

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра общей и неорганической химии
наименование кафедры

**Синтез и физико-химическое изучение некоторых смешаннолигандных
соединений лантаноидов**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 4 курса 413 группы

направления 04.03.01 «Химия»

код и наименование направления

Института химии

наименование факультета

Тихоновой Алины Евгеньевны

фамилия, имя, отчество

Научный руководитель

доцент, к.х.н.

должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

М.В. Пожаров

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой:

профессор, д.х.н.,

должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

И.Ю. Горячева

инициалы, фамилия

Саратов 2022

Введение

Координационные соединения лантаноидов привлекли большой интерес научного сообщества в последние два десятилетия из-за их потенциала в качестве нового типа многофункциональных люминесцентных материалов в таких областях, как телекоммуникации, оптические усилители, иммуноанализ и создание химических сенсоров. Они обладают уникальными оптическими свойствами. Люминесцентная природа координационных соединений лантаноидов связана с органическими фрагментами лиганда и лантаноидными центрами. Введение подходящих линкеров (лигандов) обеспечивает альтернативный путь передачи энергии и увеличивает уровни испускания лантаноидов. Люминесцентные свойства связаны не только с качественным составом материалов, но также в значительной степени зависят от структуры и межмолекулярной упаковки. Таким образом, выбор подходящих лигандов для увеличения времени жизни возбужденного состояния и квантового выхода (светоотдачи) комплексов лантаноидов (III) необходим для разработки улучшенных люминесцентных материалов.

В качестве подобных лигандов могут выступать ароматические карбоновые кислоты, такие как терефталевая кислота, бензолкарбоновые кислоты и пиридин-дикарбоновая кислота, и гетероциклические соединения, насыщенные π -электронами, такие как 2,2'-бипиридин и 1,10-фенантролин. Из большого числа координационных соединений лантаноидов только некоторые из них были признаны активными и исследованы на предмет изменения люминесценции при контакте с некоторыми аналитами или молекулами-мишенями, обладающими многообещающим применением в качестве химических сенсоров. Такие разработки также подталкивают к синтезу новых координационных соединений лантаноидов, в частности, смешанно-лигандных комплексов с характерными свойствами для селективного распознавания и определения конкретного аналита [1].

Среди люминесцентных комплексов лантаноидов особенно широко изучены комплексы европия(III) и тербия(III) (излучающие красный и зеленый свет соответственно) из-за их эффективных люминесцентных свойств. Таким образом, целью данной работы является синтез моно- и смешаннолигандных соединений ионов лантаноидов (неодима и тербия) с сульфосалициловой кислотой и 1,10-фенантролином, и физико-химическое изучение полученных комплексов, включая квантово-химический анализ их структуры.

Целью данной работы является синтез моно- и смешаннолигандных соединений ионов лантаноидов в данном случае неодима и тербия с 5-сульфосалициловой кислотой и 1,10-фенантролином, а также физико-химическое изучение полученных комплексов, включая квантово-химический анализ их структуры.

Объем и структура работы:

Выпускная квалификационная работа состоит из введения, списка обозначений и сокращений, литературного обзора, практической части, заключения, списка используемых источников и приложения. Работа изложена на 42 страницах, содержит 9 таблиц и 9 иллюстраций.

Основное содержание работы:

Первая глава ВКР посвящена литературному обзору. В п. 1.1 рассмотрены уникальные люминесцентные свойства координационных соединений лантаноидов с ароматическими карбоновыми кислотами. Карбоксилаты лантаноидов активно используются в различных областях современной науки и технологии, в частности: в качестве защитных покрытий, люминесцентных зондов и излучателей в хемосенсорах, в электролюминесцентных устройствах и в OLED.

Как показано в работе [2], бета-дикетонатные и пиразолинатные комплексы лантаноидов, известные на сегодняшний день, обладают хорошими выходами люминесценции и могут быть получены относительно легко. Однако эти комплексные соединения имеют ряд недостатков,

главными из которых являются низкая термическая стабильность и заметная склонность к разложению на воздухе. Координационные соединения лантаноидов с ароматическими карбоновыми кислотами лишены этих недостатков, так как обладают более выраженной термо- и фотостабильностью. Также данные соединения более стабильны на воздухе и имеют характерные узкие и интенсивные полосы люминесценции.

Вводя в ароматическое кольцо, различные заместители, можно влиять на физико-химические свойства синтезированных соединений, в результате чего получаются вещества с заданными исследователем параметрами (спектром люминесценции, термической стабильностью и устойчивостью к различным факторам внешней среды).

В п 1.2 рассмотрен электрохимический синтез комплексных соединений. Электрохимическая ячейка для анодного синтеза безводных комплексных соединений является герметичной. Два электрода закреплены в держателях – рабочий (анод) и вспомогательный электрод (катод). В качестве анода использовалась пластина из соответствующего лантаноида и платины в качестве катода. Этот процесс особенно быстро происходит при действии электрического тока. Также необходимо принять во внимание тот факт, что они способны к прямому взаимодействию с рядом ароматических карбоновых кислот. Надежный расчет тока выхода продукта невозможен, так неизвестно, какая часть металла вступает в реакцию непосредственно и растворяется под действием электрического тока. Расчет ведется по веществу или по лиганду. Выход на материал при электрохимическом синтезе превышал 80%, что свидетельствует о высокой эффективности анодного синтеза для получения этих веществ. Выбор ацетонитрила в качестве растворителя для большинства случаев обусловлен тем, что этот растворитель соответствует требованиям электрохимического синтеза.

В п 1.3 рассмотрено термогравиметрическое исследование комплексных соединений лантаноидов. Термическая стабильность является важной характеристикой при исследовании новых материалов, поскольку с

возможным использованием полученных комплексных соединений в промышленности необходимо учитывать диапазон рабочих температур веществ, при которых они сохраняют свои первоначальные свойства [3]. Поскольку люминофоры применяются для проводящих подложек сублимацией при повышенной температуре и пониженном давлении при изготовлении электролюминесцентных устройств, исследование рабочей температуры диапазон, в котором соединение не теряет своих люминесцентных свойств, становится важной задачей. Термическая стабильность полученных комплексов лантаноидов была изучена методом термогравиметрии. По данным термогравиметрического анализа, большинство синтезированных комплексов термостабильны до 300–400 °С, что позволяет наносить их на подложку методом вакуумной сублимации.

В п 1.4 изучена люминесценция координационных соединений лантаноидов. Поскольку решающее влияние оказывает энергия возбужденного триплетного уровня лиганда на процесс внутримолекулярного переноса энергии возбуждения от органического лиганда к резонансному уровню 5D4 иона Tb³⁺ [4-8], для этой регистрируют и изучают спектры флуоресценции комплексов гадолиния с исследуемыми лигандами [2]. В работе [2] показана возможность синтеза безводных комплексных соединений лантаноидов, обладающих эффективной люминесценцией, электрохимическими методами. Синтез проводили методом растворимого анода в безводном ацетонитриле. Авторами установлены оптимальные параметры синтеза: напряжение 6–12 В, плотность тока 6–10 мА, концентрация лиганда $3 \cdot 10^3 - 1,5 \cdot 10^2$ моль/л, а растворитель – ацетонитрил. Авторы также использовали УЗИ для уменьшения пассивации электрода. В результате были впервые получены комплексные соединения тербия (III) и гадолиния (III) (Ln) с замещенными бензойными кислотами.

В п 1.5 рассмотрен синтез смешанно-лигандных комплексов. Авторами статьи [9] предложены несколько способов синтеза комплексного соединения - Tb₂tph₃(H₂O)₄ (I).

Способ 1. Суспензию I и растворы L смешивали в соответствующих растворителях и кипятили с обратным холодильником в течение 24 часов. В качестве растворителя использовали, Phen, этанол. Соотношение реагентов составило $[Tb^{3+}]:[L] < 1:5$. Осадки отфильтровывали, тщательно промывали этанолом и сушили в вакууме при 60 °С. По данным элементного анализа все осадки соответствовали исходному материалу I.

Способ 2. Водные растворы K_2tph (из KOH и H_2tph) добавляли по каплям в растворы, приготовленные из $Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ и L. После прибавления K_2tph сразу выпадал белый осадок, который отфильтровывали, тщательно промывали водой и этанолом последовательно и сушили в вакууме при 60 °С.

Глава 2 посвящена синтезу и изучению комплексов тербия и неодима (III) с 5-сульфосалициловой кислотой и 1-10 фенантролином. В п 2.1 приведен пример квантово-химического расчета некоторых соединений лантаноидов.

В п 2.2 и 2.3 представлены реактивы и используемая посуда соответственно.

В п 2.4 приведены уравнения и методика синтеза.

В п 2.5 приведен ИК-анализ для подтверждения образования комплексных соединений требуемого состава. Исследования показало, что все вещества (кроме $[Nd(phen)_3]Cl_3$) содержат полосы, соответствующие деформационным колебаниям бензольного кольца, характерного для 1,3,5-замещенных аренов, деформационным колебаниям связи О-Н карбоксильной группы, валентным колебаниям сульфогруппы, связей С-Н бензольного кольца, связи С=О в ароматических карбоновых кислотах и связи О-Н в фенолах. Последняя полоса в области 3400 – 3800 см⁻¹ может также возникать ввиду присутствия молекул воды в координационной сфере лантаноидов.

В п 2.6 приведен рентгенографический анализ. Для подтверждения индивидуальности полученных соединений, были исследованы

дифрактограммы исходных веществ ($\text{H}_2(\text{SSal})_3$, $\text{Nd}(\text{SSal})_3$, $\text{Tb}(\text{SSal})_3$, $\text{Nd}(\text{phen})_3$) и продуктов синтеза - $\text{Tb}[\text{phen}]_3(\text{SSal})_3$ и $\text{Nd}[\text{phen}]_3(\text{SSal})_3$. Согласно полученным данным, исходное вещество (5-сульфосалициловая кислота) и продукты синтеза являются веществами с высокой степенью кристалличности, о чем свидетельствует большое количество чётких и узких пиков при значениях 2Θ от 5 до 40° . Сравнение данных 5-сульфосалициловой с базой данных дифрактометра подтвердило, что исходное соединение отвечает формуле $\text{H}_2\text{SSal} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Кроме того, продукты синтеза, проводимого в присутствии двух потенциальных лигандов – 5-сульфосалицилат-аниона и молекулы 1,10-фенантролина – по структуре близки к предполагаемым 5-сульфосалицилатам лантаноидов. Это может быть обусловлено тем, что комплексы металлов с 1,10-фенантролином образуются в более щелочной среде по сравнению с полученными 5-сульфосалицилатами, а реакционная среда в ходе синтеза была довольно кислой ($\text{pH} \sim 4$). Сопоставление результатов рентгенографического исследования продуктов синтеза с базой данных ДРОН-6 не дали каких-либо результатов, что может свидетельствовать об оригинальности полученных образцов.

В п 2.7 приведен анализ спектральных данных. Спектры поглощения синтезированных соединений регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV-1800. Для регистрации спектров готовили 10^{-3} М растворы синтезированных соединений, которые затем разбавляли в 10 раз, а в случае $[\text{Tb}(\text{phen})_3](\text{SSal})_3$ – в 100 раз. Все исследуемые растворы содержат одну широкую полосу поглощения, максимум которой лежит в дальней УФ-области спектра и не может быть определен с помощью прибора, поскольку данный переход электронов происходит в области поглощения молекул растворителя (воды). Тем не менее, по характеру полос видно, что у соединения $2([\text{Nd}(\text{phen})_3]\text{Cl})$ полоса поглощения лежит в более длинноволновой области по сравнению с другими исследованными соединениями, что может быть обусловлено меньшей делокализацией

электронной плотности в молекуле лиганда, и, как следствие, меньшими энергетическими затратами для возбуждения молекулы. Оптическая плотность монолигандных соединений Nd и Tb (III) с 5-сульфосалициловой кислотой меньше, чем для самой кислоты. В то же время, введение молекулы 1,10-фенантролина в состав 5-сульфосалицилатов Nd и Tb приводит к увеличению интенсивности поглощения их растворов, что может быть связано с более эффективным распределением электронов между лигандами и ионом металла. Согласно результатам анализа спектров поглощения для регистрации спектров люминесценции использовались 10⁻⁴М растворы веществ 1- 5 и 10⁻⁵ М раствор вещества 6. В качестве полосы источника возбуждения выбрана полоса с максимумом 292 нм.

При возбуждении светом с длиной волны 292 нм 5-сульфосалициловая кислота (**3**) испускает в области 350 – 500 нм с максимумом при 395 нм. Аналогичная полоса присутствует в спектрах 5-сульфосалицилатов Nd (**5**) и Tb (**1**), а также смешаннолигандного соединения **6**, причем ее интенсивность в несколько раз выше, чем у кислоты, что может быть обусловлено агрегацией светоизлучающих анионов 5-сульфосалициловой кислоты вокруг иона металла. В спектре смешаннолигандного соединения **4** эта полоса также присутствует, но интенсивность чуть меньше, чем у кислоты, что вероятно обусловлено преимущественной координацией иона Nd³⁺ с молекулами 1,10-фенантролина, а не с анионами 5-сульфосалициловой кислоты. Спектр соединения **2**, содержащего только лиганды 1,10-фенантролина, содержит одну более узкую полосу в интервале 350-450 нм с максимумом при 360 нм. Отсутствие данной полосы в смешаннолигандных соединениях **4** и **6**, вероятно, обусловлено тем, что в результате сочетания разных лигандов энергия испускания 1,10-фенантролина расходуется на возбуждение анионов 5-сульфосалициловой кислоты. Следует отметить, что на спектрах испускания отсутствуют полосы характеристической люминесценции ионов Tb³⁺ (490 нм, 545 нм, 585 нм и 620 нм, соответственно) и Nd³⁺ (880 нм, 900 нм и 1060 нм). Скорее всего, это обусловлено тем, что излучение лигандов имеет

время жизни, недостаточное для передачи достаточного количества энергии на возбужденные подуровни ионов лантаноидов. Для проверки этого предположения были также исследованы спектры «замедленной флуоресценции» соединений неодима и тербия (III). Для получения таких спектров энергию возбуждения с помощью специальных заслонок на 0,5 мс удерживали в камере для повышения времени облучения образца, а затем открывали заслонки и регистрировали его излучение. В случае накопления энергии возбуждения в спектрах соединений тербия (III) проявляются полосы характеристической люминесценции. При этом у смешанно-лигандного соединения 6 интенсивность полос испускания почти в 5 раз меньше, чем у моно-лигандного 5-сульфосалицилата тербия. Это можно объяснить тем, что в смешанно-лигандном соединении часть энергии возбуждения поглощается молекулами 1,10-фенантролина, после этого во время испускания происходит колебательная релаксация с возбужденных уровней лиганда в его основное состояние. Таким образом, введение второго лиганда не позволило достигнуть заявленной цели исследования. Люминесценция иона Nd^{3+} в заданных условиях эксперимента не наблюдалась, что может быть связано с неправильным выбором полосы возбуждения и большой разницей между возбужденными уровнями Nd^{3+} и лигандов, с которыми он связан.

В п 2.8 представлен термогравиметрический анализ. Для изучения термической устойчивости полученных соединений и уточнения их состава был проведен их термогравиметрический анализ с помощью дериватографа системы Паулик-Паулик-Эрдей. Анализ проводился в температурном интервале 20 -1000 °С, скорость нагрева оставалась постоянной и составляла 10°С/мин. Полученный 5-сульфосалицилат тербия разлагается в четыре стадии. Первой стадии разложения отвечает эндотермический эффект в области 40 – 200°С с максимумом 80°С (по ДТА). Этот эффект соответствует первой стадии дегидратации полученного соединения, в ходе которого из твердого вещества испаряется 2,33 моль воды. Вторая стадия разложения

происходит в температурном интервале 360 – 480 °С (максимум по кривой ДТА – 430 °С), в ходе данной стадии начинается окисление 5-сульфосалицилата до оксокарбоната. Таким образом, полученный 5-сульфосалицилат предположительно соответствует брутто-формуле: $\text{Tb}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_6\text{S})_3 \cdot 2,3\text{H}_2\text{O}$. Третья стадия разложения полученного 5-сульфосалицилата тербия (III) с потерей 23% от массы навески отвечает его окислению с образованием оксосульфида, либо оксосульфата тербия (III) и выделением газообразных оксидов – H_2O , SO_2 и CO_2 . Данный процесс происходит в интервале температур 540 – 640 °С (максимум по кривой ДТА – 600 °С). Кроме того, в интервале температур 700 – 780 °С наблюдается еще один экзотермический эффект с максимумом при 730 °С, что может соответствовать окислению оксосульфида тербия до оксосульфата или сульфата.

В отличие от 5-сульфосалицилата тербия, 5-сульфосалицилат неодима (III) разлагается в две стадии. В ходе первой стадии, протекающей в интервале температур 25 – 210 °С (максимум по ДТА – 140°С, по ДТГ – 120°С), происходит дегидратация кристаллогидрата с отщеплением 0,77 моль воды. Таким образом, брутто-формула полученной соли неодима: $\text{Nd}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_6\text{S})_3 \cdot 0,77\text{H}_2\text{O}$. В ходе второй стадии происходит окисление безводного 5-сульфосалицилата до оксида или оксокарбоната тербия (III) с выделением газообразных оксидов (CO_2 , SO_2 и H_2O). Данная стадия протекает в интервале 445 – 760 °С (максимум по ДТА – 460 °С; максимумы по ДТГ – 440, 540 и 660 °С), соответственно.

На дериватограмме хлорида три(1,10-фенантролин) тербия (III) также наблюдается эндотермический эффект в области 95 – 205 °С с двумя максимумами на кривых ДТА (100 и 110 °С) и ДТГ (100 и 105 °С, соответственно), которые соответствуют удалению кристаллизационной воды. Согласно результатам расчетов, полученный хлорид соответствует брутто-формуле: $[\text{Nd}(\text{phen})_3]\text{Cl}_3 \cdot 2,88 \text{H}_2\text{O}$. Далее в области 380 – 720 °С наблюдается несколько экзотермических эффектов (максимумы по ДТА –

520°C, 610°C и 700°C; максимумы по ДТГ – 510 и 605°, соответственно), которые отвечают окислительному разложению соли до оксосульфата или оксосульфида неодима с выделением диоксидов серы и углерода и воды.

При нагревании синтезированного смешаннолигандного соединения неодима (III) с 5-сульфосалициловой кислотой и 1,10-фенантролином наблюдается 4 термических эффекта. Первый эффект – эндотермический – происходит в интервале температур 90 – 200 °C (максимум по ДТА – 125°C, по ДТГ – 110°C) и соответствует дегидратации данного вещества, в ходе которой отщепляется 1,66 моль воды. Таким образом, предполагаемая формула полученного кристаллогидрата: $[\text{Nd}(\text{phen})_3](\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_5\text{S})_3 \cdot 1,66\text{H}_2\text{O}$. Второй эффект – экзотермический; он отвечает окислению органических лигандов кислородом воздуха и происходит в две стадии. Первой стадии соответствует экзотермический эффект в области 420-610 °C (максимумы по ДТА – 505 и 520°C, максимум по ДТГ – 510 °C), который может отвечать окислительному разложению лигандов с выделением оксидов азота, серы (IV) и углерода (IV), а также воды; при этом твердый остаток будет соответствовать оксокарбонату, или оксосульфату неодима (III). Вторая стадия происходит в температурном интервале 610 – 700 °C (максимум по ДТА – 630 °C); она соответствует дальнейшему окислению оксосульфида до оксосульфата, либо оксокарбоната до оксида неодима (III).

В отличие от смешаннолигандного соединения неодима с 5-сульфосалициловой кислотой и 1,10-фенантролином, аналогичное соединение тербия разлагается в две стадии: в ходе первой стадии (температурный интервал: 100 – 300 °C; максимумы по ДТГ – 180 и 240 °C; максимумы по ДТА – 200 и 260 °C, соответственно) отщепляется 2,33 моль воды (таким образом, предполагаемая формула полученного кристаллогидрата: $[\text{Tb}(\text{phen})_3](\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_5\text{S})_3 \cdot 2,33\text{H}_2\text{O}$); в ходе второй стадии (температурный интервал: 460 – 725 °C; максимумы по ДТГ – 520 и 640 °C; максимумы по ДТА – 540 и 660 °C, соответственно) происходит окисление

органической части молекулы до оксосульфида, оксосульфата, либо оксокарбоната тербия (III).

Таким образом, все полученные соединения содержат небольшое количество кристаллизационной воды, что подтверждается наличием полос в ИК-спектре в диапазоне 3400 – 3800 см⁻¹. Наиболее устойчив кристаллогидрат смешаннолигандного соединения тербия (дегидратация начинается при 100°C), наименее устойчив кристаллогидрат монолигандного 5-сульфосалицилата неодима (дегидратация которого начинается при 25°C). Это может быть связано с тем, что введение 1,10-фенантролина в координационную сферу металла приводит к возникновению большего числа водородных связей между молекулами воды и молекулами лигандов, и, соответственно, большей температуре дегидратации. Введение молекулы 1,10-фенантролина также повышает и температуру начала второй стадии разложения (в случае неодима – с 420 до 445 °C, в случае тербия – с 360 до 460 °C). Таким образом, добавление гетероцикла приводит к повышению термической устойчивости 5-сульфосалицилатов, что может быть использовано при создании электро- и фотолюминесцентных устройств на их основе.

Заключение

В ходе работы синтезированы моно- и смешанно-лигандные соединения европия и тербия с 5-сульфосалициловой кислотой и 1,10-фенантролином: 5-сульфосалицилаты тербия и неодима (III), 5-сульфосалицилаты три(1,10-фенантролин) неодима и тербия (III).

Полученные соединения охарактеризованы методами ИК-, рентгеновского, термогравиметрического и люминесцентного анализа.

ИК-анализ показал, что все синтезированные соединения, кроме хлорида три(1,10-фенантролин) неодима (III), содержат функциональные группы, соответствующие 1,3,5-замещенным ароматическим карбоновым кислотам, а также сульфогруппу и гидроксильную группу. Кроме того, все соединения, скорее всего, содержат кристаллизационную воду ввиду наличия сильной полосы поглощения в области $3400 - 3800 \text{ см}^{-1}$.

Согласно рентгенографическому анализу, полученные смешаннолигандные соединения синтеза по структуре близки к монолигандным 5-сульфосалицилатам лантаноидов. Сопоставление результатов рентгенографического исследования продуктов синтеза с базой данных ДРОН-8 не дали каких-либо результатов, что может свидетельствовать об оригинальности полученных образцов.

Спектры испускания полученных соединений содержат одну широкую полосу в области $350 - 450 \text{ нм}$, отвечающую люминесценции органических лигандов. Характеристическая люминесценция ионов тербия проявляется только в случае возбуждения веществ в течение длительного ($>0,5 \text{ мс}$) времени, причем добавление 1,10-фенантролина не приводит к увеличению характеристических полос испускания тербия, что может быть обусловлено переходами энергии между возбужденными уровнями лигандов, минуя уровни иона лантаноида.

Добавление гетероцикла приводит к повышению термической устойчивости 5-сульфосалицилатов, что может быть использовано при создании электро- и фотолюминесцентных устройств на их основе.

Список литературы

1. Synthesis, Crystal Structures and Photoluminescent Properties of One-Dimensional Europium(III)- and Terbium(III)-Glutarate Coordination Polymers, and Their Applications for the Sensing of Fe^{3+} and Nitroaromatics / S. Hussain [et al.] // *Frontiers in Chemistry*. 2019. V.7. P. 728.
2. Electrochemical synthesis of coordination compounds of lanthanides: effective luminophores / V. Panyushkin [et al.]; edited by L. Martinez, O. Kharissova, B. Kharisov // *Handbook of Electromaterials*. 2019. P. 2615 - 2653
3. Purification of Acetonitrile as a Solvent for Exact Measurements / J.F. Coetzee [et al.] // *Anal Chem*. 1962. V. 34. P.1139
4. Shuvaev, S, Lanthanide complexes with aromatic ophosphorylated ligands: synthesis, structure elucidation and photophysical properties / S. Shuvaev, V. Utochnikova, L. Marciniak // *Dalton Trans*. 2014. V. 43(8). P. 3121
5. Monteiro, J.H.S.K The influence of carboxilate, phosphinate and seleninate groups on luminescent properties of lanthanides complexes / J.H.S.K. Monteiro, A.L.B. Formiga, F. Sigoli // *J Lumin*. 2014. V. 154. P. 22
6. Kalyakina, A.S High efficiency organic light-emitting diode based on UV stable terbium aromatic carboxylates / A.S. Kalyakina, E.Y. Sokolova, A.A. Vaschenko // *Proceedings to SID Mid-Europe Chapter Spring Meeting*. 2013. P. 19
7. Trivedi, E.R.. Highly emitting near-infrared lanthanide “encapsulated sandwich” metallacrown complexes with excitation shifted toward lower energy /E.R. Trivedi, S.V. Eliseeva, J. Jankolovits // *J Am Chem Soc*. 2014. V. 136(4). P. 1526
8. Mixed-ligand terbium hydroxyaromatic carboxylates with o-phenanthroline: luminescence quenching at 300 and 77 K /N.N. Solodukhin [et al.] // *Mendelev Commun*. 2014. V. 24(2). P. 91
9. Mixed-ligand terbium terephthalates: Synthesis, photophysical and thermal properties and use for luminescent terbium terephthalate thin film deposition / V. Utochnikova [et al.] // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2013. V. 253. P. 72-80