных комплексов Ln(III). Ln(III) = Eu(III), Tb(III), Sm(III)

Fig. 1. Chemical structures of the studied binuclear Ln(III) complexes. Ln(III) = Eu(III), Tb(III), Sm(III)

Методика моделирования

Для оптимизации геометрии лигандов и координационных полиэдров комплексов Ln(III) был использован метод теории функционала плотности с обменно-корреляционным функционалом PBE [17]. Расчеты проводились в газовой фазе в программе *Priroda 06* [18, 19] без учета симметрии. В качестве базисных наборов были использованы аналоги базисных наборов Даннинга – релятивистский базисный набор *rL11* для ионов Ln(III) и *rL1* для остальных атомов [20].

Рассчитываемые в статье биядерные комплексы Ln(III) (рис. 1) включают до 370 атомов, поэтому для понижения вычислительных затрат

для моделирования равновесной геометрии биядерных комплексов Ln(III) в программе *МОРАС2016* [21] был выбран полуэмпирический метод *RMI* [22] совместно с моделью *Sparkle* [23, 24], которая была специально создана для оптимизации геометрии комплексов Ln(III).

Типы координационных полиэдров были определены в программе *SHAPE* [25–27], параметров полиэдров Вороного–Дирихле (ПВД) рассчитаны в программном пакете *ToposPro V. 5.3.3.4* [28].

Для определения значений низших синглетных и триплетных возбужденных состояний лигандов были использованы оптимизированные геометрии комплексов Gd(III) с соответствующими лигандами вида Gd(CPDK₅₋₁)₃(H₂O)₂ и

и $\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3\text{L}$, где $\text{L} = \text{Bibzim}$, Bptz , Dpor , Prpz , Trpphz , Vpp или Trp . Расчеты были выполнены методом *TDDFT* с использованием функционала *PBE0* в программе *Firefly v. 8.2.0* [29, 30]. Для иона $\text{Gd}(\text{III})$ был выбран скалярный квазирелятивистский *4f-in-core* псевдопотенциал *ЕСР53МWB* с соответствующим базисным набором [31, 32], для остальных атомов – *6-31G(d,p)*. Для определения экспериментальных значений триплетных энергетических уровней были использованы спектры фосфоресценции комплексов $\text{Gd}(\text{III})$ с соответствующими лигандами, на которых наблюдается четкая полоса фосфоресценции лигандов.

Результаты и их обсуждение

В качестве объектов исследования были выбраны биядерные комплексы $\text{Ln}(\text{III})$, различающиеся природой центрального иона $\text{Ln}(\text{III})$ ($\text{Eu}(\text{III})$, $\text{Tb}(\text{III})$, $\text{Sm}(\text{III})$) и лигандным окружением (рис. 1). В качестве лигандов был выбран замещенный β -дикетон CPDK_{5-1} , входящий в состав мезогенных комплексов $\text{Ln}(\text{III})$ и обуславливающий проявление ими ЖК-свойств [6–8]. Выбранные мостико-

вые лиганды позволяют реализовать различные варианты расположения координационных центров ионов $\text{Ln}(\text{III})$ относительно плоскости мостиковых лигандов в биядерных комплексах (рис. 2). В публикации [33] указаны несколько видов подобной ориентации. В случае «линейного» типа (рис. 2, а) плоскость « $\text{Ln} - \text{Ln}$ » совпадает с плоскостью мостикового лиганда, а координационные центры $\text{Ln}(\text{III})$ оказываются симметричны друг другу. «Ступенчато-параллельная» ориентация (рис. 2, б) соответствует ступенчатой ориентации координационных центров $\text{Ln}(\text{III})$. Когда взаимная ориентация между осями двух координационных центров мостикового лиганда является линейной (например, для комплексов с Trpphz , Vpp и Trp) или ступенчато-параллельной (например, для комплексов с Bptz и Dpor), терминальные лиганды располагаются над и под плоскостью мостикового лиганда примерно параллельно друг другу. «Угловой» тип (рис. 2, в) характеризуется расположением координационных центров ионов $\text{Ln}(\text{III})$ под углом друг к другу, ему соответствует комплекс с лигандом Prpz (рис. 1).

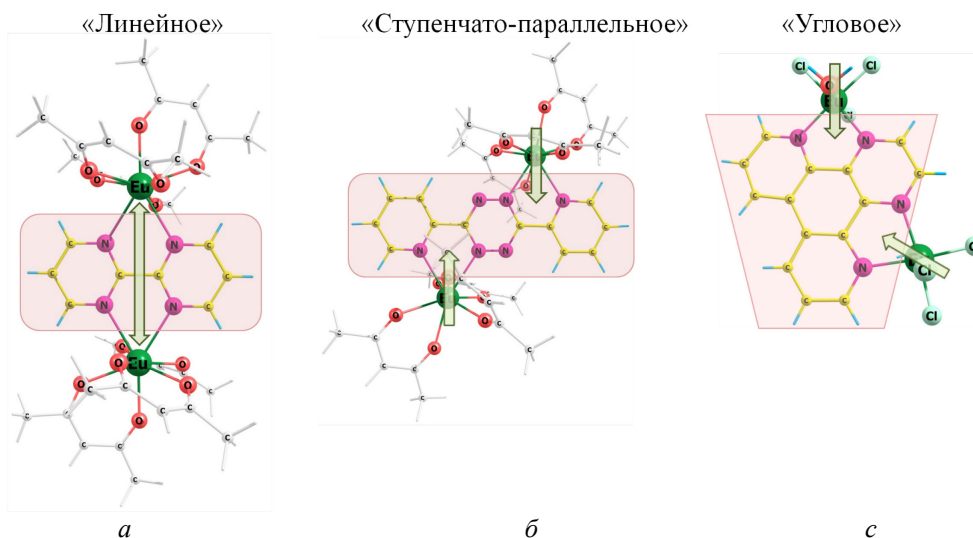


Рис. 2. Варианты расположения координационных центров ионов $\text{Ln}(\text{III})$ относительно плоскости мостиковых лигандов в биядерных комплексах $\text{Ln}(\text{III})$

Fig. 2. Orientation types of $\text{Ln}(\text{III})$ ions coordination centers relative to the plane of bridging ligands in binuclear $\text{Ln}(\text{III})$ complexes

В координационные полиэдры большинства из рассматриваемых биядерных комплексов Ln(III) (рис. 1) входят ион Ln(III) и восемь атомов из его первой координационной сферы – шесть атомов кислорода от трех β -дикетонатов CPDK₅₋₁ и два атома азота мостикового лиганда (Bibzim, Bptz, Dpop, Ppz, Tpphz). Данные комплексы имеют общий тип полиэдра – тригональный додекаэдр (TDD-8, D2d). В координационную сферу ионов Ln(III) в комплексах с Bpp и Tpp попадают три атома азота от оснований Льюиса, поэтому данные комплексы отличаются типом координационного полиэдра. По результатам, полученным в программе *SHAPE*, для комплексов [Ln(CPDK₅₋₁)₃]₂Bpp он представляет собой гиробифастигиум или двускатный повернутый бикупол Джонсона J26 (JGBF-8, D2d), комплексам [Ln(CPDK₅₋₁)₃]₂Tpp соответствует двухшапочная тригональная призма (BTPR-8, C2v). При этом по результатам расчетов для комплексов Ln(III) с Bpp и Tpp наблюдались большие отклонения заданного набора положений атомов в оп-

тимизированных геометриях комплексов от вершин идеальных эталонных многогранников, чем в случае комплексов, координирующих основание Льюиса по двум атомам азота.

Стартовые геометрии полиэдров ионов Ln(III) были взяты из Кембриджской базы [34] по экспериментальным данным рентгеноструктурного анализа для схожих структур комплексов [35–37]. Затем β -дикетоны в модельных соединениях были заменены на CPDK₅₋₁, придающие комплексам Ln(III) ЖК-свойства, и соответствующие мостиковые лиганды. Для расчета были выбраны изомеры с расположенными крест-накрест объемными алкильными заместителями в β -дикетонах, отвечающие наименьшим стерическим затруднениям [9–13]. На рисунке 3 представлены в качестве примера полученные в ходе оптимизации геометрии мезогенных биядерных комплексов Eu(III), некоторые из их геометрических параметров приведены в табл. 1 в сравнении с модельными соединениями.

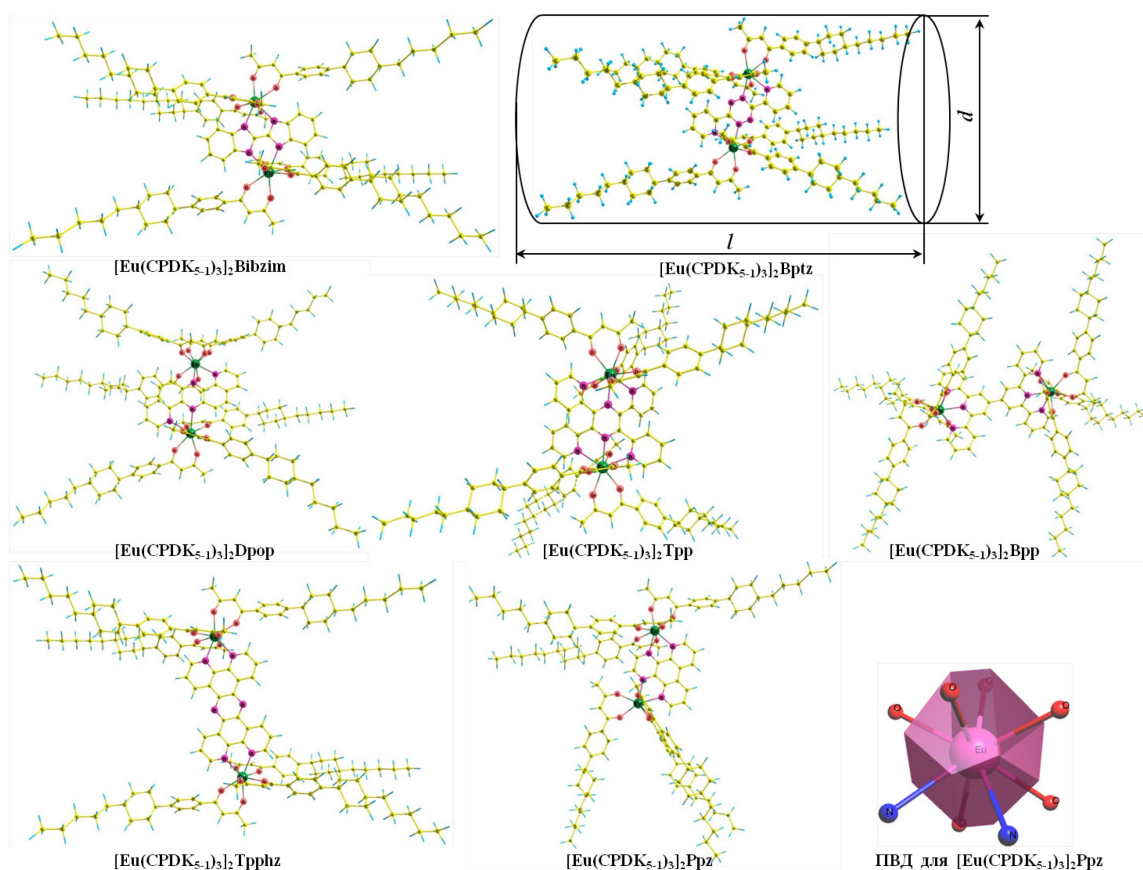


Рис. 3. Оптимизированные геометрии биядерных комплексов Eu(III)

Fig. 3. Optimized structures of binuclear Eu(III) complexes

Приведенные в табл. 1 углы и длины связей в ближайшем координационном окружении Eu(III) близки к аналогичным параметрам, замеренным у модельных соединений [35–37], и сопоставимы с данными у моноядерных мезогенных комплексов Eu(III) со схожим лигандным окружением [9–13]. Средняя длина связи Eu–O в рассчитанных мезогенных биядерных комплексах составляет порядка 2,44–2,46 Å и отличается не более чем на 0,1 Å от модельных соединений. Усредненные значения длин связей Eu–N в диапазоне от 2,55 до 2,59 Å еще меньше отличаются от параметров у модельных комплексов. Рассчитанные величины углов у мезогенных соединений совпадают с экспериментальными в пределах 5 градусов. Значительное различие порядка 10 градусов, по сравнению с мо-

дельными соединениями, было замечено в значениях углов OEuO, что вызвано наличием объемных заместителей в β-дикетонах CPDK₅₋₁.

По геометрическим параметрам оптимизированных геометрий мезогенных комплексов Ln(III) можно прогнозировать проявление ими ЖК-свойств до экспериментального получения. Для этого используют величину анизотропии их геометрии (анизометрии), рассчитываемую через отношение длины (*l*) к диаметру (*d*) фигуры вращения молекулы (*l/d*) (рис. 3). У ранее рассчитанных моноядерных комплексов Ln(III) со схожими β-дикетонами и основаниями Льюиса, у которых экспериментально были обнаружены ЖК-свойства, этот параметр составляет от 2,5 до 3,5 [9–13].

Таблица 1. Некоторые структурные параметры (усредненные длины связей в Å, углы в градусах) изученных и модельных биядерных комплексов Ln(III)

Table 1. Structural parameters (average bond lengths in Å, angles in degrees) of studied and model binuclear Ln(III) complexes

Комплекс	Ln–O	C–O	Ln–N	OLnO ¹	NLnN	NLnO ²	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l/d</i>
[Eu(CPDK ₅₋₁) ₃] ₂ Bibzim	2,44	1,27	2,57	61,2	67,6	71,2	36,77	20,30	1,81
[Eu(CPDK ₅₋₁) ₃] ₂ Bptz	2,45	1,26	2,59	61,3	64,3	70,1	36,07	20,69	1,74
[Eu(CPDK ₅₋₁) ₃] ₂ Dpop	2,45	1,27	2,57	61,4	66,6	71,9	33,78	27,79	1,22
[(CPDK ₅₋₁) ₃ Eu(Dpop)Sm(CPDK ₅₋₁) ₃]	2,46	1,27	2,58	61,9	66,7	71,3	33,72	27,69	1,22
[Eu(CPDK ₅₋₁) ₃] ₂ Ppz	2,44	1,27	2,56	61,4	64,2	72,7	33,72	29,78	1,13
[Eu(CPDK ₅₋₁) ₃] ₂ Tpphz	2,44	1,27	2,55	61,2	64,2	73,4	43,21	35,22	1,23
[Eu(CPDK ₅₋₁) ₃] ₂ Bpp	2,46	1,27	2,57	61,2	63,7	63,3	40,43	33,07	1,22
[(CPDK ₅₋₁) ₃ Eu(Bpp)Tb(CPDK ₅₋₁) ₃]	2,43	1,28	2,53	61,8	64,4	65,3	40,78	32,00	1,27
[Eu(CPDK ₅₋₁) ₃] ₂ Tpp	2,46	1,26	2,57	61,5	63,2	65,6	38,43	25,44	1,51
[Eu(NTA) ₃] ₂ Bpm [35] ³	2,36	1,26	2,61	71,6	62,4	73,4	26,20	20,70	1,27
[Eu(DBM) ₃] ₂ Bpm [36] ³	2,34	1,27	2,68	71,8	60,4	72,9	23,10	16,50	1,40
[Gd(TTA) ₃] ₂ Bptz [37] ³	2,34	1,26	2,62	72,9	62,1	71,1	21,60	13,60	1,59

Примечание: ¹OEuO – усредненное значение углов между ионом Eu(III) и атомами O- в одном β-дикетоне; ²NEuO – усредненное значение углов между атомами N, Eu(III) и ближайшим атомом O-; ³NTA – 4,4,4-трифтор-1-(2-нафтил)-1,3-бутандион; Bpm – 2,2'-бипиримидин; DBM – 1,3-дифенил-1,3-пропандион; TTA – 4,4,4-трифтор-1-(2-тиенил)-1,3-бутандион

У рассчитанных биядерных комплексов прогнозируемо оказались намного меньшие величины анизометрии в диапазоне от 1,13 до 1,81 (табл. 1). Присутствие в молекуле двух координационных полиэдров ионов Ln(III) существенно повышает ширину молекулы, которая превышает практически в два раза значение у моноядерных комплексов Ln(III) со схожим лигандным окружением [9–13]. Наибольшие величины анизометрии были отмечены у комплексов с мостиковыми лигандами Bibzim и Bptz. Для комплекса с лигандом Dpop изначально-

но также предполагалось существенное отношение (*l/d*), однако ступенчато-параллельное расположение координационных центров ионов привело к значительному росту ширины молекулы, а в результате к меньшей величине анизометрии.

В качестве основной цели работы было выбрано изучение влияния природы основания Льюиса на эффективность люминесценции комплексов, поэтому с целью экономии расчетного времени и вычислительных ресурсов не были рассмотрены варианты лигандного окружения

с большей длиной алкильных заместителей в β -дикетонах, которые чаще используются при синтезе мооядерных ЖК комплексов Ln(III) [9–13]. Также стоит принять во внимание, что расчет осуществлялся без учета влияния соседних молекул, следовательно, за счет межмолекулярных взаимодействий в мезофазе возможно существенное уменьшение ширины молекулы и параметра d при сохранении ее длины l , как и было показано в ходе молекулярно-динамического моделирования данных соединений при температурах их фазовых переходов в ЖК-состояние [11]. В результате форме молекул будет соответствовать большие величины анизотрии.

Применение подхода полиэдров Вороного–Дирихле (ПВД) [38, 39] при изучении комплексов Ln(III) позволяет рассмотреть особенности строения первой координационной сферы ионов Ln(III), а по величине параметра G_3 оценить степень асимметрии в окружении Ln(III) и межмолекулярные взаимодействия. На рисунке 3 в качестве примера приведен ПВД одного из рассмотренных би-

ядерных мезогенных комплексов, представляющий собой выпуклый многогранник. Полученные в результате расчетов параметры ПВД, а именно объемы ПВД (V_{VDP}), радиусы сферических доменов (R) и величины нормированного второго момента инерции G_3 , оказались схожими для обоих ионов Ln(III), входящих в состав одного комплекса, поэтому в табл. 2 представлены их средние величины. Для комплексов Ln(III) величины G_3 чаще попадают в интервал от 0,081 до 0,085, как и в случае рассчитанных в данной работе соединений. Чуть меньшие величины G_3 у комплексов с Bpp и Tpp характеризуют большую степень сферичности окружения ионов Eu(III). В случае мооядерных ЖК-комплексов Ln(III) наблюдались схожие значения параметров [12]. К примеру, величины рассчитанных радиусов R (1,434–1,463) близки по величине к ранее рассчитанным параметрам для ЖК мооядерных комплексов Ln(III) (1,454–1,468), обладающих смектической мезофазой, при схожих объемах ПВД от 12,86 до 13,25 Å³.

Таблица 2. Характеристики полиэдров Вороного–Дирихле и вертикальные энергии (ΔE) возбужденных состояний изученных биядерных комплексов Eu(III) в сравнении с экспериментальными данными

Table 2. Characteristics of Voronoi–Dirichlet polyhedra and vertical energies (ΔE) of the excited states of the studied binuclear Eu(III) complexes in comparison with experimental data

Комплекс	V_{VDP} , Å ³	R , Å	G_3	ΔE , эВ			
				Лиганд	Рассчитанные		Экспериментальные T_1
					S_1	T_1	
Eu ₂ (CPDK ₅₋₁) ₆ Bptz	13,11	1,463	0,0822	Bptz	2,731	2,318	2,344 [42]
Eu ₂ (CPDK ₅₋₁) ₆ Dpop	12,96	1,457	0,0816	Dpop	2,923	2,047	–
Eu ₂ (CPDK ₅₋₁) ₆ Ppz	12,94	1,457	0,0817	Ppz	2,610	2,008	1,984 [43]
Eu ₂ (CPDK ₅₋₁) ₆ Tpphz	12,88	1,454	0,0814	Tpphz	2,992	2,234	–
Eu ₂ (CPDK ₅₋₁) ₆ Bpp	12,36	1,434	0,0804	Bpp	3,046	2,604	–
Eu ₂ (CPDK ₅₋₁) ₆ Tpp	12,37	1,435	0,0804	Tpp	2,642	2,375	2,305 [44]
Eu ₂ (CPDK ₅₋₁) ₆ Bibzim	12,99	1,458	0,0819	Bibzim	2,686	2,088	2,071 [43]

Таким образом, можно предположить, что раз строение и параметры координационных полиэдров рассчитанных комплексов и величины их анизотропии геометрии близки к значениям для ЖК-соединений, то рассматриваемые комплексы в перспективе также могут проявить ЖК-свойства, особенно комплексы с мостиковыми лигандами Bibzim и Bptz.

Для оценки интенсивности люминесценции комплексов Ln(III), подбора для них лигандного окружения и действующих компонентов для создания полифункциональных оптоэлектронных материалов на их основе необходима детальная информация об особенностях протекающих в соединениях фотофизических процессах, каналах внутримолекулярного переноса энергии между

возбужденными уровнями лигандов и Ln(III), а также вероятности межйонного переноса энергии. Проведенные нами ранее расчеты биядерных комплексов Ln(III) показали, что поскольку лиганды в комплексах Ln(III) слабо взаимодействуют друг с другом, биядерный комплекс может быть разделен на отдельные фрагменты, воспроизводящие электростатические эффекты влияния ионов на электронную и геометрическую структуру лигандов [40]. Поэтому с целью снижения вычислительных затрат расчет энергий низших возбужденных состояний проводился для комплексов Gd(III) вида $\text{Gd}(\text{CPDK}_{5-1})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ и $\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3\text{L}$, где L – соответствующее основание Льюиса (Bibzim, Bptz, Dpop, Ppz, Tpphz, Bpp или Tpp). В случае β -дикетона CPDK_{5-1} рассчитанные энергии низших синглетного (S_1) и триплетного (T_1) возбужденных уровней составили 4,022 и 2,493 эВ, соответственно. Экспериментально для β -дикетона был измерен триплетный уровень порядка 2,480 эВ [41]. Для остальных лигандов, входящих в состав биядерных комплексов, энергии возбужденных состояний представлены в табл. 2 с учетом локализации возбужденного состояния на отдельном лиганде.

Основные каналы внутримолекулярного и межйонного переноса энергии возбуждения можно проследить на примере некоторых из рассчитанных комплексов на рис. 4. Энергии мультиплетов ионов Ln(III) были извлечены из экспериментальных данных [45], так как внутренние $4f$ -оболочки

ионов экранированы внешними орбиталями, мало подвержены влиянию окружения и незначительно взаимодействуют с лигандами.

Энергетическое соответствие между триплетным состоянием антенного лиганда и резонансным уровнем иона Ln(III) является необходимым фактором, определяющим эффективность люминесценции комплексов Ln(III). Эффективность переноса энергии от лиганда к иону Ln(III) в некоторой степени пропорциональна степени перекрытия спектра фосфоресценции лиганда и спектра поглощения иона Ln(III). Для осуществления переноса энергии на ион Ln(III) энергия низшего триплетного возбужденного уровня лиганда (T_1) должна быть почти равна энергии резонансного уровня иона или превышать ее. В случае комплексов Eu(III) действует эмпирическое правило [46], согласно которому эффективным данный процесс будет, если триплетное состояние лиганда и резонансный 5D_0 уровень иона различаются в энергии на 0,310–0,434 эВ. В случае комплексов Tb(III) желательно, чтобы разница между T_1 лиганда и резонансным 5D_4 мультиплетным уровнем иона находилась в промежутке от 0,310 до 0,496 эВ. В случае большего различия в значениях энергий может существенно снизиться эффективность и скорость переноса, а при меньшей разнице повыситься вклад обратного переноса с иона на лиганд или межлигандного переноса.

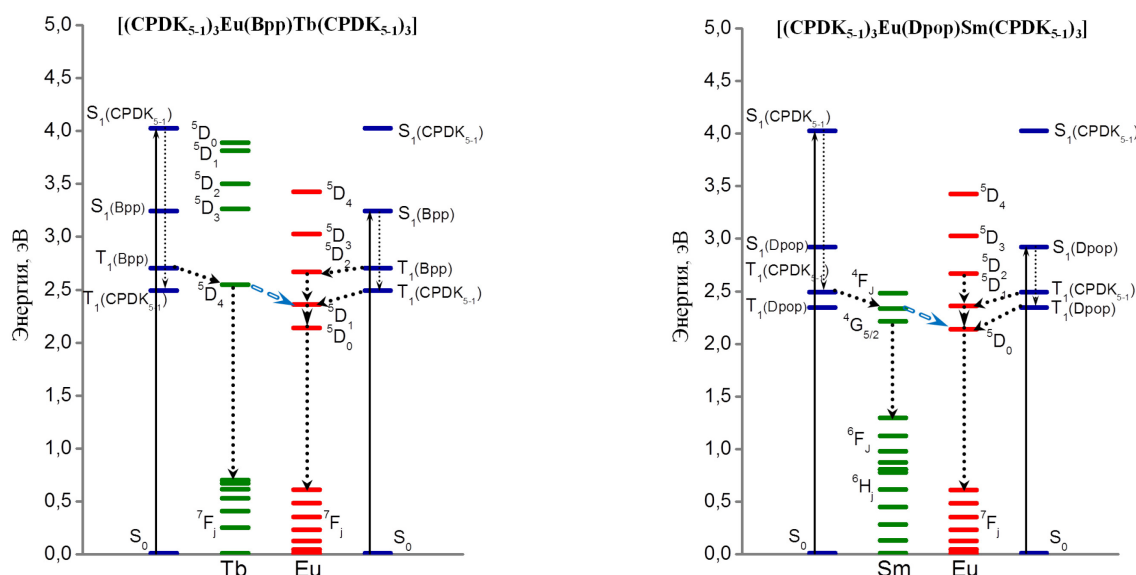


Рис. 4. Рассчитанные положения низших триплетных и синглетных возбужденных уровней лигандов в биядерных комплексах Ln(III) относительно экспериментальных мультиплетов ионов Ln(III)

Fig. 4. Calculated values of the lowest triplet and singlet excited states of the ligands in binuclear Ln(III) complexes relative to the experimental multiplets of Ln(III) ions

На рисунке 4 представлены наиболее энергетически подходящие пары ионов Ln(III) в зависимости от положения возбужденных уровней их лигандного окружения. Рассчитанный триплетный энергетический уровень лиганда CPDK₅₋₁ (2,493 эВ) на 0,352, 0,279 и 0,225 эВ выше возбужденных состояний Eu(III) (2,141 эВ), Sm(III) (2,214 эВ) и Er(III) (2,268 эВ), но меньше возбужденных состояний Tb(III) (2,549 эВ) и Dy(III) (2,611 эВ). Следовательно, можно ожидать, что перенос энергии от β-дикетона к Tb(III) и Dy(III) не будет благоприятным. Также стоит отметить, что экспериментально определенное триплетное состояние комплексообразующего лиганда CPDK₅₋₁ в комплексе Gd(III) при 2,480 эВ большим образом подходит для сенсibilизации ионов Eu(III), чем Er(III) и Sm(III), который отличается гашением излучения в результате переходов между различными мультиплетами иона.

В случае биядерного комплекса [(CPDK₅₋₁)₃Eu(Bpp)Tb(CPDK₅₋₁)₃] триплетные состояния β-дикетона CPDK₅₋₁ (2,493 эВ) могут участвовать только в переносе энергии на мультиплет ⁵D₁ (2,359 эВ) Eu(III) (рис. 4), так как подуровень ⁵D₄ мультиплета иона Tb(III) расположен выше по энергии при 2,549 эВ. Подобное расположение триплетного уровня лиганда относительно уровней иона Eu(III) является энергетически выгодным, что подтверждают экспериментальные и теоретические исследования [10, 13, 47–49]. Интенсивная люминесценция, как правило, наблюдается в комплексах Eu(III), если в переносе энергии участвует ⁵D₁ подуровень мультиплета, расположенный выше излучающего ⁵D₀ уровня, что реализуется в случае β-дикетона. В случае комплекса [(CPDK₅₋₁)₃Eu(Dppr)Sm(CPDK₅₋₁)₃] β-дикетон также не переносит энергию возбуждения непосредственно на излучающий уровень.

Использованные в данной работе мостиковые лиганды выполняют две роли. Во-первых, они действуют как любой другой лиганд, координирующий центры Ln(III) с помощью своих N,N-бидентатных хелатирующих центров. Кроме того, в отличие от таких лигандов, как 2,2'-бипиридин и 1,10-фенантролин, эти мостиковые лиганды являются низкоэнергетическими хромофорами с умеренной интенсивностью, подходящей для длинноволнового возбуждения. Данные хромофорные звенья непосредственно координируются с Ln(III) для оптимальной сенсibilизации их люминесцен-

ции, но приводят к большему расстоянию между ионами Ln(III) по сравнению с такими мостиковыми лигандами, как 2,2'-бипиридин (Bpm). В случае комплексов с Bpm расстояние Ln(III)–Ln(III) составляет порядка 6,83 Å, тогда как для комплекса с Bibzim расстояние Ln(III)–Ln(III) будет наименьшим среди рассмотренных биядерных комплексов – 6,74 Å. Поскольку Bibzim является коротким мостиковым, он способствует более быстрой передаче энергии между Ln(III).

При возбуждении люминесцентный центр Tb(III) действует как антенна для Eu(III) в комплексе [(CPDK₅₋₁)₃Eu(Bpp)Tb(CPDK₅₋₁)₃], а лиганд Bpp в силу межионного расстояния в 12,19 Å способствует передаче энергии возбуждения на Eu(III), что приводит к сенсibilизированной люминесценции ионов. В случае комплекса [(CPDK₅₋₁)₃Eu(Dppr)Sm(CPDK₅₋₁)₃] с Dppr расстояние между ионами будет еще меньше – порядка 7,83 Å. Ион Tb(III) передает дополнительную энергию на Eu(III) через канал ⁵D₄(Tb) → ⁵D₁(Eu). Подобный эффект дополнительного возбуждения иона можно предположить и в биядерном комплексе с ионом Sm(III) (рис. 4).

Немаловажную роль в переносе энергии играет взаимное расположение ионов Ln(III) в биядерном комплексе. Поскольку мостиковые лиганды Bptz и Bibzim являются более короткими по сравнению с Prz и другими рассмотренными в данной статье лигандами, они обеспечивают наименьшее расстояние между Ln(III), что способствует более быстрой передаче энергии от Ln(III) к Ln(III). Вместо второго иона Ln(III) в подобных биядерных комплексах могут быть использованы также ионы Ru(II), Re(I), Os(II), Au(I), Pt(II), Ir(III) и др. В каждом из подобных разноионных комплексов реализуются свои механизмы и каналы внутримолекулярного переноса энергии. К примеру, триплетный энергетический уровень мостикового лиганда Trp (2,375 эВ) на 0,234, 0,161 и 0,107 эВ расположен выше возбужденных состояний Eu(III) (2,141 эВ), Sm(III) (2,214 эВ) и Er(III) (2,268 эВ), но меньше возбужденных состояний Tb(III) (2,549 эВ) и Dy(III) (2,611 эВ). В результате не следует ожидать эффективного переноса энергии от Trp к ионам Sm(III), Tb(III) и Dy(III). Согласно экспериментальным данным, синглетный энергетический уровень (*S*₁) мостикового лиганда Trp расположен примерно на 2,616 эВ [44], по результатам расчета – 2,642 эВ.

Следовательно, разница в энергиях между синглетным уровнем и триплетным уровнями составляет порядка 0,3 эВ, что указывает на неэффективность процесса интеркомбинационной конверсии. К сожалению, подобное соотношение уровней наблюдается для большинства из рассмотренных мостиковых лигандов, кроме Dppr и Trphz. Согласно экспериментально установленному правилу, эффективную интеркомбинационную конверсию следует ожидать, если разница между синглетным и триплетным уровнями превышает 0,620 эВ [47–49]. Однако положение низшего триплетного уровня лигандов Dppr и Trphz не соответствует эмпирическому правилу, при котором наблюдается эффективный внутримолекулярный перенос энергии и значительная интенсивность люминесценции. Стоит отметить, что мостиковые лиганды Trphz и Bptz лучше подходят для сенсibilизации ионов Eu(III) и Nd(III), чем Sm(III), Tb(III), Dy(III) или других ионов Ln(III).

Выводы

Квантово-химическое моделирование некоторых мезогенных биядерных комплексов Ln(III) (Eu(III), Tb(III), Sm(III)) с замещенными β -дикетонами и основаниями Льюиса позволило изучить взаимосвязь между их молекулярным строением и излучательными свойствами. Расчет величины анизотропии геометрии и параметров полиэдров Вороного–Дирихле, а также их сравнение с данными для моноядерных ЖК-комплексов Ln(III), позволили проанализировать вероятность проявления комплексами ЖК-свойств. Рассчитанные значения энергий низших триплетных и синглетных возбужденных состояний в комплексах Ln(III) согласуются с экспериментальными данными и отличаются локализацией возбуждения на отдельных лигандах. Рассмотрены процессы межмолекулярного переноса энергии и внутримолекулярного переноса энергии с возбужденных уровней лигандов на уровни иона Ln(III). На основе анализа основных каналов внутримолекулярного переноса энергии в комплексах Ln(III) произведена оценка эффективности их излучения, подобрано лигандное окружение, способствующее сенсibilизации люминесценции определенных ионов Ln(III), которое также может позволить получить ЖК биядерные комплексы Ln(III) с заметной интенсивностью люминесценции. Установлено, что ЖК-

свойства с большей вероятностью можно будет экспериментально наблюдать в соединениях с мостиковыми лигандами Bibzim и Bptz. Эффективную интеркомбинационную конверсию следует ожидать в комплексах с лигандами Dppr и Trphz. Для наблюдения интенсивной люминесценции могут быть синтезированы биядерные комплексы Eu(III) и Tb(III) с мостиковым лигандом Bppr.

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 20-73-10091. Квантово-химические расчеты были проведены с использованием суперкомпьютеров МВС-10П и МВС-100К «Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН». Работа осуществлялась при финансовой поддержке проекта, реализуемого победителем Конкурса на предоставление грантов преподавателям магистратуры 2023/2024 благотворительной программы «Стипендиальная программа Владимира Потанина» Благотворительного фонда Владимира Потанина.

Acknowledgments: the research was carried out with the financial support of the Russian Science Foundation (project No. 20-73-10091). Quantum chemical calculations were performed using supercomputers MVS-10P and MVS-100K of the Interdepartmental Supercomputer Center of the Russian Academy of Sciences. The work was supported by a project implemented by the winner of the Master's program faculty grant competition 2023/2024 of the Vladimir Potanin fellowship program.

Список источников / References

1. Stetsiuk O., Abhervé A., Avarvari N. 1,2,4,5-Tetrazine based ligands and complexes. *Dalton Trans.*, 2020, **49** (18), 5759–5777.
DOI: 10.1039/D0DT00827C.
2. Liu B., Monro S., Lystrom L., Cameron C.G., Colón K., Yin H., Kilina S., McFarland S.A., Sun W. Photophysical and photobiological properties of dinuclear iridium(III) bis-tridentate complexes. *Inorg. Chem.*, 2018, **57**, 9859–9872.
DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b00789.
3. Shuvaev S., Utochnikova V., Marciniak L., Freidzon A., Sinev I., Van Deun R., Freire R.O., Zubavichus Y., Grünert W., Kuzmina N. Lanthanide complexes with aromatic o-phosphorylated ligands: synthesis, structure elucidation and photophysical properties. *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 3121–3136.
DOI: 10.1039/C3DT52600C.

4. Shavaleev N.M., Moorcraft L.P., Pope S.J.A., Bell Z.R., Faulkner S., Ward M.D. Sensitized near-infrared emission from complexes of Yb^{III}, Nd^{III} and Er^{III} by energy-transfer from covalently attached Pt^{II}-based antenna units. *Chem. Eur. J.*, 2003, **9** (21), 5283–5291. DOI: 10.1002/chem.200305132.
5. Liu J.-X., Mei S.-L., Chen X.-H., Yao C.-J. Recent advances of near-infrared (NIR) emissive metal complexes bridged by ligands with N- and/or O-donor sites. *Crystals*, 2021, **11**, 155. DOI: 10.3390/cryst11020155.
6. Bobrovsky A., Shibaev V., Krupin A., Knyazev A., Galyametdinov Y. Electrooptical switching and photopatterning of luminescence in nematic liquid crystals doped with mesogenic europium complex. *J. Mol. Liq.*, 2023, **384**, 122159. DOI: 10.1016/j.molliq.2023.122159.
7. Knyazev A.A., Krupin A.S., Kovshik A.P., Galyametdinov Y.G. Effect of magnetic and electric field on the orientation of rare-earth-containing nematics. *Inorg. Chem.*, 2020, **60** (2), 660–670. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c02500.
8. Knyazev A.A., Karyakin M.E., Krupin A.S., Galyametdinov Y.G. Influence of β -diketone structure on optical properties of formed by Eu(III) adducts photo-stable transparent films with effective luminescence. *Dyes and Pigments*, 2022, **201**, 110233. DOI: 10.1016/j.dyepig.2022.110233.
9. Knyazev A.A., Krupin A.S., Molostova E.Yu., Romanova K.A., Galyametdinov Yu.G. Influence of structural anisotropy on mesogeneity of Eu(III) adducts and optical properties of vitrified films formed on their base. *Inorg. Chem.*, 2015, **54** (18), 8987–8993. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b01617.
10. Романова К. А., Галяметдинов Ю. Г. Теоретическое моделирование структуры и фотофизических свойств некоторых лантаноид-содержащих металломезогенов // *Жидк. крист. и практич. использ.* 2016. Т. 16, № 2. С. 80–89. [Romanova K.A., Galyametdinov Yu.G. Theoretical simulation of structure and photophysical properties of some lanthanide-containing metallomesogens. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2016, **16** (2), 80–89. (in Russ.). DOI: 10.18083/LCAppl.2016.2.80].
11. Romanova K.A., Kremleva A.V., Galyametdinov Yu.G. *Ab initio* molecular dynamics study of the structure and supramolecular organization in mesogenic lanthanum(III) complexes with β -diketones and Lewis bases. *Int. J. Quantum Chem.*, 2020, **121** (7), e26569. DOI: 10.1002/qua.26569.
12. Романова К. А., Галяметдинов Ю. Г. Особенности координационных полиэдров и жидкокристаллических свойств комплексов лантаноидов(III) по данным квантово-химического моделирования // *Жидк. крист. и практич. использ.* 2022. Т. 22, № 1. С. 16–26. [Romanova K.A., Galyametdinov Yu.G. Peculiarities of coordination polyhedra and liquid-crystalline properties of lanthanide(III) complexes according to quantum-chemical simulation. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2022, **22** (1), 16–26. (in Russ.). DOI: 10.18083/LCAppl.2022.1.16].
13. Романова К. А., Галяметдинов Ю. Г. Эффективность люминесценции мезогенных комплексов европия(III) и их композитов с полимерами по данным квантово-химического моделирования // *Жидк. крист. и практич. использ.* 2022. Т. 22, № 4. С. 6–15. [Romanova K.A., Galyametdinov Yu.G. Luminescence efficiency of mesogenic europium(III) complexes and their composites with polymers according to quantum-chemical simulation. *Liq. Cryst. and their Appl.* 2022, **22** (4), 6–15. (in Russ.). DOI: 10.18083/LCAppl.2022.4.6].
14. Романова К. А., Кремлева А. В., Галяметдинов Ю. Г. Квантово-химическое исследование роли жидкокристаллических полимеров в создании материалов на основе полупроводниковых квантовых точек для оптоэлектроники // *Жидк. крист. и практич. использ.* 2019. Т. 19, № 2. С. 15–24. [Romanova K.A., Kremleva A.V., Galyametdinov Yu.G. Quantum-chemical study of liquid crystalline polymers for development of optoelectronic materials with semiconductor quantum dots. *Liq. Cryst. and their Appl.* 2019, **19** (2), 15–24. (in Russ.). DOI: 10.18083/LCAppl.2019.2.15].
15. Романова К. А., Галяметдинов Ю. Г. Теоретическое исследование особенностей свойств квантовых точек «ядро/оболочка/оболочка» CdSe/CdS/ZnS и CdSe/ZnSe/ZnS // *Вестник технологического университета*. 2017. Т. 20, № 18. С. 9–11. [Romanova K.A., Galyametdinov Yu.G. Theoretical study of the properties of CdSe/CdS/ZnS and CdSe/ZnSe/ZnS «core/shell/shell» quantum dots. *Herald of Technological University*. 2017, **20** (18), 9–11. (in Russ.).].
16. Романова К. А., Галяметдинов Ю. Г. Моделирование квантовых состояний квантовых точек «ядро/оболочка» CdSe/CdS и CdSe/ZnS // *Вестник технол. Казан. ун-та*. 2017. Т. 20, № 19. С. 15–17. [Romanova K.A., Galyametdinov Yu.G. Simulation of the quantum states of CdSe/CdS and CdSe/ZnS «core/shell» quantum dots. *Herald of Technological University*. 2017, **20** (19), 15–17. (in Russ.).].
17. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77** (18), 3865–3868. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
18. Laikov D.N. Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets. *Chem. Phys. Lett.*, 1997, **281** (1–3), 151–156. DOI: 10.1016/S0009-2614(97)01206-2.

19. Laikov D.N. PRIRODA. Electronic Structure Code, Version 6. 2006.
20. Laikov D.N. A new class of atomic basis functions for accurate electronic structure calculations of molecules. *Chem. Phys. Lett.*, 2005, **416** (1–3), 116–120. DOI: 10.1016/j.cplett.2005.09.046.
21. Stewart J.J.P. MOPAC2016: Stewart Computational Chemistry. Colorado Springs, CO, USA, 2016. <http://OpenMOPAC.net>.
22. Filho M.A.M., Dutra J.D.L., Rocha G.B., Freire R.O., Simas A.M. Sparkle/RM1 parameters for the semiempirical quantum chemical calculation of lanthanide complexes. *RSC Adv.*, 2013, **3** (37), 16747–16755. DOI: 10.1039/c3ra41406j.
23. Freire R.O., Simas A.M. The lanthanide contraction within the sparkle model. *Int. J. Quantum Chem.*, 2011, **111** (7–8), 1734–1739. DOI: 10.1002/qua.22878.
24. Filho M.A.M., Dutra J.D.L., Rocha G.B., Freire R.O., Simas A.M. Sparkle/RM1 parameters for the semiempirical quantum chemical calculation of lanthanide complexes. *RSC Adv.*, 2013, **3**, 16747–16755. DOI: 10.1039/C3RA41406J.
25. Llunell M., Casanova D., Cirera J., Alemany P., Alvarez S. *SHAPE program* for the stereochemical analysis of molecule fragments by means of continuous shape measures and associated tools. University of Barcelona, Spain. 2013.
26. Pinsky M., Avnir D. Continuous symmetry measures. 5. The classical polyhedra. *Inorg. Chem.*, 1998, **37** (21), 5575–5582. DOI: 10.1021/ic9804925.
27. Casanova D., Cirera J., Llunell M., Alemany P., Avnir D., Alvarez S. Minimal distortion pathways in polyhedral rearrangements. *Am. Chem. Soc.*, 2004, **126** (6), 1755–1763. DOI: 10.1021/ja036479n.
28. Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. Applied topological analysis of crystal structures with the program package ToposPro. *Crystal Growth & Design*, 2014, **14** (7), 3576–3586. DOI: 10.1021/cg500498k.
29. Granovsky A.A. Firefly computational chemistry program, version 8, 2009. Available at: [www.http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html).
30. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. General atomic and molecular electronic structure system. *J. Comput. Chem.*, 1993, **14** (11), 1347–1363. DOI: 10.1002/jcc.540141112.
31. Dolg M., Stoll H., Savin A., Preuss H. Energy-adjusted pseudopotentials for the rare earth elements. *Theoretica Chimica Acta*, 1989, **75** (3), 173–194. DOI: 10.1007/BF00528565.
32. Dolg M., Stoll H., Preuss H. A combination of quasirelativistic pseudopotential and ligand field calculations for lanthanoid compounds. *Theoretica Chimica Acta*, 1993, **85** (6), 441–450. DOI: 10.1007/BF01112983.
33. D'Alessandro D.M., Keene F.R. Metal–metal interactions in dinuclear ruthenium complexes incorporating "stepped-parallel" bridging ligands: synthesis, stereochemistry and intervalence charge transfer. *New J. Chem.*, 2006, **30**, 228–237. DOI: 10.1039/B514111G.
34. Groom C.R., Bruno I.J., Lightfoot M.P., Ward S.C. The Cambridge structural database. *Acta Crystallographica B*, 2016, **72**, 171–179. DOI: 10.1107/S2052520616003954.
35. Fernandes J.A., Ferreira R.A.S., Pillinger M., Carlos L.D., Jepsen J., Hazell A., Ribeiro-Claro P., Gonçalves I.S. Investigation of europium(III) and gadolinium(III) complexes with naphthoyltrifluoroacetone and bidentate heterocyclic amines. *J. Luminescence*, 2005, **113** (1), 50–63. DOI: 10.1016/j.jlumin.2004.08.052.
36. Jang H., Shin C.-H., Jung B.-J., Kim D.-H., Shim H.-K., Do Y. Synthesis and characterization of dinuclear europium complexes showing pure red electroluminescence. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2006, **2006** (4), 718–725. DOI: 10.1002/ejic.200500438.
37. Shavaleev N.M., Pope S.J.A., Bell Z.R., Faulkner S., Ward M.D. Visible-light sensitisation of near-infrared luminescence from Yb(III), Nd(III) and Er(III) complexes of 3,6-bis(2-pyridyl)tetrazine. *Dalton Trans.*, 2003, **32** (5), 808–814. DOI: 10.1039/B300294B.
38. Blatova O.A., Blatov V.A., Serezhkin V.N. Analysis of lanthanide π complexes in terms of Voronoi–Dirichlet polyhedra. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2000, **26** (12), 847–856. DOI: 10.1023/A:1026622824058.
39. Vologzhanina A.V., Pushkin D.V., Serezhkin V.N. LnO_n coordination polyhedra (Ln = La–Lu) in crystal structures. *Acta Crystallographica B*, 2006, **62** (5), 754–760. DOI: 10.1107/S0108768106018726.
40. Romanova K.A., Freidzon A.Ya., Bagaturyants A.A., Galyametdinov Yu.G. Ab initio study of energy transfer pathways in dinuclear lanthanide complex of europium(III) and terbium(III) ions. *J. Phys. Chem. A*, 2014, **118** (47), 11244–11252. DOI: 10.1021/jp509492e.
41. Lapaev D.V., Nikiforov V.G., Safiullin G.M., Lobkov V.S., Salikhov K.M., Knyazev A.A., Galyametdinov Yu.G. Laser control and temperature switching of luminescence intensity in photostable transparent film based on terbium(III) β -diketonate complex. *Optical Mater.*, 2014, **37**, 593–597. DOI: 10.1016/j.optmat.2014.07.027.

42. Müller C., Wintergerst P., Nair S.S., Meitinger N., Rau S., Dietzek-Ivanšić B. Link to glow - iEDDA conjugation of a Ruthenium(II) tetrazine complex leading to dihydropyrazine and pyrazine complexes with improved $^1\text{O}_2$ formation ability. *J. Photochemistry and Photobiology*, 2022, **11**, 100130.
DOI: 10.1016/j.jpap.2022.100130.
43. Singaravadeivel S., Babu E., Velayudham M., Lu K.-L., Rajagopal S. Sensitized near-infrared luminescence of lanthanide complexes by energy transfer from rhenium(I) complexes bridged by bis(benzimidazole) and phenanthroline-5,6:5',6'-pyrazine ligands. *Inorg. Chim. Acta*, 2013, **400**, 215–221.
DOI: 10.1016/j.ica.2013.02.013.
44. Cai L.-L., Zhang S.-M., Li Y., Wang K., Li X.-M., Muller G., Liang F.-P., Hu Y.-T., Wang G.-X. Lanthanide nitrate complexes bridged by the bis-tridentate ligand 2,3,5,6-tetra(2-pyridyl)pyrazine: Syntheses, crystal structures, Hirshfeld surface analyses, luminescence properties, DFT calculations, and magnetic behavior. *J. Luminescence*, 2021, **232**, 117835. **DOI:** 10.1016/j.jlumin.2020.117835.
45. Carnall W.T., Fields P.R., Rajnak K. Electronic energy levels in the trivalent lanthanide aquo ions. I. Pr^{3+} , Nd^{3+} , Pm^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} . *Chem. Phys.*, 1968, **49** (10), 4424–4442.
DOI: 10.1063/1.1669893.
46. Latva M., Takalo H., Mikkala V.-M., Matachescu C., Rodriguez-Ubis J.C., Kankare J. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield. *J. Luminescence*, 1997, **75** (2), 149–169.
DOI: 10.1016/S0022-2313(97)00113-0.
47. Comby S., Bünzli J.-C.G. Lanthanide near-infrared luminescence in molecular probes and devices. *Handbook on The Physics and Chemistry of Rare Earths* / Ed. by K.A. Gschneidner Jr., J.-C. Bünzli, V.K. Pecharsky. Amsterdam: Elsevier, 2007, Ch. 235, 217–470. **DOI:** 10.1016/S0168-1273(07)37035-9.
48. SeethaLekshmi S., Ramya A.R., Reddy M.L.P., Varughese S. Lanthanide complex-derived white-light emitting solids: a survey on design strategies. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, 2017, **33**, 109–131.
DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2017.11.001.
49. Hua K.T., Xu J.D., Quiroz E.E., Lopez S., Ingram A.J., Johnson V.A., Tisch A.R., de Bettencourt-Dias A., Straus D.A., Muller G. Structural and photophysical properties of visible- and near-IR-emitting tris lanthanide(III) complexes formed with the enantiomers of N,N'-Bis(1-phenylethyl)-2,6-pyridinedicarboxamide. *Inorg. Chem.*, 2012, **51** (1), 647–660.
DOI: 10.1021/ic202094p.

Вклад авторов:

Авторы сделали эквивалентный вклад в эту статью.

Contribution of the authors:

The authors contributed equally to this article.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interests.

Романова К. А. – ORCID: 0000-0002-7654-3779

Галяметдинов Ю. Г. – ORCID: 0000-0002-9128-0700

Поступила 9.10.2023, одобрена 13.11.2023, принята 20.11.2023

Received 9.10.2023, approved 13.11.2023, accepted 20.11.2023