



RĪGAS TEHNISKĀ
UNIVERSITĀTE

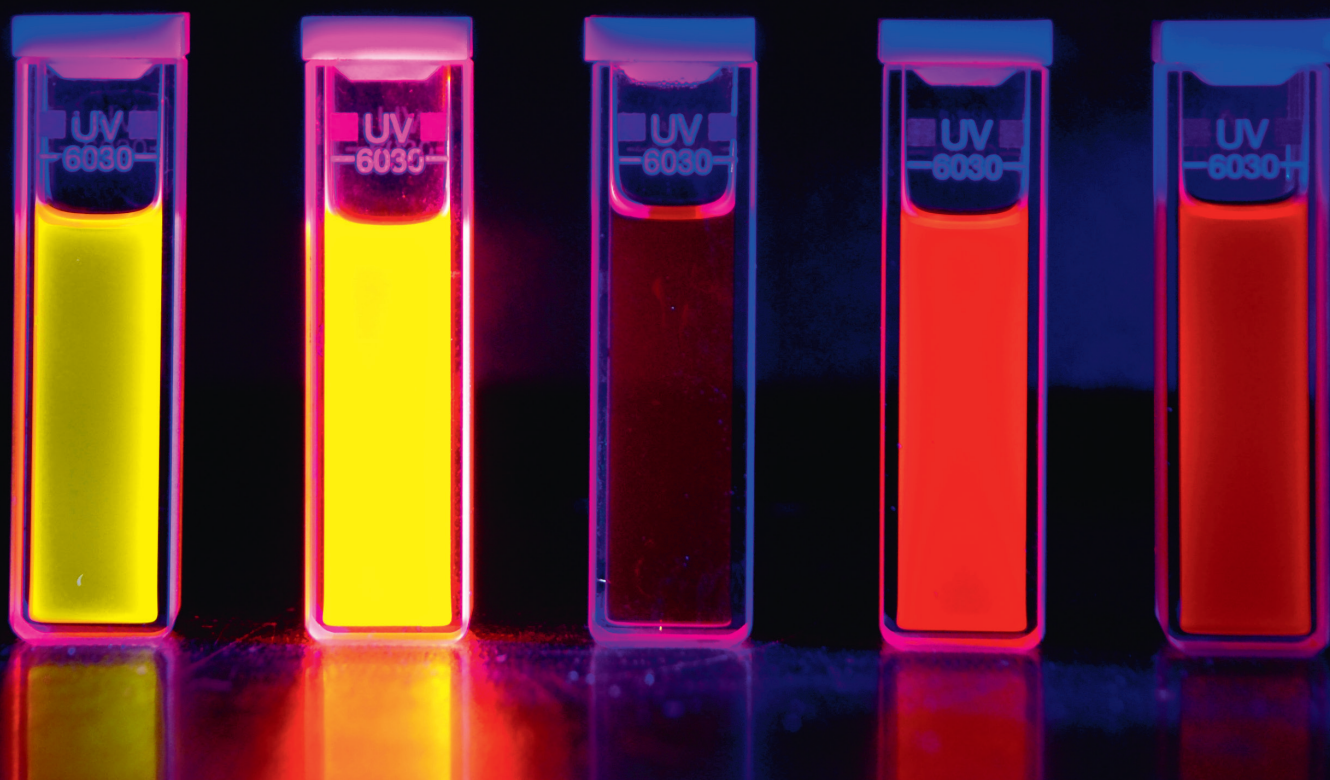
Ilze Māliņa

HROMOFORI UN LUMINOFORI UZ β,β' -TRIKETONU UN β -DIKETONU BĀZES

Promocijas darba kopsavilkums

CHROMOPHORES AND LUMINOPHORES BASED ON β,β' -TRIKETONES AND β -DIKETONES

Summary of the Doctoral Thesis



RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE

Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte

Lietišķās ķīmijas institūts

RIGA TECHNICAL UNIVERSITY

Faculty of Materials Science and Applied Chemistry

Institute of Applied Chemistry

Ilze Māliņa

Doktora studiju programmas “Ķīmija” doktorante

Doctoral Student of the Study Programme “Chemistry”

**HROMOFORI UN LUMINOFORI UZ
β,β'-TRIKETONU UN β-DIKETONU BĀZES**

Promocijas darba kopsavilkums

**CHROMOPHORES AND LUMINOPHORES
BASED ON β,β'-TRIKETONES AND
β-DIKETONES**

Summary of the Doctoral Thesis

Zinātniskais vadītājs

Profesors *Dr. habil. chem.*

VALDIS KAMPARS

Scientific supervisor

Professor *Dr. habil. chem.*

VALDIS KAMPARS

RTU izdevniecība / RTU Press

Rīga 2020 / Riga 2020

Māliņa, I. Hromofori un luminofori uz β,β' -triketonu un β -diketonu bāzes. Promocijas darba kopsavilkums. Rīga: RTU Izdevniecība, 2020. 63 lpp.

Māliņa, I. Chromophores and Luminophores Based on β,β' -Triketones and β -Diketones. Summary of the Doctoral Thesis. Riga: RTU Press, 2020. 63 p.

Iespiests saskaņā ar RTU promocijas padomes “P-01” 2020. gada 6. jūlija lēmumu, protokols Nr. 04030-9.1/5.

Published in accordance with the decision of the Promotion Council “P-01” of 6 July 2020, Minutes No. 04030-9.1/5.

<https://doi.org/10.7250/9789934225178>

ISBN 978-9934-22-516-1 (print)

ISBN 978-9934-22-517-8 (pdf)

PROMOCIJAS DARBS IZVIRZĪTS ZINĀTNES DOKTORA GRĀDA IEGŪŠANAI RĪGAS TEHNISKAJĀ UNIVERSITĀTĒ

Promocijas darbs zinātnes doktora (*Ph. D.*) grāda iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2020. gada 12. novembrī Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātē, Rīgā, Paula Valdena iela 3, 272. auditorijā.

OFICIĀLIE RECENZENTI

Profesore *Dr. chem.* Māra Jure,
Rīgas Tehniskā universitāte, Latvija

Vadošais pētnieks *Dr. habil. chem.* Gunārs Duburs,
Latvijas Organiskās sintēzes institūts, Latvija

Vadošais pētnieks *Dr. phys.* Mārtiņš Rutkis,
Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūts, Latvija

APSTIPRINĀJUMS

Apstiprinu, ka esmu izstrādājusi šo promocijas darbu, kas iesniegts izskatīšanai Rīgas Tehniskajā universitātē zinātnes doktora (*Ph. D.*) grāda iegūšanai. Promocijas darbs zinātniskā grāda iegūšanai nav iesniegts nevienā citā universitātē.

Ilze Māliņa (paraksts)

Datums:

Promocijas darbs ir sagatavots kā tematiski vienota zinātnisko publikāciju kopa. Tajā ir kopsavilkums un sešas publikācijas. Publikācijas uzrakstītas angļu valodā, to kopējais apjoms ir 54 lpp.

SATURS

LIETOTIE SAĪSINĀJUMI	5
PROMOCIJAS DARBA VISPĀRĒJS RAKSTUROJUMS	7
Tēmas aktualitāte.....	7
Pētījuma mērķis un uzdevumi	8
Tēzes aizstāvēšanai.....	9
Zinātniskā novitāte un galvenie rezultāti.....	9
Darba struktūra un apjoms.....	9
Darba aprobācija un publikācijas	10
PROMOCIJAS DARBA GALVENIE REZULTĀTI	12
Eu ³⁺ kompleksu ar β,β'-triketonu ligandiem sintēze un spektroskopisko īpašību raksturojumi.....	12
Eu ³⁺ kompleksu ar β-diketonu ligandiem sintēze un spektroskopisko īpašību raksturojumi	17
2-cinnamoil-1,3-indandiona un 2-cinnamoildimedona atvasinājumu sintēze un spektroskopisko īpašību raksturojumi	21
SECINĀJUMI	28
LITERATŪRAS SARAKSTS	30
PATEICĪBAS	32

LIETOTIE SAĪSINĀJUMI

λ_{abs}	absorbcijas spektra maksimums
λ_{em}	emisijas spektra maksimums
λ_{exc}	ierosināšanas spektra maksimums
$\Delta\lambda$	Stoksa nobīde
τ	luminiscences dzīves laiks
A	akceptorā grupa
AD	2-acetil-5,5-dimetilcikloheksān-1,3-diona anjons jeb 2-acetildimedona anjons
AEE	agregācijas pastiprināta emisija
AID	2-acetil-1 <i>H</i> -indēn-1,3-(2 <i>H</i>)-diona anjons jeb 2-acetil-1,3-indandiona anjons
BD	2-benzoil-5,5-dimetilcikloheksān-1,3-diona anjons jeb 2-benzoildimedona anjons
BID	2-benzoil-1 <i>H</i> -indēn-1,3-(2 <i>H</i>)-diona anjons jeb 2-benzoil-1,3-indandiona anjons
BPh	bifenilgrupa
Bu	butilgrupa
CBZ-HDBM	1-[4-(9 <i>H</i> -karbazol-9-il)-fenil]-3-fenilpropān-1,3-dions
CBZ-DBM	1-[4-(9 <i>H</i> -karbazol-9-il)-fenil]-3-fenilpropān-1,3-diona anjons
CT	lādiņa pārnese
D	donorā grupa
DBM	1,3-difenil-propān-1,3-diona anjons jeb dibenzoilmetāna anjons
Et	etilgrupa
Fl	fluorescence
HAD	2-acetil-5,5-dimetilcikloheksān-1,3-dions jeb 2-acetildimedons
HAID	2-acetil-1 <i>H</i> -indēn-1,3-(2 <i>H</i>)-dions jeb 2-acetil-1,3-indandions
HBD	2-benzoil-5,5-dimetilcikloheksān-1,3-dions jeb 2-benzoildimedons
HBID	2-benzoil-1 <i>H</i> -indēn-1,3-(2 <i>H</i>)-dions jeb 2-benzoil-1,3-indandions
HDBM	1,3-difenilpropān-1,3-dions jeb dibenzoilmetāns
HMBID	2-(4-metilbenzoil)-1 <i>H</i> -indēn-1,3-(2 <i>H</i>)-dions jeb 2-(4-metilbenzoil)-1,3-indandions
ITO	indija alvas oksīds
Me	metilgrupa
MBID	2-(4-metilbenzoil)-1 <i>H</i> -indēn-1,3-(2 <i>H</i>)-diona anjons jeb 2-(4-metilbenzoil)-1,3-indandiona anjons
MeCN	acetonitrils
Me-DBM	1-(4-metilfenil)-3-fenilpropān-1,3-diona anjons
Me-HDBM	1-(4-metilfenil)-3-fenilpropān-1,3-dions
MeOH	metanols
OLED	organiskā gaismu emitējošā diode
PEDOT:PSS	poli(3,4-etilēndioksitiofēna):polistirola sulfonāts

Ph	fenilgrupa
PHEN	1,10-fenantrolīns
<i>PLQY</i>	absolūtais fotoluminiscences kvantu iznākums
PMMA	poli-(metilmetaakrilāts)
PVK	<i>N</i> -polivinilkarbazols
S ₁	singleta enerģijas līmenis
T ₁	tripleta enerģijas līmenis
THF	tetrahidrofurāns
TPBi	1,3,5-tri-(<i>N</i> -fenil-2-benzimidazoil)-benzols
UV	ultravioletais

PROMOCIJAS DARBA VISPĀRĒJS RAKSTUROJUMS

Tēmas aktualitāte

β,β' -triketoni un β -diketoni ir plaši pētīti savienojumi dažādu jaunu emitējošu un nelineāru optisko materiālu iegūšanā. Viens no veidiem, kā iegūt luminoforus uz šo savienojumu bāzes, ir izmantot to molekulā esošo, koordinēties spējīgo β -diketona fragmentu. 1,3-diketoni pēc deprotonēšanas izveido β -diketona anjonus, kas viegli koordinējas gan ar metālu, gan nemetālu katjoniem, veidojot dažādus kompleksus, kuriem parasti piemīt izteiktas emisijas īpašības, piemēram, lantanoīdu katjonu β -diketonātu kompleksu luminiscence raksturojas ar izteiktu krāsu tīrību, augstiem luminiscences kvantu iznākumiem un līdz pat vairākiem simtiem μ s gariem emisijas dzīves laikiem [1]. Šajā gadījumā enola anjons veido ligandu, kas nodrošina metāla katjonu ar enerģiju gaismas absorbcijas rezultātā. Otrs veids, kā iegūt luminoforus un nelineāros hromoforus, ir izmantot 1,3-diketona fragmentu kā elektronakceptoru grupu (A). Ievadot molekulā donoro grupu (D), iespējams iegūt *push-pull* D-A vai D- π -A tipa luminoforu savienojumus. Šo savienojumu priekšrocība ir salīdzinoši liela izvēle starp D un A grupām, ar kurām var pielāgot vēlamās savienojuma emisijas un citas īpašības.

β,β' -triketoni ir savienojumi, kuru struktūras pamatā ir 1,3-diketona grupu saturošs cikls un 2-acilaizvietotājs, kas novietots pie cikla otrā oglekļa atoma. Šāda tipa savienojumiem, pie kuriem pieder 2-acil-5,5-dimetilcikloheksān-1,3-diona (2-acildimedona) un 2-acil-1*H*-indēn-1,3-(2*H*)-diona (2-acil-1,3-indandiona) atvasinājumi, plaši pētītas dažādas farmakoloģiskās īpašības [2], bet maz datu ir par to fotofizikālajām īpašībām un potenciālu luminoforu savienojumu iegūšanā. Līdz šim ziņots, ka 2-acil-1,3-indandiona atvasinājumi tiek raksturoti ar intensīvu absorbciju tuvajā ultravioletajā (UV) apgabalā ar augstiem absorbcijas koeficientiem, kā arī salīdzinoši augstu stabilitāti UV starojumā [3], kas ir teicami priekšnosacījumi lantanoīdu kompleksos izmantotajiem ligandiem, kā arī prekursoriem D- π -A tipa savienojumiem. Turklāt pētījumi par β,β' -triketona izmantošanu luminiscējošu metālu kompleksu iegūšanā šobrīd aprobežojas vien ar dažu Eu^{3+} tris un Lūisa bāzu kompleksu ar 2-acil-1,3-indandiona atvasinājumu ligandiem izmantošanu organisko gaismu emitējošo diodu (OLED) izstrādē [4], [5]. Savukārt par β,β' -triketona izmantošanu D- π -A tipa savienojumu iegūšanā šobrīd ziņots tikai par vairākiem efektīvi luminiscējošiem 2-cinnamoil-1,3-indandiona [6]–[8] un 2-cinnamoilpirona atvasinājumiem [9]. No otras puses, β -diketoni ir visvairāk pētītā lantanoīdu metālu katjonu kompleksos izmantotā ligandu klase. Uz 1,3-difenilpropān-1,3-diona jeb dibenzoilmetāna (HDBM) atvasinājumu bāzes, kas tiek uzskatīti par ļoti efektīviem aromātiskajiem un simetriskajiem ligandiem, ir iegūti vairāki Eu^{3+} kompleksi ar potenciālu optoelektronisko iekārtu izstrādē [1]. Tādējādi salīdzinājums starp populārā HDBM atvasinājumu β -diketonātu Eu^{3+} kompleksiem un neizpētītajiem β,β' -triketona ligandus saturošiem Eu^{3+} kompleksiem varētu sniegt ieskatu par ligandu struktūras un simetrisuma ietekmi uz Eu^{3+} kompleksu īpašībām.

Ņemot vērā to, ka promocijas darba izejas savienojumus β,β' -triketonus – 2-acildimedona un 2-acil-1,3-indandiona atvasinājumus – var dažādos virzienos modificēt, promocijas darbs tika dalīts divās neatkarīgās daļās ar diviem dažādiem mērķiem. Par pirmo mērķi tika izvirzīta

β,β' -triketonu – 2-acildimedonāta un 2-acil-1,3-indandionāta atvasinājumu – dažādas struktūras (tris, Lūisa bāzes, tetrakis) eiropija trivalento katjonu (Eu^{3+}) kompleksu sintēze. Salīdzināšanas nolūkos tika iegūti arī simetriskākus HDBM atvasinājumu ligandus saturoši Eu^{3+} kompleksi. Pirmais mērķis ietver iegūto kompleksu īpašību izpēti, kuras rezultātā varētu izdarīt secinājumus par kompleksu struktūras un īpašību sakarībām, kā arī, izmantojot eksperimentālos un teorētiski aprēķinātos datus, noteikt, ar kuriem ligandiem iespējams iegūt visefektīvāk emitējošus Eu^{3+} kompleksus.

Otrs mērķis bija izpētīt 2-acetil-5,5-dimetilcikloheksān-1,3-dionu (2-acetildimedonu) un 2-acetil-1*H*-indēn-1,3-(2*H*)-dionu (2-acetil-1,3-indandionu) kā izejas materiālus *push-pull* D- π -A tipa savienojumu (5,5-dimetil-2-[(2*E*)-3-fenil-1-okso-2-propēn-1-il]-cikloheksān-1,3-diona jeb 2-cinnamoildimedona un 2-[(2*E*)-3-fenil-1-okso-2-propēn-1-il]-1*H*-indēn-1,3(2*H*)-diona jeb 2-cinnamoil-1,3-indandiona atvasinājumu) iegūšanā, kas 1,3-indandiona gadījumā ir populārā 4-*N,N*-dimetilaminobenzilidēn-1,3-indandiona (DMABI) analogi ar attīstītāku konjugācijas sistēmu. Šis promocijas darba mērķis ietver iegūto jauno D- π -A savienojumu īpašību izpēti un dažādu struktūras elementu (donoro, akceptoru grupu, π -tiltiņa garuma un struktūras) ietekmes noskaidrošanu uz savienojumu īpašībām.

Pētījuma mērķis un uzdevumi

Promocijas darba mērķi

1. Dažādas struktūras (tris, Lūisa bāzes, tetrakis) Eu^{3+} kompleksu sintēze ar 2-acildimedona, 2-acil-1,3-indandiona un dibenzoilmetāna atvasinājumu ligandiem un iegūto kompleksu struktūras-īpašību sakarību pētījumi un salīdzinājums.
2. D- π -A savienojumu (2-cinnamoildimedona un 2-cinnamoil-1,3-indandiona atvasinājumu) sintēze uz 2-acetildimedona un 2-acetil-1,3-indandiona bāzes un iegūto savienojumu īpašību izpēte un dažādu struktūras elementu (donoro, akceptoru grupu, π -tiltiņa garuma un struktūras) un savienojumu īpašību sakarību pētījumi.

Promocijas darba pirmā mērķa sasniegšanai izvirzīti vairāki uzdevumi

- 1.1. Variējot Eu^{3+} jona un organisko ligandu molārās attiecības kompleksu sintēzes reakcijā, iegūt Eu^{3+} jona tris, Lūisa bāzes un tetrakis kompleksus ar dažādiem 2-acildimedona, 2-acil-1,3-indandiona un dibenzoilmetāna atvasinājumu ligandiem.
- 1.2. Noskaidrot vides ietekmi uz kompleksu struktūras-emisijas īpašību sakarībām.
- 1.3. Teorētiski aprēķināt izmantoto ligandu enerģētisko līmeņu vērtības un iegūt katra kompleksa teorētisko enerģijas līmeņu diagrammu.

Arī promocijas darba otrā mērķa sasniegšanai izvirzīti vairāki uzdevumi

- 2.1. Iegūt atšķirīgas uzbūves aminogrupas saturošus 2-cinnamoildimedona un 2-cinnamoil-1,3-indandiona atvasinājumus un izpētīt to absorbcijas, emisijas, termiskās, elektroķīmiskās īpašības un ar kvantu ķīmijas aprēķinu programmu “*ORCA*” noteikt to pamatstāvokļa ģeometriju un *HOMO/LUMO* orbitāles.

- 2.2. Izpētīt 2-cinnamoildimedona un 2-cinnamoil-1,3-indandiona atvasinājumu donoro, akceptoru grupu un π -tiltiņa garuma ietekmi uz īpašībām.
- 2.3. Iegūstot dažus 2-cinnamoil-1,3-indandiona *O*-metilēterus, noskaidrot, kāda ir enolās hidroksilgrupas ietekme uz savienojumu īpašībām.

Tēzes aizstāvēšanai

1. Eu^{3+} β -diketonātu kompleksu emisijas efektivitāti ietekmē kompleksa struktūra, izmantotā liganda enerģētisko līmeņu izvietojums pret Eu^{3+} jona rezonanses līmeni un – tetrakis kompleksu gadījumā – arī izmantotā tetraalkilamonija jona izmērs.
2. 2-cinnamoildimedona un 2-cinnamoil-1,3-indandiona atvasinājumiem, kā D- π -A tipa savienojumiem, piemīt efektīva emisija, kuru ietekmē savienojuma planaritāte, donoro grupu struktūra, π -tiltiņa garums un uzbūve, kā arī izmantotās vides (šķīdinātāja) polaritāte.

Zinātniskā novitāte un galvenie rezultāti

Promocijas darba pirmā mērķa pētījumu rezultātā iegūti jauni Eu^{3+} organiskie tris, Lūisa bāzes un tetrakis kompleksi ar dažādiem β,β' -triketonātiem un β -diketonātiem (2-acildimedona, 2-acil-1,3-indandiona un dibenzoilmetāna atvasinājumiem), kuriem noteiktas un salīdzinātas emisijas īpašības (λ_{em} , *PLQY*, τ) šķīdumos, pulverveidā un polimērlēvētēs. Aprēķinātas izmantoto ligandu ierosināto singleta (S_1) un tripleta (T_1) līmeņu enerģijas, un iegūtas Eu^{3+} kompleksu enerģijas līmeņu diagrammas. Izpētītas kompleksa struktūras un tetrakis kompleksa katjona izmēra ietekme uz emisijas īpašībām. Izgatavoti divi OLED ar Eu^{3+} kompleksiem ar dibenzoilmetāna atvasinājumu ligandiem. Pirmo reizi novērota agregācijas pastiprinātā emisija Eu^{3+} kompleksiem ar dibenzoilmetāna atvasinājumu ligandiem.

Promocijas darba otrā mērķa pētījumu rezultātā iegūta virkne 2-cinnamoildimedona un 2-cinnamoil-1,3-indandiona atvasinājumu, izpētītas un salīdzinātas to optiskās, elektroķīmiskās, termiskās īpašības. Izmantojot kvantu ķīmijas aprēķinu programmu “*ORCA*”, aprēķināta savienojumu pamatstāvokļa ģeometrija un *HOMO/LUMO* orbitāles. Sistemātiski izpētīts dažādu amino-donoro grupu, akceptoru grupu un π -tiltiņa garuma ietekme uz D- π -A savienojumu īpašībām.

Promocijas darbs ir pabeigts oriģināls pētījums, kura rezultātiem ir būtiska nozīme ķīmijas nozares organiskās ķīmijas apakšnozarē.

Darba struktūra un apjoms

Promocijas darbs sagatavots kā tematiski vienota zinātnisko publikāciju kopa par dažādu β,β' -triketonu un β -diketonu (2-acildimedona, 2-acil-1,3-indandiona un dibenzoilmetāna atvasinājumi) izmantošanu jaunu Eu^{3+} kompleksu un D- π -A tipa struktūras savienojumu sintēzē un īpašību pētījumos.

Darba aprobācija un publikācijas

Promocijas darba galvenie rezultāti apkopoti sešās zinātniskās publikācijās. Pētījuma rezultāti prezentēti sešās konferencēs.

Zinātniskās publikācijas

1. **Malina I**, Traskovskis K, Lesiņa N, Vembris A. Eu³⁺ ternary and tetrakis complexes with carbazole and methyl group substituted dibenzoylmethane derivatives: Induction of aggregation enhanced emission. *Dyes and Pigments*, **2019**, 163, 257–266.
2. **Malina I**, Kampars V, Belyakov S. Luminescence properties of 2-benzoyl-1,3-indandione based Eu³⁺ ternary and tetrakis complexes and their polymer films. *Dyes and Pigments*, **2018**, 159, 655–665.
3. **Malina I**, Kampars V. Comparison of luminescent properties in solid-state and polymer films of Eu(III) complexes containing 2-acylindandione ligands. *Key Eng. Mater.*, **2018**, 762, 239–243.
4. **Malina I**, Juhnevics N, Kampars V. Study of thermal and optical properties of dibenzoylmethane Eu(III) organic complexes. *Proc. Est. Acad. Sci.*, **2017**, 66 (4), 493–500.
5. **Malina I**, Kampars V, Turovska B, Belyakov S. Novel green-yellow-orange-red light emitting donor- π -acceptor type dyes based on 1,3-indandione and dimedone moieties. *Dyes and Pigments*, **2017**, 139, 820–830.
6. **Malina I**, Kampars V, Turovska B. Synthesis, optical and electrochemical properties of substituted 2-cinnamoyl-1,3-indandione *O*-methyl ethers. *J. Mol. Struct.*, **2016**, 1115, 241–249.

Darba rezultāti prezentēti sešās konferencēs

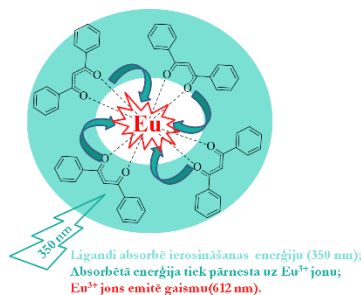
1. **Malina I**, Kampars V. Comparison of luminescent properties in solid-state and polymer films of Eu(III) complexes containing 2-acylindandione ligands. *58th International Riga Technical University scientific conference “Materials Science and Applied Chemistry”*, Riga, Latvia, October 20, **2017**.
2. **Malina I**, Kampars V. Photoluminescent properties of novel tris, ternary and tetrakis Eu³⁺ organic complexes with 2-acetyl-1,3-indandione ligands. *International conference “Materials, Methods & Technologies 2017”*, Elenite, Bulgaria, June 26–30, **2017**.
3. **Malina I**, Juhnevics N, Kampars V. Study of thermal and optical properties of dibenzoyl-methane Eu(III) organic complexes. *International conference “Functional materials and Nanotechnologies-2017”*, Tartu, Estonia, April 24–27, **2017**.
4. **Malina I**, Kampars V. Synthesis and optical properties of red light emitting europium(III) complexes containing 2-acyldimedone and phenantroline ligands. *57th International Riga Technical University scientific conference “Materials Science and Applied Chemistry”*, Riga, Latvia, October 21, **2016**.

5. **Malina I**, Kampars V. Synthesis and optical properties of novel luminophores bearing cyclic β,β' -triketones. *56th International Riga Technical University scientific conference "Materials Science and Applied Chemistry"*, Riga, Latvia October 14–16, **2015**, Abstract book pp. 17.
6. **Neibolte I**, Kampars V, Plotniece M. Synthesis and spectroscopic properties of 2-substituted cinnamoyl-1,3-indandione *O*-methyl ethers. *55th International Riga Technical University scientific conference "Materials Science and Applied Chemistry"*, Riga, Latvia October 14–17, **2014**, Abstract book pp. 100.

PROMOCIJAS DARBA GALVENIE REZULTĀTI

Eu³⁺ kompleksu ar β,β'-triketonu ligandiem sintēze un spektroskopisko īpašību raksturojumi

Eiropija trivalento katjonu (Eu³⁺) organiskie kompleksi ir visvairāk pētītie lantanoīdu grupas metālu kompleksi, pateicoties to specifiskajām luminiscences īpašībām – vairākām šaurām emisijas joslām dzeltenajā, oranžajā un sarkanajā spektra daļā ($\lambda_{em} = 580 \text{ nm}, 594 \text{ nm}, 611 \text{ nm}, 652 \text{ nm}$ un 701 nm) un gariem ierosināto stāvokļu dzīves laikiem (līdz simtiem μs). Lai šādiem kompleksiem novērotu metāla luminiscenci, nepieciešams, lai ierosināšanas enerģiju absorbētu tiem piesaistītie organiskie ligandi un pārnestu to uz metāla jonu caur ligandu un metāla jona ierosinātajiem singleta (S₁) un tripleta (T₁) līmeņiem. Šo procesu sauc par Antenas efektu (*Antenna effect*) (1. att.). Divi no priekšnoteikumiem šādai pārnesei ir liganda augsta absorbcijas spēja tuvajā ultravioletajā (UV) gaismas apgabalā un T₁ enerģijas līmeņa atrašanās tuvu vai augstāk par Eu³⁺ jona rezonanses līmeni ($17\,250 \text{ cm}^{-1}$) [1].

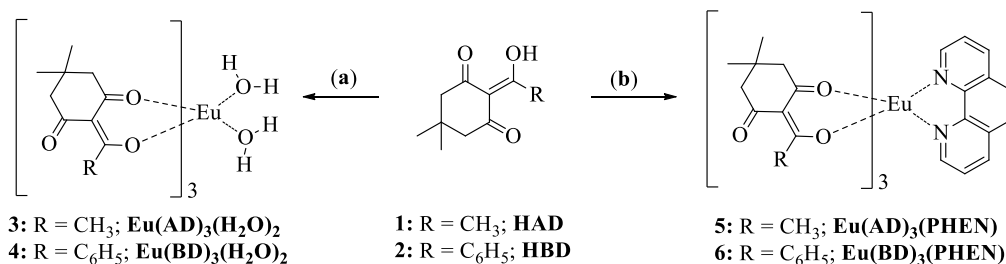


1. att. Antenas efekts.

2-acildimedona atvasinājumi (2-acetil-5,5-dimetilcikloheksān-1,3-dions jeb 2-acetildimedons (HAD) **1** un 2-benzoil-5,5-dimetilcikloheksān-1,3-dions jeb 2-benzoildimedons (HBD) **2**) un 2-acil-1,3-indandiona atvasinājumi (2-acetil-1*H*-indēn-1,3-(2*H*)-dions jeb 2-acetil-1,3-indandions (HAID) **7**, 2-benzoil-1*H*-indēn-1,3-(2*H*)-dions jeb 2-benzoil-1,3-indandions (HBID) **8**, 2-(4-metilbenzoil)-1*H*-indēn-1,3-(2*H*)-dions jeb 2-(4-metilbenzoil)-1,3-indandions) (HMBID) **9**) satur molekulā ar metālu joniem kompleksēties spējīgu β-dikarbonilfragmentu ar enolgrupu. Tiem piemīt arī izteikta gaismas absorbcija UV apgabalā (250–400 nm). Turklāt šie savienojumi attiecībā pret 1,3-dikarbonilfragmentu ir nesimetriski, jo viena karbonilgrupa atrodas ciklā, bet otra – alifātiskajā ķēdē, un pētījumi par šāda tipa Eu³⁺ kompleksiem ir nepilnīgi [4], [5], [10]. Šo iemeslu dēļ promocijas darbā iepriekš nosauktie savienojumi tika pētīti kā ligandi jaunu Eu³⁺ organisko kompleksu iegūšanai.

Dažādas struktūras Eu³⁺ kompleksus ir iespējams iegūt, izmantojot dažādu organisko ligandu un Eu³⁺ molāro attiecību un sekundāros ligandus. Sistemātiska kompleksu sintēze sākās ar vienkāršāko trīs kompleksu **3**, **4** (vispārīgā struktūra Eu(β,β'-triketonāts)₃(H₂O)₂) iegūvi, izmantojot β,β'-triketonu un EuCl₃ molāro attiecību 3 : 1 10 % NaOH klātbūtnē (2. att.). Eu³⁺ jona koordinācijas skaitlis ir 8 un, izmantojot trīs β,β'-triketonātus, neaizpildās visa jona koordinācijas sfēra un no apkārtējās vides piekoordinējas divas šķīdinātāja – ūdens – molekulas, kas parasti nevēlami ietekmē kompleksa luminiscences efektivitāti. Lai izvērtētu

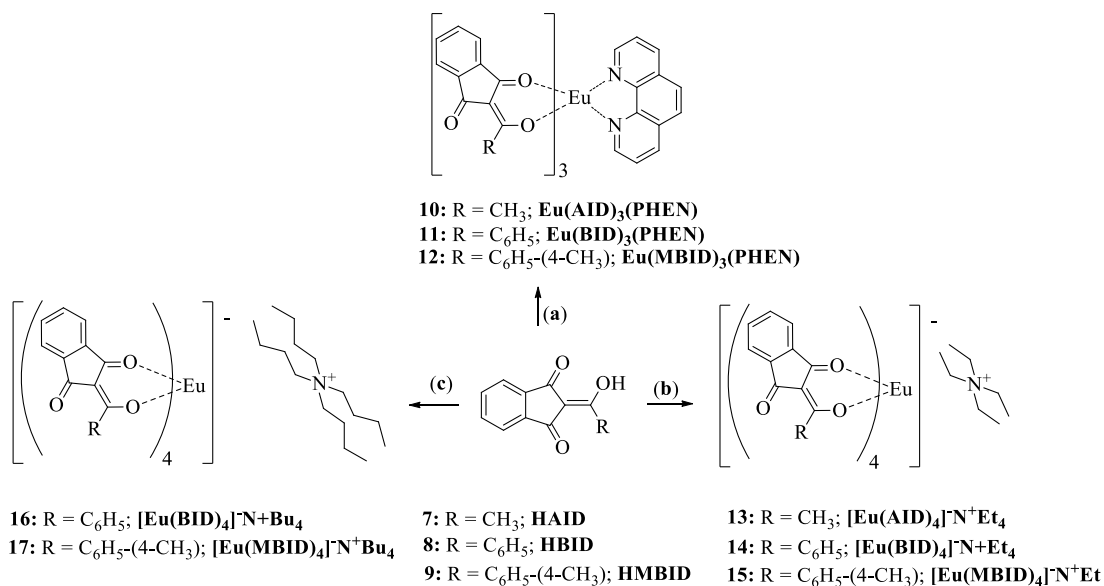
ūdens molekulu ietekmi uz kompleksa īpašībām, tālāk tika iegūti vairāki Eu^{3+} Lūisa bāzes kompleksi **5**, **6** un **10-12**, kuros par sekundāro ligandu izmantots 1,10-fenantrolīns (PHEN) (vispārīgā formula $\text{Eu}(\beta,\beta'$ -triketonāts) $_3(\text{PHEN})$). Kompleksi iegūti, izmantojot PHEN, β,β' -triketonu un EuCl_3 attiecībā 1 : 3 : 1 10 % NaOH klātbūtnē (2. un 3. att.). PHEN tika izvēlēts kā sekundārais ligands, pateicoties tā intensīvajai absorbcijai UV apgabalā ($\lambda_{\text{abs}} = 270 \text{ nm}$) ar augstu molāro absorbcijas koeficientu ($\epsilon \sim 30\,000 \text{ cm}^{-1}$) un Eu^{3+} jona rezonanses līmenim atbilstošu S_1 un T_1 enerģijas līmeņu atrašanās vietu [11]. Visbeidzot, izmantojot β,β' -triketonu un Eu^{3+} jonu molārajā attiecībā 4 : 1, iegūti vairāki tetrakis kompleksi **13-17** ar vispārīgo formulu $[\text{Eu}(\beta,\beta'$ -triketonāts) $_4]^-$. Eu^{3+} jonam, kompleksējoties ar četriem β,β' -triketonātiem, izveidojas komplekss ar negatīvu lādiņu, ko stabilizē pievienotie pozitīvie tetraalkilamonija joni (N^+Et_4 vai N^+Bu_4) (3. att.).



2. att. Eu^{3+} tris **3**, **4** un Eu^{3+} Lūisa bāzu kompleksu **5**, **6** ar 2-acildimedona atvasinājumu ligandiem iegūšana.

(a) 10 % NaOH/H₂O, $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; (b) 10 % NaOH/H₂O, 1,10-fenantrolīns, $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Iegūto kompleksu struktūras pierādītas, izmantojot elementanalīzi, ¹H-KMR, FT-IR un masspektru datus. ¹H-KMR spektri izmantoti Eu^{3+} Lūisa bāzu un tetrakis kompleksiem β,β' -triketonāta:PHEN vai β,β' -triketonāta:amonija jona attiecības pierādīšanai kompleksā. Tetrakis kompleksa **15** kristāliskā struktūra pierādīta arī ar rentgenstruktūranalīzi.



3. att. Eu^{3+} Lūisa bāzu **10-12** un tetrakis kompleksu **13-17** ar 2-acil-1,3-indandiona atvasinājumu ligandiem sintēze.

(a) 10 % NaOH/H₂O, 1,10-fenantrolīns, $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; (b) 10 % NaOH/H₂O, Et_4NBr , $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;
(c) 10 % NaOH/H₂O, Bu_4NBr , $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Jauniegtajiem Eu^{3+} kompleksiem **3–6** un **10–17** izpētītas absorbcijas un emisijas īpašības dažādos agregātstāvokļos. Vispirms, aplūkojot spektroskopiskās īpašības THF vai MeCN šķīdumos ($c \sim 1,5 \cdot 10^{-5}$ M), konstatēts, ka Eu^{3+} kompleksiem ar 2-acildimedona atvasinājumu ligandiem (**3–6**) gaismas absorbciju novēro starp 210–340 nm ($\lambda_{\text{abs}} = 259\text{--}267$ nm), savukārt kompleksiem ar 2-acil-1,3-indandiona ligandiem **10–17** tā ir nobīdīta uz garāku viļņu pusi 260–400 nm robežās ar $\lambda_{\text{abs}} = 321\text{--}333$ nm. Neatkarīgi no tā, ka tikai kompleksi ar 2-acil-1,3-indandiona ligandiem **10–17** uzrāda absorbciju Eu^{3+} joniem vēlamajā tuvajā UV apgabalā (300–400 nm), visi Eu^{3+} kompleksi emitē gaismu ar Eu^{3+} jonam raksturīgajām piecām emisijas joslām un maksimumiem pie 580 nm, 594 nm, 611 nm, 652 nm, 701 nm. Jāsecina gan, ka Eu^{3+} kompleksu **3–6** emisija ir vāja un ar zemiem absolūtajiem fotoluminiscences kvantu iznākumiem ($PLQY$) ($<0,01$) THF šķīdumos. Savukārt Eu^{3+} kompleksi **10–17** ar 2-acil-1,3-indandiona ligandiem uzrāda nedaudz intensīvāku emisiju ar $PLQY$ 0,01–0,03. Visticamāk, zemu emisiju šķīdumos izraisa kompleksa disociācija, kā arī nevēlama apkārtējās vides (šķīdinātāja molekulu) ietekme. Šķīdinātāja molekulas darbojas kā augstas frekvences CH vibrāciju oscillatori, kas samazina centrālā metāla jona emisiju pārejas iespējamību. Šķīdumos nenovēro ne kompleksa struktūras, ne izmantotā katjona ietekmi uz emisijas efektivitāti.

Daudz efektīvāku emisiju iegūtajiem Eu^{3+} kompleksiem **10–17** (vājas emisijas šķīdumā dēļ kompleksi **3–6** tālāk pētīti netika) novēro pulverveida stāvoklī (1. tab.). Ierosināšanas spektri, kas uzņemti kompleksiem pulverveida stāvoklī, ir izteikti nobīdīti batohromi ($\sim 80\text{--}130$ nm), salīdzinot ar kompleksu šķīdumu absorbcijas spektriem. Kompleksus ar AID, BID un MBID ligandiem var ierosināt jau ar redzamo gaismu (408–450 nm). Šāda ierosināšanas viļņa garuma nobīde uzskatāma par priekšrocību, jo parasti β -diketoni ir nestabili intensīva UV starojuma ietekmē, kā rezultātā komplekss ilgstošas apstarošanas dēļ degradējas [1]. Tāpat izmantošanai bioloģijas nozarē, piemēram, bioloģisko marķieru vai zonžu izstrādē, ir nepieciešami luminiscējoši savienojumi, kurus var ierosināt redzamā gaisma, nevis UV starojums, kas ir kaitīgs dzīvajiem organismiem.

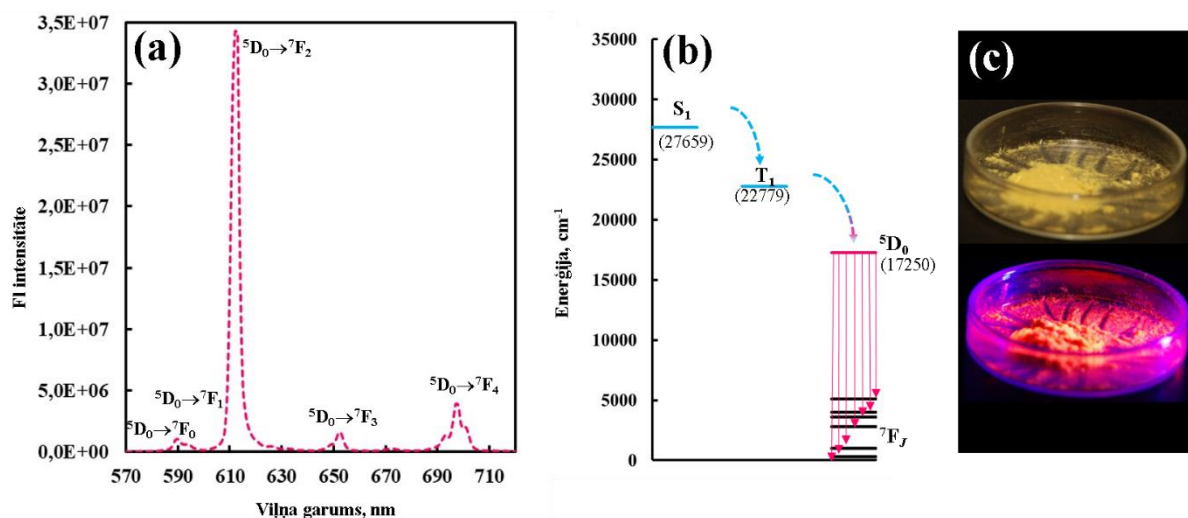
1. tabula

Eu^{3+} kompleksu **10–17** ierosināšanas spektru maksimumi (λ_{exc}), absolūtie fotoluminiscences kvantu iznākumi ($PLQY$), luminiscences dzīves laiku (τ_1 un τ_2) dati pulverveida paraugiem un teorētiski aprēķinātie ierosinātā singleta (S_1) un tripleta stāvokļa (T_1) enerģētiskie līmeņi β, β' -triketoniem

Savienojums	λ_{exc}	$PLQY$	$\tau_1, \mu\text{s}$	$\tau_2, \mu\text{s}$	S_1, cm^{-1}	T_1, cm^{-1}
10 $\text{Eu}(\text{AID})_3(\text{PHEN})$	450	0,08	– ^a	– ^a	27 834	24 547
13 $[\text{Eu}(\text{AID})_4]^- \text{N}^+ \text{Et}_4$	450	0,34	– ^a	– ^a		
11 $\text{Eu}(\text{BID})_3(\text{PHEN})$	408	0,06	121 ± 4 (6 %)	42 ± 1 (94 %)	27 659	22 779
14 $[\text{Eu}(\text{BID})_4]^- \text{N}^+ \text{Et}_4$	425	0,29	233 ± 2 (22 %)	54 ± 1 (78 %)		
16 $[\text{Eu}(\text{BID})_4]^- \text{N}^+ \text{Bu}_4$	408	0,12	118 ± 4 (4 %)	37 ± 1 (96 %)		
12 $\text{Eu}(\text{MBID})_3(\text{PHEN})$	408	0,10	122 ± 3 (5 %)	39 ± 1 (95 %)	27 802	22 525
15 $[\text{Eu}(\text{MBID})_4]^- \text{N}^+ \text{Et}_4$	425	0,60	203 ± 17 (25 %)	118 ± 5 (75 %)		
17 $[\text{Eu}(\text{MBID})_4]^- \text{N}^+ \text{Bu}_4$	408	0,11	115 ± 6 (2 %)	34 ± 1 (98 %)		

^a Nav noteikts.

Visu **10–17** kompleksu emisijas spektri cietā stāvoklī – tāpat kā šķīdumos – sastāv no piecām Eu^{3+} jona ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 0-4$) pārejām ar intensīvāko pie 611 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$) (4. (a) att.). Šī josla ir ~20–30 reizes intensīvāka par pārējām joslām un dod kompleksiem izteikti sarkanu emisijas krāsu. Tik liela pāreju ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ attiecība norāda uz stipru koordinācijas mijiedarbību starp metāla jonu un ligandiem, un Eu^{3+} jons kompleksā atrodas bez inversijas simetrijas. Augsta pārejas ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ attiecība pret pārējām pārejām izraisa arī to, ka kompleksu emisijas krāsu koordinātes (*CIE 1931 chromaticity coordinates*), kas aprēķinātas no emisijas spektriem ($x = 0,670-0,673$, $y = 0,327-0,330$) pilnībā atbilst *NTSC* krāsu koordinātu standarta sarkanās krāsas koordinātēm ($x = 0,67$; $y = 0,33$). Jāpiebilst, ka zinātniskajā literatūrā ir tikai daži piemēri par iegūtiem Eu^{3+} kompleksiem ar 100 % sarkanās krāsas emisiju [12].



4. att. (a) Kompleksa **14** emisijas spektrs cietā stāvoklī ($\lambda_{\text{exc}} = 425$ nm);
 (b) kompleksa **14** enerģijas līmeņu diagramma ar enerģijas pārnese shēmu;
 (c) komplekss **14** dienasgaismā un zem UV ($\lambda_{\text{exc}} = 365$ nm) apgaismojuma.

Kompleksu **10-17** Eu^{3+} jona pārejas ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (611 nm) luminiscences dzīves laiki τ_1 un τ_2 doti 1. tabulā. Visu kompleksu luminiscences dzīves laiku līknes apstrādātas ar divu eksponenciālu funkcijām, un iegūti divi dzīves laiki τ_1 un τ_2 , kas norāda uz divu veidu simetrijām apkārt emitējošajam Eu^{3+} jonam. Dažādas simetrijas ap centrālo metāla jonu var veidoties no dažādiem attālumiem starp emitējošajiem centriem ($\text{Eu}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$). Ja attālums starp diviem joniem ir mazs, pastāv iespējamība, ka notiks mijiedarbība starp tiem, kā rezultātā izveidojas dažādas vides ap metālu joniem. Kompleksa **15** rentgenstruktūranalīzes dati apstiprina šādu pieņēmumu un rāda, ka molekulu izvietojums kristālā izsauc dažādu attālumu veidošanos starp emitējošajiem Eu^{3+} joniem. Savukārt otrs svarīgākais emisijas raksturojums – *PLQY* ir robežās 0,06–0,60. Pulverveida stāvoklī ir novērojama kompleksa struktūras ietekme uz emisijas efektivitāti. Tetrakis kompleksi **14–17** uzrāda augstāku luminiscences efektivitāti par Eu^{3+} Lūisa bāzu kompleksiem, pateicoties ievērojami lielākam fotonu absorbcijas laukumam, ko palielina ceturtais β,β' -triketonātu ligands. Jāsecina arī, ka tetrakis kompleksu struktūra, pateicoties piesaistītajam katjonam un četriem β,β' -triketonātu ligandiem, ievērojami labāk aizsargā Eu^{3+} jonu no apkārtējās vides, kas bieži izsauc šī jona ierosinātā stāvokļa

bezizstarojuma pāreju uz pamatstāvokli. Ievērojamu katjona izmēra (N^+Et_4 vai N^+Bu_4) ietekmi uz *PLQY* novēro tetrakis kompleksu **14–17** gadījumā. Tetrakis komplekss **14** ar N^+Et_4 katjonu uzrāda trīs reizes augstāku emisijas efektivitāti nekā tā analogs ar N^+Bu_4 katjonu **16**. Savukārt tetrakis kompleksa **15** ar N^+Et_4 katjonu gadījumā *PLQY* jau ir pat sešas reizes augstāks nekā savienojumam **17** ar N^+Bu_4 katjonu. Šādu atšķirību *PLQY* izraisa dažāda garuma katjonu iekļaušana kompleksa kristālrežģī. Tetraalkilamonija jona izmēra palielināšana izteikti samazina kompleksa luminiscences efektivitāti un luminiscences dzīves laiku. Iespējams, iemesls tam ir tāds, ka lielāks katjons ir vairāk spējīgs ietekmēt tuvāko kompleksu Eu^{3+} jonu koordinācijas sfēras apkārtni un, iespējams, stērisku iemeslu dēļ kompleksu molekulas kristālrežģī ir izvietotas neizdevīgākā konformācijā, kas izraisa daļēju Eu^{3+} jona bezizstarojuma deaktivēšanos ierosinātā stāvoklī. Arī zinātniskajā literatūrā ir ziņots par tetrakis kompleksa katjona izmēra palielināšanas negatīvu ietekmi uz tā luminiscences īpašībām [13].

Skaidrojums tam, ka iegūtie jaunie β, β' -triketonātu Eu^{3+} kompleksi raksturojas ar vidējiem kvantu iznākumiem un salīdzinoši īsiem luminiscences dzīves laikiem, meklējams tieši to enerģijas līmeņu S_1 un T_1 izvietojumos un to attiecībai pret Eu^* ierosināto rezonanses līmeni ($17\,250\text{ cm}^{-1}$). Savienojumu **1, 2, 7–9** S_1 un T_1 enerģētiskie līmeņi aprēķināti ar kvantu ķīmijas aprēķinu programmu “ORCA” un doti 1. tabulā (HAD $S_1 = 31\,025\text{ cm}^{-1}$; $T_1 = 27\,653\text{ cm}^{-1}$; HBD $S_1 = 27\,148\text{ cm}^{-1}$; $T_1 = 24\,286\text{ cm}^{-1}$). Vienkāršota enerģijas līmeņu diagramma dota 4. (b) attēlā. Literatūrā aprakstīti divi efektīva Antenas efekta priekšnosacījumi: (1) starpībai starp liganda līmeņiem S_1-T_1 jābūt $\sim 5000\text{ cm}^{-1}$ (*Reinhoudt empirical rule*) [14]; (2) starpībai starp T_1-Eu^* līmeņiem – $2500-5500\text{ cm}^{-1}$ (*Latva empirical rule*) [15]. Savienojumiem HBID **8** un HMBID **9** izpildās abi noteikumi, tāpēc to kompleksu *PLQY* ir ar augstākiem iznākumiem, kamēr HAD **1** un HBD **2** saturošiem kompleksiem starpība starp T_1-Eu^* līmeņiem ir $>5500\text{ cm}^{-1}$, kas norāda uz iespējamu nepilnīgu enerģijas pārnesei starp šiem līmeņiem un arī izskaidro to zemos *PLQY* šķīdumos.

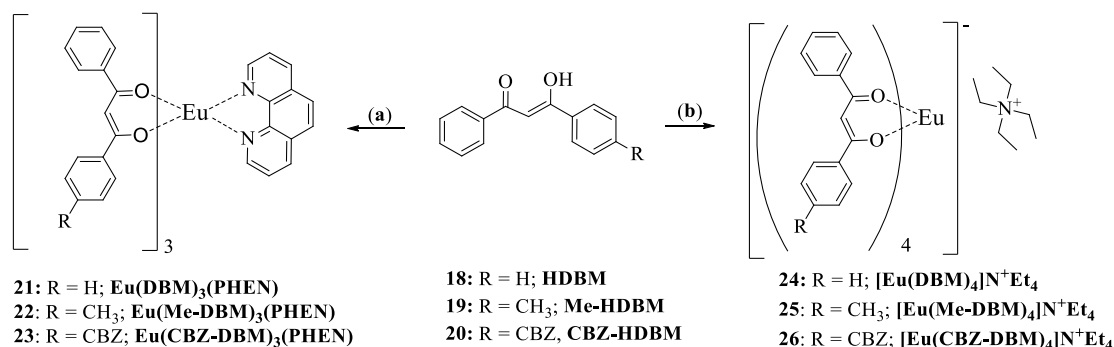
Pateicoties Eu^{3+} kompleksu ar 2-acil-1,3-indandiona ligandiem **10–17** vidējiem kvantu iznākumiem cietā stāvoklī, tālāk tika pētītas iespējas izveidot to luminiscējošas filmiņas. Eu^{3+} kompleksi raksturojas ar sliktu filmiņu veidošanos, tāpēc vislabāk ir veidot to polimērfilmiņas. *N*-Polivinilkarbazols (PVK) kā visvairāk izmantotais polimērs priekš Eu^{3+} kompleksu filmiņām tika izvēlēts kā matrica, un filmiņas ar kompleksiem **10–17** (8 masas %) tika uzklātas ar rotējošā diska (*spin-coating*) metodi. Iegūtās filmiņas raksturojas ar salīdzinoši zemiem *PLQY* (0,02–0,08), un tā iemesls ir polimēra un kompleksu enerģijas līmeņu izkārtojuma neatbilstība. Lai notiktu efektīva enerģijas pārnese no polimēra uz kompleksu, polimēra T_1 līmenim jābūt virs izmantoto ligandu S_1 un T_1 līmeņiem. No literatūras [16] ir zināms, ka PVK $T_1 = 24\,440\text{ cm}^{-1}$. Kā redzams 1. tabulā, savienojumiem HAID, HBID un HMBID S_1 līmeņi novietoti virs PVK T_1 līmeņa, savukārt T_1 līmeņi tuvu polimēra T_1 līmenim. Līdz ar to var secināt, ka ierosināšanas enerģija no PVK tikai daļēji pāriet ligandu ierosinātajos enerģijas līmeņos, kas, visticamāk, izraisa zemu kvantu emisijas efektivitāti.

Iegūtie jaunie Eu^{3+} kompleksi ar 2-acil-1,3-indandiona ligandiem raksturojas ar tīru sarkanās gaismas emisiju ($\lambda_{em} = 611\text{ nm}$), lielām Stoksa nobīdēm (161–203 nm), iespēju tos ierosināt gan ar UV, gan redzamo gaismu, vidējiem *PLQY* un vairākiem simtiem μs gariem dzīves laikiem cietā stāvoklī. To filmiņas ar PVK, kas bieži tiek izmantotas OLED izstrādē,

gan uzrāda zemu *PLQY*, un lietojums būtu jāmeklē citā sfērā, piemēram, polimēru optisko šķiedru vai viļņvadu izstrādē, jo kompleksu **11**, **12**, **14–17** poli-(metilmetakrilāta) (PMMA) filmiņas uzrāda jau augstāku kvantu efektivitāti (*PLQY* 0,09–0,14).

Eu³⁺ kompleksu ar β-diketonu ligandiem sintēze un spektroskopisko īpašību raksturojumi

Iepriekšējā nodaļā aprakstītie Eu³⁺ kompleksi ar nesimetriskajiem 2-acil-1,3-indandiona un 2-acildimedona atvasinājumu ligandiem neuzrādīja pietiekami augstu *PLQY* praktiskam lietojumam OLED, tāpēc, turpinot pētījumus par 1,3-diketonu izmantošanu lantanoīdu kompleksu ieguvē, promocijas darbā tika iegūti arī daži Eu³⁺ kompleksi ar simetriskākiem β-diketoniem – 1,3-difenilpropān-1,3-diona jeb dibenzoilmetāna (HDBM) atvasinājumu ligandiem. HDBM atvasinājumi ir vieni no visvairāk pētītajiem Eu³⁺ kompleksu ligandiem. Iemesls tam ir komerciāla pieejamība, viegla sintēze un fakts, ka šādiem Eu³⁺ kompleksiem parasti piemīt intensīva luminiscence [1]. Analogi kā β,β'-triketonu gadījumā, vispirms tika iegūti vienkāršākie neaizvietota HDBM **18** un 1-(4-metilfenil)-3-fenilpropān-1,3-diona (Me-HDBM) **19** ligandu Eu³⁺ Lūisa bāzu **21**, **22** un tetrakis **24**, **25** kompleksi (5. att.). Zināms, ka aizvietotāji HDBM fenilgredzenos var izteikti izmainīt šī savienojuma enerģētisko līmeņu izvietojumu, īpašības, šķīdību, kā arī tā Eu³⁺ kompleksu īpašības, tāpēc tika iegūts arī sarežģītāks HDBM atvasinājums, kas satur fenilgredzena *para*-pozīcijā karbazolu. Karbazolu bieži izmanto kā aizvietotāju β-diketonu un sekundāro ligandu sintēzē, pateicoties tā īpašībām – labai šķīdībai, caurumu pārnesei īpašībām un augstai termiskai stabilitātei. Ievēdot karbazolu Eu³⁺ kompleksu izmantotajos ligandos, būtu iespējams uzlabot kompleksa elektriskās īpašības. HDBM gadījumā izpētīti savienojumi, kuros karbazols pievienots fenilgredzena *para*-pozīcijā caur 2. vai 3. karbazola gredzena oglekļa atomu, taču nav pētīti savienojumi, kuros karbazols būtu pievienots caur slāpekļa atomu. Tāpēc tālāk tika sintezēts šāds savienojums – 1-[4-(9*H*-karbazol-9-il)-fenil]-3-fenilpropān-1,3-dions (CBZ-HDBM **20**) un attiecīgi tā Eu³⁺ Lūisa bāzes **23** un tetrakis **26** komplekss.



5. att. Eu³⁺ Lūisa bāzu **21–23** un tetrakis kompleksu **24–26** ar HDBM atvasinājumu ligandiem sintēze.

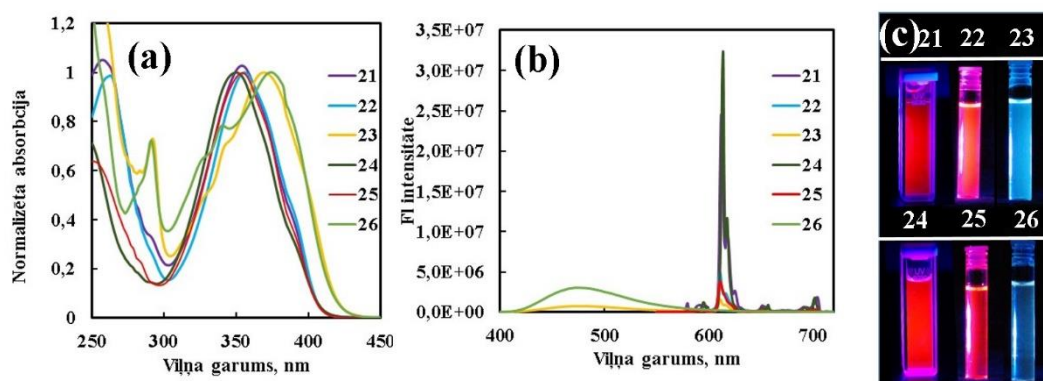
(a) 10 % NaOH/H₂O, 1,10-fenantrolīns, EuCl₃·6H₂O; (b) 10 % NaOH/H₂O, Et₄NBr, EuCl₃·6H₂O.

Iegūtie kompleksi **21–26** raksturoti un to struktūras pierādītas tāpat kā 2-acil-1,3-indandionu kompleksu **10–17** gadījumā. Turklāt β-diketonātu Eu³⁺ kompleksi **21–26**,

salīdzinot ar β,β' -triketona Eu^{3+} kompleksiem **10–17**, uzrāda labāku šķīdību organiskajos šķīdinātājos (CHCl_3 , EtOH , THF).

Vispirms pētītas un salīdzinātas iegūto kompleksu **21–26** absorbcijas un emisijas īpašības $1,5 \cdot 10^{-5}$ M THF šķīdumos. Kompleksu absorbciju var raksturot ar platām absorbcijas joslām tuvajā UV apgabalā (300–400 nm) (6. (a) att.). Kompleksu **21**, **22**, **24** un **25** λ_{abs} atrodas 352–356 nm robežās, kamēr CBZ ieviešana HDBM molekulu *para*-pozīcijā izraisa kompleksu **23** un **26** λ_{abs} bathromu nobīdi līdz 369–374 nm. Šī absorbcijas josla ir lādiņa pārnese (*CT* – *charge transfer*) pāreja, jo CBZ-HDBM ligands satur gan elektrondonoro CBZ grupu, gan elektronakceptorās karbonilgrupas. Kvantu ķīmijas aprēķini, kas veikti, lai iegūtu savienojumu HDBM **18**, Me-HDBM **19** un CBZ-HDBM **20** optimizētu pamatstāvokļa struktūras ģeometriju un *HOMO/LUMO* orbitāles, parāda, ka savienojumam **20** ir izteikts lādiņu sadalījums starp *HOMO* un *LUMO* orbitālēm (*HOMO* orbitāle lokalizēta uz CBZ grupas, kamēr *LUMO* uz DBM daļas), kas norāda uz izteiktu *CT* šajā molekulā. Savienojumu **18** un **19** gadījumā *HOMO/LUMO* orbitāles izkliedētas pa visu molekulu.

Kompleksu emisija $1,5 \cdot 10^{-5}$ M THF šķīdumos ir ļoti atšķirīga. β -diketonātu Eu^{3+} kompleksi **21**, **22**, **24** un **25** uzrāda tikai Eu^{3+} jonam raksturīgās emisijas joslas (6. (b) att.) ar *PLQY* – 0,02–0,06 (2. tab.). Savukārt kompleksu **23** un **26** gadījumā luminiscences spektrs uzrāda ne tikai metāla jona emisiju. Pateicoties *CT* dabai, savienojumam CBZ-HDBM piemīt izteikta zilās krāsas emisija ar λ_{em} pie 478 nm (*PLQY* 0,26), ko var novērot arī kompleksu **23** un **26** luminiscences spektros. Eu^{3+} komplekss **23** luminiscences spektrā uzrāda duālo emisiju – liganda emisiju 400–600 nm robežās un vairākas Eu^{3+} jona emisijas joslas 570–705 nm apgabalā. Abu joslu maksimumu (pie 475 nm un 611 nm) intensitāšu attiecība ir 1 : 2. Duālo emisiju bieži novēro Eu^{3+} kompleksiem, kas satur ligandus ar elektrondonorām un elektronakceptorām grupām [17], un tā norāda uz neefektīvu enerģijas pārnese starp ligandiem un centrālā metāla jonu. Kompleksa **23** *PLQY* šķīdumā ir 0,10 un tā CIE koordinātes atrodas ciāna zilā reģionā ($x = 0,26$; $y = 0,28$) (6. (c) att.). Savukārt tetrakis kompleksa **26** gadījumā emisijas spektrā novēro tikai liganda emisiju, ko varētu skaidrot ar šo kompleksu tendenci šķīdumos disociēt trīs kompleksos un attiecīgajā tetraetilamonija sāļi, kas ietekmē Eu^{3+} jona emisijas intensitāti un pastiprina liganda emisiju.



6. att. (a) Kompleksu **21–26** absorbcijas spektri $1,5 \cdot 10^{-5}$ M THF šķīdumos; (b) kompleksu **21–26** emisijas spektri $1,5 \cdot 10^{-5}$ M THF šķīdumos; (c) kompleksi **21–26** zem UV ($\lambda_{\text{exc}} = 365$ nm) apgaismojuma.

Tālāk tika pētīta kompleksu emisija cietā stāvoklī. Līdzīgi kā 2-acil-1,3-indandionātu Eu^{3+} kompleksu **10–17** gadījumā, arī kompleksiem **21–26** emisija pulverī ir daudz efektīvāka. Kompleksiem ar HDBM ligandiem **21, 24** un ar Me-HDBM **22, 25** $PLQY$ sasniedz pat 0,53–0,75 (2. tab.). Tik liela starpība starp emisiju šķīdumā un cietā stāvoklī varētu norādīt uz agregācijas pastiprinātu emisiju (*AEE – Aggregation enhanced emission*). Tetrakis kompleksam **25** šis efekts tika pierādīts, izmantojot THF:heksāna šķīdinātāju sistēmu. Palielinot heksāna daļu šķīdumā, veidojas kompleksa daļiņas, kas efektīvi pastiprina emisiju no šķīduma. Līdz šim zinātniskajā literatūrā ir pieejams tikai viens piemērs ar Eu^{3+} kompleksu, kam izpaužas *AEE* efekts [18].

2. tabula

Eu^{3+} kompleksu **21–26** absolūtie fotoluminiscences kvantu iznākumi $1,5 \cdot 10^{-5}$ M THF šķīdumos ($PLQY_{\text{THF}}$), pulverī ($PLQY_{\text{p}}$), 8 wt% PVK filmiņās ($PLQY_{\text{PVK}}$) un teorētiski aprēķinātie ierosinātā singleta (S_1) un tripleta stāvokļa (T_1) enerģētiskie līmeņi β -diketoniem

Komplekss	$PLQY_{\text{THF}}$	$PLQY_{\text{p}}$	$PLQY_{\text{PVK}}$	S_1, cm^{-1}	T_1, cm^{-1}
$\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PHEN})$ 21	0,04	0,56	0,26	28 122	22 121
$[\text{Eu}(\text{DBM})_3]^- \text{N}^+\text{Et}_4$ 24	0,06	0,75	0,46		
$\text{Eu}(\text{Me-DBM})_3(\text{PHEN})$ 22	0,03	0,53	0,22	28 218	21 928
$[\text{Eu}(\text{Me-DBM})_3]^- \text{N}^+\text{Et}_4$ 25	0,02	0,57	0,18		
$\text{Eu}(\text{CBZ-DBM})_3(\text{PHEN})$ 23	0,10	0,09	0,07	21 929	20 973
$[\text{Eu}(\text{CBZ-DBM})_3]^- \text{N}^+\text{Et}_4$ 26	0,26 ^a	0,10	0,09		

^a Kvantu iznākums ligandam CBZ-HDBM.

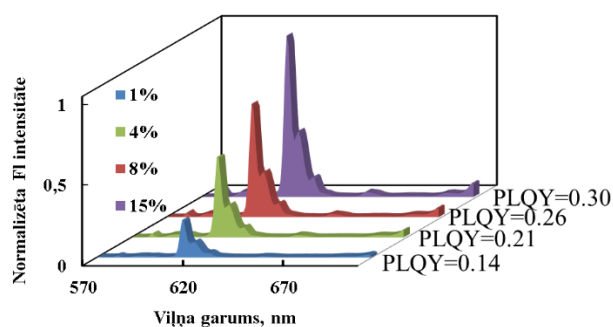
^b Eksperimentāli iegūtais liganda CBZ-HDBM tripletstāvokļa enerģētiskais līmenis.

Kompleksiem **23** un **26**, kuriem ierosinātā šķīdumā izpaudās duālā emisija vai tikai liganda emisija, cietā stāvoklī piemīt tikai Eu^{3+} jona sarkanās gaismas emisija. To varētu skaidrot ar to, ka cietā stāvoklī izpaužas stiprāka saistība starp ligandiem un metāla jonu, kā arī agregācijas dēļ netiek novērota liganda emisija. $PLQY$ cietā stāvoklī nepieaug kā kompleksu **21, 22, 24, 25** gadījumā un ir 0,09 (**23**) un 0,10 (**26**).

Cietā stāvoklī kompleksu **21–26** luminiscences dzīves laiks $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (611 nm) pārejai, tāpat kā β, β' -triketonātu Eu^{3+} kompleksu **10–17** gadījumā, ir diveksponeciāls (τ_1 un τ_2) un arī norāda uz divu veidu simetriju apkārt Eu^{3+} jonam. Jāpiemin, ka THF šķīdumā kompleksiem **22, 23** un **25** luminiscences dzīves laiks bija monoeksponeciāls, apstiprinot pieņēmumu, ka dažāda emisijas kinētika cietā stāvoklī rodas no Eu^{3+} jonu savstarpējās mijiedarbības, kas šķīdumā atšķaidījuma dēļ netiek novērota.

Tālāk tika pētītas iegūto kompleksu polimēru luminiscējošās filmiņas, par matricu atkal izmantojot PVK. Kompleksiem **21** un **24** tika pētīta kompleksa masas ietekme uz luminiscējošās filmiņas emisijas efektivitāti. Katram kompleksam tika iegūtas četras PVK filmiņas ar dažādu kompleksa masu (1 masas %, 4 masas %, 8 masas % un 15 masas %). Kompleksa **21** PVK filmiņu emisijas spektri attēloti 7. attēlā. Gan **21**, gan **24** kompleksa PVK filmiņu gadījumā emisijas intensitāte un $PLQY$ pieaug, palielinot kompleksa masu filmiņā. Filmiņām ar 1 masas % kompleksa masu emisijas apgabalā 360–560 nm novērojama PVK vāja emisija, kas skaidrojams ar to, ka, izmantojot mazu dopēšanas masu, filmiņā ir salīdzinoši liels attālums starp polimēra ķēdi un kompleksu, un enerģijas pārnese starp tiem ir

nepilnīga. Palielinot kompleksa masu, polimēra emisiju vairs nenovēro luminiscences spektrā. *PLQY* kompleksa **21** filmiņu gadījumā doti 7. attēlā, savukārt kompleksa **24** gadījumā tie ir šādi: 0,17, 0,30, 0,46 un 0,48 (1 masas %, 4 masas %, 8 masas % un 15 masas %). No šiem datiem izsecināts, ka visefektīvākā Eu^{3+} kompleksu masa ir 8 masas %. Lai arī ar 15 masas % tika iegūti vēl augstāki *PLQY*, šis palielinājums ir nenozīmīgs, salīdzinot ar to, ka kompleksa masa filmiņā jāpalielina gandrīz uz pusi, salīdzinot ar 8 masas %.



7. att. Kompleksa **21** (1 masas %, 4 masas %, 8 masas % un 15 masas %) PVK filmiņu emisijas spektri.

Pārējo kompleksu **22**, **23**, **25** un **26** PVK filmiņas tika iegūtas ar 8 masas %. Kompleksi **22** un **25** – tāpat kā kompleksi **21** un **24** – uzrāda vidējus *PLQY* – 0,22 un 0,18, savukārt CBZ-HDBM ligandu saturošie kompleksi **23** un **26** – 0,07 un 0,09. Kā redzams, kompleksiem **21**, **22**, **24** un **25** *PLQY* filmiņās ir aptuveni divreiz zemāki nekā pulverveida paraugiem, ko varētu skaidrot ar tiem piemītošo *AEE* efektu. Polimērfilmiņās daļa kompleksa molekulu ietver polimērķēdes, savukārt daļa veido agregātus [19]. Šo kompleksu *PLQY* kritumu varētu skaidrot ar to, ka to PVK filmiņās gaismu emitē tikai agregātus veidojošās molekulas, bet izolēto kompleksu molekulu emisija tiek dzēsta. Savukārt kompleksu **23** un **26** gadījumā PVK filmiņu *PLQY* ir tādi paši kā cietā stāvoklī, jo, visticamāk, šajā gadījumā gaismu emitē gan agregātus veidojošās, gan izolētās kompleksa molekulas.

Lai iegūtu priekšstatu par kompleksu praktisko lietojumu, tika izveidoti divi OLED, izmantojot kompleksu **22** kā emiteri (*Dr. phys. A. Vembris*). Pirmais OLED tika izgatavots, kompleksu **22** iejaucot PVK (10 masas %), un tā struktūra ir šāda: [ITO/PEDOT:PSS(40 nm)/PVK:**22**(50 nm)(10 wt%)/TPBi(20 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm)]. Otrais OLED tika izgatavots bez polimēra ar struktūru: [ITO/PEDOT:PSS(40 nm)/**22**(50 nm)/TPBi(20 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm)]. Pirmais OLED, kas izgatavots, iejaucot kompleksu **22** PVK, elektroluminiscences spektrā neuzrādīja Eu^{3+} emisiju. Savukārt otrais OLED, kurā tikai savienojums **22** izmantots kā emitējošais slānis, uzrādīja vāju Eu^{3+} emisiju (maksimālais spožums (*maximal brightness*) 10 cd/m^2 ar strāvas efektivitāti (*current efficiency*) 0,004 cd/A un ieslēgšanas spriegumu (*turn on voltage*) 9 V). Vāju elektroluminiscenci izraisa tas, ka kompleksam **22** nepiemīt lādiņa pārnese īpašības. No iegūto OLED datiem var secināt, ka šie Eu^{3+} kompleksi neuzrāda optoelektroniskajām iekārtām noderīgas īpašības, bet tos varētu izmantot citā nozarē.

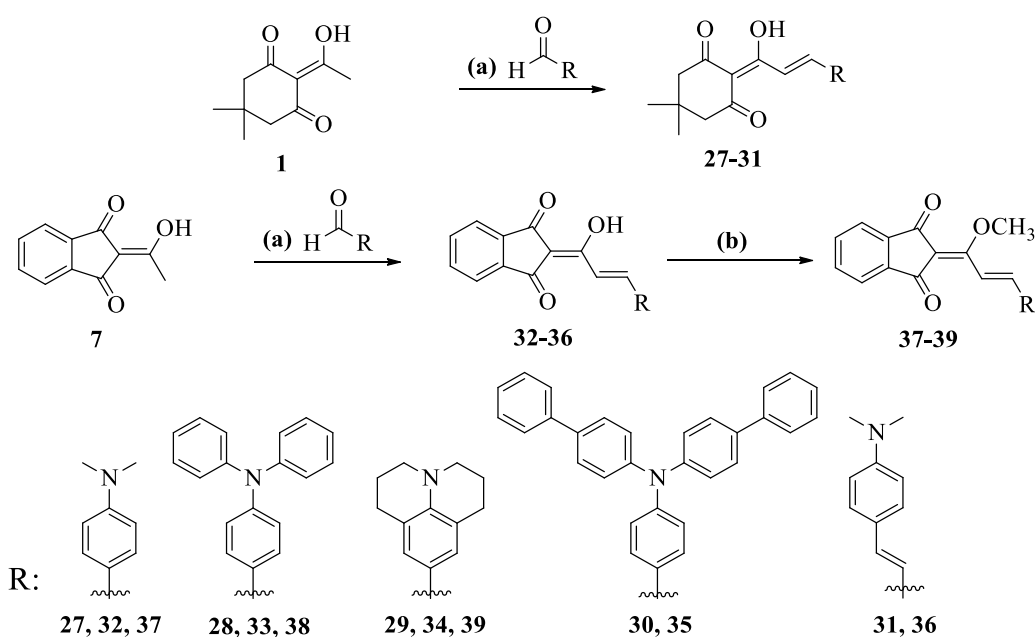
Aprēķinātie S_1 un T_1 līmeņi savienojumiem HDBM, Me-DBM, CBZ-HDBM (2. tab.) arī dod skaidrojumu par Eu^{3+} kompleksu novērotajām spektroskopiskajām īpašībām. Kā redzams, savienojumiem HDBM un Me-HDBM veiksmīgi enerģijas pārnesei no ligandiem uz centrālo metāla jonu izpildās abi empīriskie likumi (13. lpp), jo starpība starp S_1 un T_1 ir 6001 cm^{-1} (HDBM) un 6290 cm^{-1} (Me-HDBM), bet starp T_1-Eu^* – 4871 cm^{-1} (HDBM) un 4678 cm^{-1} (Me-HDBM). Savukārt savienojumam CBZ-HDBM karbazola ieviešana *para*-pozīcijā ir izraisījusi tuvu S_1 un T_1 enerģētisko līmeņu novietojumu (starpība 3513 cm^{-1}), kā arī tuvu T_1-Eu^* novietojumu (starpība 1166 cm^{-1}), kā rezultātā kompleksā novēro neefektīvu enerģijas pārnesei un zemākus *PLQY*.

2-cinnamoil-1,3-indandiona un 2-cinnamoildimedona atvasinājumu sintēze un spektroskopisko īpašību raksturojumi

Iepriekšējā nodaļā pētītie savienojumi – 2-acetildimedons **1** un 2-acetil-1,3-indandions **7** – ar divām elektronakceptorām karbonilgrupām un reaģētspējīgu metilgrupu ir perspektīvi prekursori jaunu hromoforu un luminoforu savienojumu iegūšanā. Relatīvi maz pētītas šo savienojumu reakcijas ar elektrofilu reaģentiem, piemēram, aromātiskajiem aldehīdiem, kā rezultātā iespējams iegūt savienojumus ar pagarinātu konjugētu sistēmu – 5,5-dimetil-2-[(2*E*)-3-fenil-1-okso-2-propēn-1-il]-cikloheksān-1,3-diona jeb 2-cinnamoildimedona vai 2-[(2*E*)-3-fenil-1-okso-2-propēn-1-il]-1*H*-indēn-1,3(2*H*)-diona jeb 2-cinnamoil-1,3-indandiona atvasinājumus [6]–[8]. Ja sintēzes reakcijā izmantots aromātiskais aldehīds ar donoro grupu (D), tad iegūtais 2-cinnamoil- β -diketons satur molekulā akceptoru grupu A (dimedons vai 1,3-indandions), D grupu, kā arī π -konjugēto sistēmu starp šīm grupām un ir pieskaitāms D- π -A savienojumu klasei. Šādi savienojumi ir unikāli ar tiem piemītošajām absorbcijas un emisijas īpašībām, tos var izmantot fotoelementu un OLED izstrādē, medicīnā fluorescējošo marķieru izveidē un citur. To lielākā priekšrocība, salīdzinot ar iepriekšējās nodaļās aprakstītajiem Eu^{3+} organiskajiem kompleksiem, ir plašs klāsts organisko D un A grupu, kā arī π -tiltiņa izvēlē, kā rezultātā ir iespējams pielāgot vēlamā savienojuma īpašības, piemēram, emisijas krāsu.

Promocijas darbā tika iegūti pieci jauni 2-cinnamoildimedona atvasinājumi **27–31** un pieci jauni 2-cinnamoil-1,3-indandiona atvasinājumi **32–36** savienojumu **1** un **7** kondensācijas reakcijās ar aromātiskajiem aldehīdiem, kas fenilgredzena *para*-pozīcijā satur spēcīgus donorus *N*-alkil- vai *N*-arilamino- aizvietotājus. Tālāk, apstrādājot ar dimetilsulfātu dažus no iegūtajiem 2-cinnamoil-1,3-indandiona atvasinājumiem **32–34**, papildus tika iegūti 2-cinnamoil-1,3-indandiona atvasinājumu *O*-metilēteri **37–39** (8. att.). Izmantojot iegūtos jaunus D- π -A savienojumus **27–39**, tika pētīta dažādu akceptoru grupu (dimedons, 1,3-indandions), donoro (*N,N*-dimetilamino- (NMe_2), *N,N*-difenilamino- (NPh_2), julolidil- un *N,N*-dibifenilamino- ($N(BPh)_2$) grupu un π -tiltiņa garuma (1-hidroksialilidēn-, 1-hidroksipenta-2,4-ilidēn-) ietekme uz savienojumu īpašībām. Savukārt, salīdzinot 2-cinnamoil-1,3-indandiona atvasinājumus **32–34** un to *O*-metilēterus **37–39**, iespējams noteikt hidroksilgrupas, kas veido spēcīgu ūdeņražsaiti ar 1,3-indandiona cikla karbonilgrupu, ietekmi uz savienojumu īpašībām.

Iegūto savienojumu **27–39** struktūras ir pierādītas ar $^1\text{H-KMR}$, $^{13}\text{C-KMR}$ un FT-IR spektriem, elementanalīžu un masspektru datiem. Neapstrīdams pierādījums tam, ka savienojumi **27–36** pastāv tieši eksocikliskajā enolformā, ko stabilizē spēcīga iekšmolekulārā ūdeņražsaite, iegūts, veicot savienojumu **27** un **34** kristāliem rentgenstruktūranalīzi (*Dr. phys. S. Beļakovs*). Iegūtie dati parāda, ka abiem savienojumiem ir iekšmolekulārā ūdeņražsaite starp cikla (dimedons, 1,3-indandions) karbonilgrupu un allilidēnfragmentā atrodošās enolgrupas ūdeņraža atomu ar garumiem 2,386(7) Å (**27**) un 1,66(8) Å (**34**). Iegūtie saišu garumi un leņķi starp atomiem β,β' -triketona fragmentā norāda arī uz konjugētas π -elektronu sistēmas veidošanos, ko stabilizē iekšmolekulārā ūdeņražsaite. Savukārt kvantu ķīmijas aprēķini savienojumiem **27–39** (optimizēta pamatstāvokļa struktūra) parāda, ka savienojumi ar *N,N*-alkilamino- aizvietotājiem (**27**, **29**, **31**, **32**, **34**, **36**, **37** un **39**) ir pilnībā planāri, savukārt atvasinājumi **28**, **30**, **33**, **35** un **38** uzrāda fenil- un bifenil- grupu ārpus plaknes izgriešanos.



8. att. D- π -A tipa savienojumu **27-39** sintēze uz 2-acetildimedona **1** un 2-acetil-1,3-indandiona **7** bāzes.

(a) – (1) piperidīns, 100 °C, 4 h; (2) etanols, 80 °C, 0,5 h; (b) – dimetilsulfāts, K_2CO_3 , acetons, 56 °C, 4 h.

O-Metilēteru **37–39** $^1\text{H-KMR}$ un $^{13}\text{C-KMR}$ spektros novēro tikai divas atšķirības no 2-cinnamoil-1,3-indandiona atvasinājumu **32–34** spektriem: (1) $-\text{CH}_3$ signāls (4,35 ppm) ir aizstājis uz vājiem laukiem (~13,20 ppm) nobīdīto $-\text{OH}$ grupas signālu; (2) $^{13}\text{C-KMR}$ spektros 1,3-indandiona benzola cikla oglekļa atomu pāri (C8 un C9; C4 un C7; C5 un C6) uzrāda vienādas ķīmiskās nobīdes, kas norāda uz vienādu ķīmisko apkārtni šiem atomiem (2-cinnamoil-1,3-indandiona atvasinājumu **32–34** gadījumā iekšmolekulārā ūdeņražsaite starp enolgrupas ūdeņraža atomu un 1,3-indandiona cikla karbonilgrupas skābekļa atomu izraisa dažādas ķīmiskās nobīdes šiem atomu pāriem) – metilēšana ir padarījusi simetriskāku molekulas akceptoru daļu.

Jauniegūtajiem D- π -A savienojumiem izpētītas absorbcijas un emisijas īpašības dažādās polaritātes šķīdinātājos (toluols, THF, CHCl_3 , MeCN, MeOH), un 3. tabulā doti savienojumu

27–39 spektroskopiskie raksturojumi $1,5 \cdot 10^{-5}$ M CHCl_3 šķīdumos, kā arī *PLQY* toluolā, CHCl_3 un MeOH. 2-cinnamoildimedona **27–31** un 2-cinnamoil-1,3-indandiona atvasinājumi **32–36** uzrāda intensīvu redzamās gaismas absorbciju ar viļņu garumu maksimumiem (λ_{abs}) robežās 466–540 nm. Šīs platās absorbcijas joslas izsauc *CT* molekulā starp D un A grupām ($\pi(\text{D}) \rightarrow \pi^*(\text{A})$). 2-cinnamoil-1,3-indandiona *O*-metilēteru **37–39** absorbcijas joslas ir batohromi nobīdītas par 7–22 nm, salīdzinot ar to nemetilētajiem analogiem **32–34**, ko izraisa vājas donorās grupas $-\text{OCH}_3$ atrašanās π -tiltiņā, kas pastiprina lādiņa sadalījumu starp 1,3-indandiona ciklu un cinnamoil- fragmentā novietoto donoro aminogrupu. Visi jauniegūtie savienojumi **27–39** ir fluorescenti CHCl_3 šķīdumos, un to emisijas spektri atrodas ļoti plašā spektrālajā apgabalā, sākot no zaļās līdz pat sarkanās gaismas reģionam (9. att.) ar λ_{em} 548–647 nm robežās.

3. tabula

D- π -A savienojumu **27–39** absorbcijas, emisijas spektru maksimumi $1,5 \cdot 10^{-5}$ M CHCl_3 šķīdumos un *PLQY* $1,5 \cdot 10^{-5}$ M CHCl_3 , toluola un MeOH šķīdumos, cikliskās voltametrijas oksidēšanās (E_{ox}) un reducēšanās (E_{red}) potenciāli, aprēķinātie *HOMO/LUMO* enerģijas līmeņi un *HOMO–LUMO* spraugas ($E_{\text{g}}^{\text{DFT}}$)

Savienojums	λ_{abs} , nm	λ_{em} , nm	<i>PLQY</i>			E_{ox} , V	E_{red} , V	<i>HOMO</i> , eV	<i>LUMO</i> , eV	$E_{\text{g}}^{\text{DFT}}$, eV ^b
			Toluols	CHCl_3	MeOH					
27	467	548	0,05	0,15	0,01	0,81	–1,32	–5,38	–2,16	3,22
28	466	612	0,40	0,78	<0,01	1,07	–1,19	–5,33	–2,37	2,96
29	509	577	0,31	0,36	<0,01	0,61	–1,36	–5,16	–2,11	3,05
30	476	654	0,79	0,16	– ^a	0,96	–1,18	–5,26	–2,40	2,86
31	487	624	0,05	0,15	0,05	0,67	–1,15	–5,21	–2,34	2,87
32	503	566	0,12	0,03	<0,01	0,80	–1,17	–5,37	–2,28	3,09
33	502	621	0,52	0,76	– ^a	1,05	–1,07	–5,34	–2,47	2,87
34	540	595	0,15	<0,01	– ^a	0,60	–1,21	–5,11	–2,19	2,92
35	512	663	0,93	0,21	– ^a	0,98	–1,04	–5,27	–2,50	2,77
36	520	647	0,12	0,25	<0,01	0,66	–1,04	–5,22	–2,43	2,79
37	514	597	<0,01	0,02	<0,01	0,77	–1,11	–5,26	–2,25	3,01
38	509	647	0,01	0,06	<0,01	0,97	–0,97	–5,27	–2,57	2,70
39	562	634	0,02	0,32	0,01	0,57	–1,14	–5,02	–2,30	2,73

^a Nešķīstošs.

^b $E_{\text{g}}^{\text{DFT}} = \text{HOMO} - \text{LUMO}$.

2-cinnamoildimedona un 2-cinnamoil-1,3-indandiona atvasinājumu struktūras ietekme uz λ_{abs} un λ_{em} atrašanās vietu ir šāda:

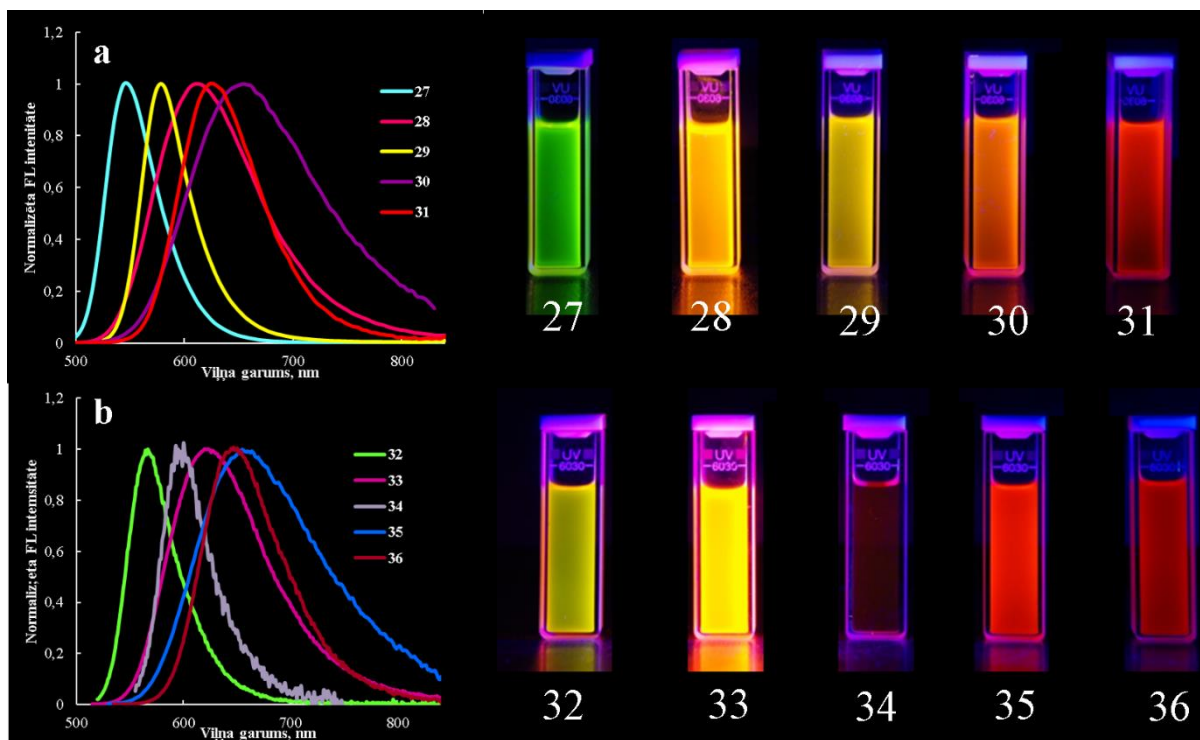
(1) akceptorās grupas (dimedons vai 1,3-indandions) vairāk ietekmē absorbcijas joslas atrašanās vietu. Savienojumiem ar 1,3-indandionu, kas uzskatāms par spēcīgāku akceptoru grupu, pateicoties tā aromātiskajai uzbūvei, novēro λ_{abs} un λ_{em} nobīdi uz garākiem viļņiem. Salīdzinot abu atvasinājumu rindas (**27/32**, **28/32**, **29/34**, **30/35**, **31/36**), redzams, ka *CT* joslas maksimums 466–509 nm (dimedona atvasinājumi **27–31**) ir nobīdīts batohromi līdz 502–540 nm (1,3-indandiona atvasinājumi **32–36**). Emisijas spektru λ_{em} , pārejot no dimedona uz 1,3-indandiona atvasinājumiem, nobīdās batohromi tikai par 9–23 nm;

(2) pretēji donorās aminogrupas uzrāda nelielu ietekmi uz λ_{abs} un izteiktu ietekmi uz λ_{em} . NMe₂ un NPh₂ grupu saturošie savienojumi uzrāda vienādu λ_{abs} . Šeit ir jāņem vērā tas, ka NPh₂ grupai slāpekļa atoma nedalītais elektronu pāris konjugējas ar fenilgrupu π -elektroniem, kas, visticamāk, mazina grupas donoro stiprumu. Savienojumi ar N(BPh)₂ grupu uzrāda jau par 10 nm batohromi nobīdītu absorbcijas spektru, ko var izskaidrot, aplūkojot to optimizēto pamatstāvokļa ģeometriju. Kvantu ķīmiskie aprēķini parāda, ka savienojumiem ar N(BPh)₂ grupu (**30** (−32,1°), **35** (−31,2°)) novērojama lielāka fenilgrupu ārpusplaknes izgriešanās nekā savienojumiem ar NPh₂ grupu (**28** (−30,1 °), **33** (−30,3 °)), līdz ar to donorā grupa ir mazāk planāra. Lielākas izgriešanās dēļ slāpekļa atoma nedalītais elektronu pāris konjugējas daudz vājāk ar bifenilgrupu π -elektroniem nekā tas bija savienojumos **28** un **33**, un donorās grupas stiprums pieaug. Visbeidzot julolidilaizvietotājs ievērojami nobīda hromoforu **29** un **34** CT absorbcijas joslas uz garākiem viļņiem ar mazāku enerģiju. Jāmin, ka literatūrā aprakstītie D- π -A savienojumi ar julolidilaizvietotāju vienmēr uzrāda batohromi nobīdītu absorbciju, salīdzinot ar analogiem savienojumiem ar citām aminogrupām, un šo novērojumu skaidro ar julolidilgrupas donoro raksturu, kas padara molekulu vieglāk polarizējamu [20]. Turpretī, apskatot savienojumu **27–36** emisijas spektrus, donorās grupas pēc to ietekmes uz λ_{em} (batohroma nobīde) var sarindot šādā secībā: NMe₂ < julolidil < NPh₂ < N(BPh)₂. Pēc to struktūras ietekmes uz λ_{em} sintezētie hromofori ir dalāmi divās grupās: pirmā grupa ir savienojumi ar alkilaizvietotājiem pie slāpekļa atoma (NMe₂ un julolidilfragments); otrā grupa – savienojumi ar fenilgrupām pie slāpekļa atoma (N(BPh)₂, NPh₂). Šīm abām grupām dažādos šķīdinātājos ir izteikta atšķirība Stoksa nobīdēs ($\Delta\lambda$). Savienojumiem ar alkilaizvietotājiem pie slāpekļa atoma (**27**, **29**, **31**, **32**, **34**, **36**) $\Delta\lambda$ ir gandrīz uz pusi mazākas (2005–4273 cm⁻¹ dimedona atvasinājumiem un 1466–2779 cm⁻¹ 1,3-indandiona atvasinājumiem) nekā savienojumiem ar fenilaizvietotājiem pie slāpekļa atoma (3715–7487 cm⁻¹ dimedona atvasinājumiem un 2434–4815 cm⁻¹ 1,3-indandiona atvasinājumiem). Vismazākās $\Delta\lambda$ tika iegūtas tieši savienojumiem **29** un **34** ar julolidilaizvietotāju. To varētu skaidrot ar šo savienojumu līdzīgiem pamatstāvokļa un ierosinātā stāvokļa dipolmomentiem, ko bieži min literatūrā [21]. Savukārt savienojumu **28**, **30**, **33** un **35** lielās Stoksa nobīdes skaidrojamas ar iespējamu struktūras pārorientāciju ierosinātā stāvoklī, piemēram, ierosinātā stāvokļa iekšmolekulāru protonu pārnesei, ko bieži novēro savienojumiem ar stiprām iekšmolekulārām ūdeņraža saitēm [22];

(3) π -tiltiņa pagarināšana starp D un A grupu (**27** → **31** un **32** → **36**), kā paredzams, nobīda gan absorbcijas (17 nm un 20 nm), gan emisijas joslas batohromi (76 nm un 81 nm) garākas konjugētās sistēmas dēļ.

Solvatohromisma pētījumi parāda, ka savienojumu **27–39** absorbciju maz ietekmē šķīdinātāju polaritātes maiņa un λ_{abs} izmainās tikai par 1–12 nm. Šāds rezultāts liek secināt, ka jauno D- π -A savienojumu pamatstāvokli neietekmē vides polaritātes maiņa. Pretēji, savienojumu emisijas īpašības ievērojami ietekmē šķīdinātāja polaritāte. Visiem savienojumiem novērojams spēcīgs pozitīvs solvatofluorohromisms un, pārejot no nepolārā toluola uz polāro MeOH, λ_{em} izmainās par 24–126 nm. Vislielāko batohromo λ_{em} nobīdi novēro tieši savienojumiem ar apjomīgajiem un ārpusplaknes izgrieztajiem difenil- un

bidifenil- aizvietotājiem pie slāpekļa atoma (94–126 nm). Šo novērojumu var skaidrot ar to, ka izteiktu jutību pret vides polaritāti novēro tieši savienojumiem, kuriem ierosinātā stāvoklī ir spēcīga lādiņa pārnese no D grupas uz A grupu [23].

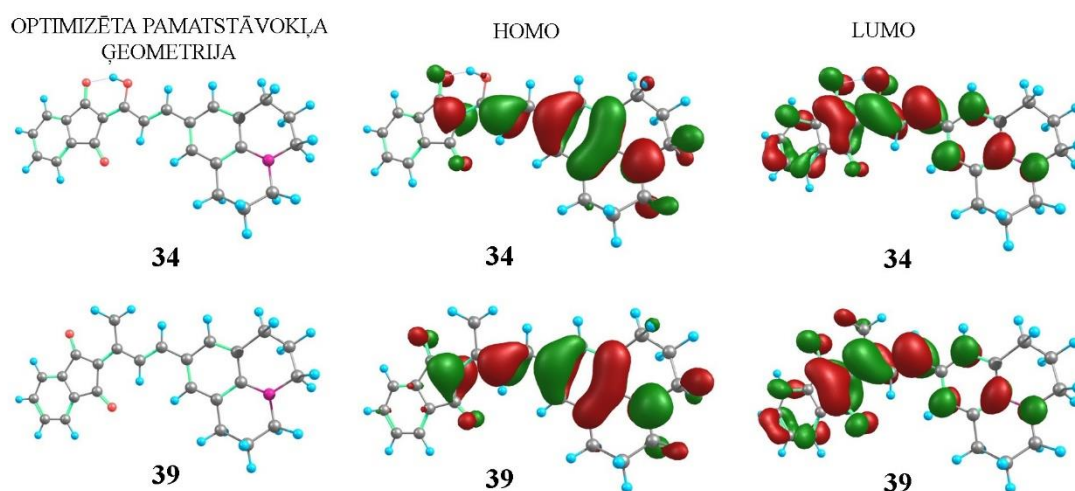


9. att. (a) – dimedona atvasinājumu **27–31** emisijas spektri un to CHCl_3 šķīdumu emisija zem UV gaismas; (b) – 1,3-indandiona atvasinājumu **32–36** emisijas spektri un to CHCl_3 šķīdumu emisija zem UV gaismas.

Emisijas efektivitātes noskaidrošanai iegūtajiem savienojumiem tika izmērīti *PLQY* dažādos šķīdinātājos (3. tab.). Palielinot šķīdinātāja polaritāti (toluols, $\text{CHCl}_3 \rightarrow \text{MeOH}$), visiem savienojumiem **27–39** strauji krītas *PLQY*. Šajā gadījumā jāņem vērā, ka polāros šķīdinātājos pētāmo D- π -A savienojumu emisijas joslas tiek ievērojami nobīdītas uz garākiem viļņiem, tas ir, polārs šķīdinātājs pazemina savienojumu ierosinātā stāvokļa enerģiju [23]. Iespējams, šis pazeminātais ierosinātais stāvoklis ir nefluorescējošs vai tajā savienojuma-šķīdinātāja molekulu mijiedarbības rezultātā tiek pastiprināta molekulu bezizstarojuma pāreja pamatstāvoklī. Apskatot literatūru par D- π -A tipa savienojumiem, jāsecina, ka pārsvarā šādiem savienojumiem novēro fluorescences efektivitātes izzušanu vai samazināšanos polāros šķīdinātājos, piemēram, cinnamoilpironu atvasinājumu gadījumā [9]. 2-cinnamoildimedona **27–31** un 2-cinnamoil-1,3-indandiona atvasinājumu **32–36** rindās visaugstākie *PLQY* iegūti toluolā. Savienojumi **28**, **30**, **33** un **35** ar fenilaizvietotājiem pie slāpekļa atoma uzrāda augstus *PLQY* (0,40–0,93), savukārt savienojumiem ar alkilaizvietotājiem, kā paredzams, novēro ievērojami zemākus iznākumus (0,05–0,31). Tāpat nepolārā CHCl_3 *PLQY* ir pietiekami augsti (0,15–0,78), atskaitot 1,3-indandiona atvasinājumus **32** un **34**, kas uzrāda zemas intensitātes emisiju šajā šķīdinātājā (0,03, <0,01). Savukārt 2-cinnamoil-1,3-indandiona *O*-metilēteri **37–39** uzrāda zemas *PLQY* toluolā (<0,01–0,02) un CHCl_3 (0,02–0,06), izņemot savienojumu **39** ar julolidilaizvietotāju, kas CHCl_3

uzrāda vidēju $PLQY$ – 0,32. Acīmredzot 2-cinnamoil-1,3-indandiona atvasinājumu hidroksilgrupas metilēšana un spēcīgas iekšmolekulāras ūdeņraža saites izjaukšana izraisa izteiktu emisijas efektivitātes samazināšanos.

Ar kvantu ķīmijas aprēķinu programmu “ORCA” noteikta savienojumu **27–39** pamatstāvokļa ģeometrija un *HOMO/LUMO* orbitāļu enerģijas (3. tab.) un izvietojums (10. att.). Sintezētajiem savienojumiem **27–39** *HOMO* orbitāle novietota donorajā daļā un cinnamoilfragmentā, turpretī *LUMO* orbitāle – akceptorajā daļā un cinnamoilfragmentā. Šāds orbitāļu izvietojums izsauc ievērojamu *CT* šiem savienojumiem. Aprēķinātās *HOMO/LUMO* līmeņu enerģijas parāda, ka atkal novērojama atšķirība starp savienojumiem ar dažāda izmēra donorajām grupām. Savienojumiem **27**, **29**, **32** un **34** ar NMe_2 un julolidil aizvietotajiem *HOMO–LUMO* orbitāļu enerģiju spraugas (E_g^{DFT}) ir platākas (2,90–3,22 eV) nekā savienojumiem ar apjomīgajām NPh_2 un $N(BPh)_2$ grupām (2,77–2,96 eV) un norāda, ka pēdējiem ir spēcīgāka *CT* molekulā, kas arī rada augstāku kvantu efektivitāti. Pēc iegūtajiem E_g^{DFT} donorās grupas pēc stipruma var sarindot šādā secībā (stiprākai donora grupai atbilst šaurāka E_g^{DFT} sprauga): $NMe_2 < julolidil < NPh_2 < N(BPh)_2$, kas atbilst iepriekš izvirzītajai secībai pēc λ_{em} . Tiltiņa pagarināšana starp D un A grupu (**27** → **31** un **32** → **36**) izraisa izteiktu E_g^{DFT} samazinājumu (3,22 eV → 2,87 eV; 3,09 eV → 2,79 eV). *O*-Metilēteriem **37–39** aprēķinātās *HOMO* orbitāļu enerģijas ir augstākas, savukārt *LUMO* – zemākas nekā atbilstošajiem 2-cinnamoil-1,3-indandiona atvasinājumiem **32–36** un rezultātā to E_g^{DFT} spraugas ir šaurākas. Iespējams, enerģijas starpības samazinājums starp *HOMO* un *LUMO* līmeņiem ir iemesls, kāpēc *O*-metilēterim **39** novēro vidēju $PLQY$ (0,32), kamēr nemetilētajam atvasinājumam **34** – ļoti zemu $PLQY$ (<0,01) $CHCl_3$ šķīdumos. Toties starp 2-cinnamoil-1,3-indandiona atvasinājumu **34** un tā *O*-metilēteri **39** nenovēro izmaiņas pamatstāvokļa ģeometrijā un *HOMO/LUMO* orbitāļu izvietojumā (10. att.).



10. att. 2-cinnamoil-1,3-indandiona atvasinājuma **34** un tā *O*-metilētera **39** optimizētā pamatstāvokļa ģeometrija un *HOMO/LUMO* orbitāles.

Tālāk ar cikliskās voltmetrijas palīdzību pētītas savienojumu **27–39** elektroķīmiskās īpašības MeCN šķīdumos ($1,5 \cdot 10^{-5}$ M) un elektroķīmiskās oksidēšanās un reducēšanās potenciāli (E_{ox} , E_{red}) doti 3. tabulā (*Dr. chem.* B. Turovska). Visi savienojumi MeCN šķīdumos uzrāda elektroķīmiski neatgriezenisku katodisko reducēšanos un anodisko oksidēšanos. Apskatot iegūtos potenciālus, var secināt, ka E_{ox} pārsvarā ietekmē savienojumu donorās grupas, jo akceptoru grupu maiņa no dimedona uz 1,3-indandionu (**27/32**, **28/33**, **29/34**, **30/35**, **31/36**) izraisa tikai nelielu potenciāla vērtības izmaiņu par 0,01–0,02 V. Iegūtās E_{ox} vērtības rāda, ka donorās grupas pēc aizvietotājiem pie slāpekļa atoma, atkal iedalāmas divās grupās – ar alkilaizvietotājiem (NMe₂ un julolidilaizvietotājs) un fenilaizvietotājiem (NPh₂ un N(BPh)₂). Savienojumiem ar alkilaizvietotājiem (**27**, **29**, **31**, **32**, **34**, **36**, **37**, **39**) E_{ox} atrodas robežās 0,57–0,81 V, savukārt savienojumiem ar fenilaizvietotājiem – 0,96–1,07 V. Tiltiņa pagarināšana starp donoro un akceptoru daļu (**27** → **31**; **32** → **36**) izraisa E_{ox} vērtības palielināšanos par 0,14 V. Turpretī elektroķīmiskais reducēšanās potenciāls E_{red} ir vairāk atkarīgs no akceptorās grupas un, pārejot no dimedona atvasinājumiem (**27–31**) uz 1,3-indandiona atvasinājumiem (**32–39**), novēro potenciāla samazinājumu par 0,11–0,22 V.

Termiskās īpašības tika pētītas 2-cinnamoildimedona **27–31** un 2-cinnamoil-1,3-indandiona atvasinājumiem **32–36**. Termogrammas iegūtas, karsējot paraugus 30–550 °C ar ātrumu 10 °C/min N₂ atmosfērā (*Dr. chem.* K. Lazdoviča), un parāda, ka visi 10 savienojumi ir termiski stabili līdz 200 °C, un to T_{5%} (T_{5%} – temperatūra, kurā savienojuma masa samazinājusies par 5 %) ir robežās 216–290 °C. Arī termiskās īpašības ievērojami ietekmē donorās grupas struktūra. Savienojumi ar alkilaizvietotājiem pie slāpekļa atoma uzrāda zemāku T_{5%} (216–238 °C) par savienojumiem ar telpiski lielākām NPh₂ un N(BPh)₂ grupām (271–290 °C) cinnamoilfragmentā. Savienojumu **30** un **35** ar N(BPh)₂ aizvietotāju augsto termisko stabilitāti var izskaidrot ar to lielo molekulāro masu un papildu π - π sadarbību un novietojumu.

No struktūras un īpašību pētījumiem par 2-cinnamoildimedona un 2-cinnamoil-1,3-indandiona atvasinājumiem **27–39** var secināt, ka šāda tipa savienojumu īpašības visvairāk ietekmē tieši donorās grupas struktūra. Apjomīgu ārpusplaknes izgrieztu difenil- un bidifenilamino- grupu izmantošana, kas padara savienojumu (**28**, **30**, **33** un **35**) struktūru neplanāru, rada jaunus savienojumus ar batohromi nobīdītu emisiju ($\lambda_{em} > 612$ nm), neierasti lielām Stoksa nobīdēm (3715 – 7487 cm⁻¹ dimedona atvasinājumiem un 2434 – 4815 cm⁻¹ 1,3-indandiona atvasinājumiem) un augstiem PLQY (0,16–0,93) nepolāros šķīdinātājos, šaurākām HOMO–LUMO spraugām (2,77–2,96 eV) un paaugstinātu termisko stabilitāti (T_{5%} > 270 °C), salīdzinot ar savienojumiem, kas satur N-alkil- aizvietototājus (**27**, **29**, **32** un **34**). Potenciālu lietošanai OLED uzrāda savienojums **28** ar dimedona ciklu kā akceptoru, donoro N,N-difenilaminogrupu un 1-hidroksialilidēn- π -tiltiņu, kura emisiju CHCl₃ var raksturot šādi: $\lambda_{abs} = 466$ nm, $\lambda_{em} = 612$ nm (PLQY = 0,78), $\Delta\lambda = 5119$ cm⁻¹.

SECINĀJUMI

1. Uz β,β' -triketonu – 2-acil-1,3-indandiona un 2-acildimedona – atvasinājumu bāzes ir iespējams iegūt divu dažādu veidu efektīvi luminiscējošus savienojumus: (1) eiropija trivalento jonu (Eu^{3+}) kompleksus, deprotonējot un izmantojot β,β' -triketonātus, piemēram, ligandus; (2) D- π -A savienojumus, β,β' -triketonu kondensācijas reakciju rezultātā ar donoru grupu saturošiem benzaldehīda atvasinājumiem.
2. 2-acil-1,3-indandionātu Eu^{3+} kompleksu emisijas īpašības cietā stāvoklī ievērojami ietekmē kompleksu struktūra: (1) tetrakis kompleksi ar vispārīgo formulu $[\text{Eu}(\beta,\beta'$ -triketonāts) $_4]^-$ uzrāda augstākus *PLQY* un emisijas dzīves laikus nekā analogie Eu^{3+} Lūisa bāzu kompleksi ($\text{Eu}(\beta,\beta'$ -triketonāts) $_3(\text{PHEN})$), pateicoties ievērojami lielākam fotonu absorbcijas laukumam, ko palielina ceturtais β,β' -triketonāta ligands; (2) tetrakis kompleksu katjona izmēra ietekmes izpēte uz emisijas īpašībām rāda, ka īsāka N^+Et_4 katjona gadījumā *PLQY* ir 3–6 reizes augstāki un to emisijas dzīves laiki – divas reizes ilgāki, nekā izmantojot garāku N^+Bu_4 katjonu.
3. Eu^{3+} kompleksi ar 2-acildimedona ligandiem uzrāda zemas *PLQY* šķīdumos, pateicoties to ligandu ierosinātā stāvokļa enerģētisko līmeņu izkārtojumam pret Eu^{3+} jona rezonanses līmeni. 2-acildimedona atvasinājumiem starpība starp ierosināto tripleta līmeni un Eu^{3+} jona rezonanses līmeni ir pārāk liela ($>7000 \text{ cm}^{-1}$), lai notiktu efektīva enerģijas pārnese kompleksā.
4. Salīdzinot β -diketonātu (dibenzoilmetāna atvasinājumu ligandi) Eu^{3+} kompleksu *PLQY* cietā stāvoklī un PVK filmiņā ar β,β' -triketonātu Eu^{3+} kompleksu datiem, novērojams, ka pirmajiem *PLQY* plēvītē samazinās tikai divas reizes, savukārt otrajiem *PLQY* var samazināties 3–7 reizes. Šādi dati norāda uz dibenzoilmetāna atvasinājumiem kā efektīvākiem Eu^{3+} kompleksu ligandiem.
5. Eu^{3+} kompleksi ar dibenzoilmetāna un 4-metildibenzoilmetāna ligandiem uzrāda 5–7 reizes augstākus *PLQY* cietā stāvoklī nekā kompleksi, kas satur karbazolu aizvietotu dibenzoilmetāna atvasinājumu ligandus. Emisijas efektivitātes pieaugumu izraisa šiem kompleksiem piemītošā agregācijas pastiprinātā emisija.
6. Izgatavotie OLED, kuros kā emiteris izmantots Eu^{3+} komplekss ar 4-metildibenzoilmetāna ligandiem, uzrāda vāju elektroluminiscenci sakarā ar to, ka kompleksam nepiemīt lādiņa pārnese īpašības, kas norāda, ka sintezētajiem Eu^{3+} kompleksiem nepiemīt OLED iekārtām nepieciešamās īpašības.
7. 2-cinnamoildimedona un 2-cinnamoil-1,3-indandiona atvasinājumu spektroskopiskās, elektroķīmiskās un termiskās īpašības izteiktāk ietekmē izvēlētās donorās grupas struktūra. Apjomīgās ārpus plaknes izgrieztas *N,N*-difenilamino- (NPh_2) un *N,N*-bidifenilaminogrupas ($\text{N}(\text{BPh})_2$), kas padara savienojumu struktūru neplanāru, noved pie batohromi nobīdītas emisijas ($\lambda_{\text{em}} > 612 \text{ nm}$), neierasti lielām Stoksa nobīdēm ($2434\text{--}7487 \text{ cm}^{-1}$) un augstiem *PLQY* (0,16–0,93) nepolāros šķīdinātājos, šaurākām *HOMO–LUMO* spraugām (2,77–2,96 eV) un paaugstinātas termiskās stabilitātes ($T_{5\%} > 270 \text{ }^\circ\text{C}$), salīdzinot ar planāriem savienojumiem, kas satur *N,N*-alkilamino-aizvietotājus.

8. 2-cinnamoil-1,3-indandiona atvasinājumu un to *O*-metilēteru īpašību salīdzinājums liecina, ka metilēšanas rezultātā iegūtajiem savienojumiem strauji krītas emisijas efektivitāte napolāros šķīdinātājos, savukārt pārējām īpašībām izteiktas izmaiņas nenovēro.
9. π -tiltiņa pagarināšana par diviem oglekļa atomiem starp donoro un akceptoru grupu 2-cinnamoildimedonu un 2-cinnamoil-1,3-indandiona atvasinājumu rindās izraisa absorbcijas (17–20 nm) un emisijas joslu (76–81 nm) batohromas nobīdes, augstākus *PLQY* un šaurākas *HOMO–LUMO* spraugas (3,22 eV; 3,09 eV \rightarrow 2,87 eV; 2,79 eV).

LITERATŪRAS SARAKSTS

- [1] Binnemans K. Lanthanide-based luminescent hybrid materials. *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 4283–4374.
- [2] Pluskota R, Koba M. Indandione and its derivatives - chemical compounds with high biological potential. *Mini Rev. Med. Chem.*, **2018**, *18* (15), 1321–1330.
- [3] Ahmedova A, Mantarevay V, Enchev V, Mitewa V. 2-Acetylindan-1,3-dione and its Cu²⁺ and Zn²⁺ complexes as promising sunscreen agents. *Int. J. Cosmet. Sci.*, **2002**, *24*, 103–110.
- [4] Teotonio EES, Brito HF, Cremona M, Quirino WG., Legnani C, Felinto MCFC. Novel electroluminescent devices containing Eu³⁺-(2-acyl-1,3-indandionate) complexes with TPPO ligand. *Opt. Mater.*, **2009**, *32*, 345–349.
- [5] Teotonio EES, Brito HF, Viertler H, Faustino WM, Malta OL, de Sá GF. Synthesis and luminescent properties of Eu³⁺-complexes with 2-acyl-1,3-indandionates (ACIND) and TPPO ligands: the first X-ray structure of Eu–ACIND complex. *Polyhedron*, **2006**, *25*, 3488–3494.
- [6] Ahmedova A, Marinova P, Pavlovic G, Guncheva M, Stoyanov N, Mitewa M. Structure and properties of a series of 2-cinnamoyl-1,3-indandiones and their metal complexes. *J. Iran. Chem. Soc.*, **2012**, *9*, 297–306.
- [7] Ahmedova A, Atanasov V, Marinova P, Stoyanov N, Mitewa M. Synthesis, characterization and spectroscopic properties of some 2-substituted 1,3-indandiones and their metal complexes. *Cent. Eur. J. Chem.*, **2009**, *7*, 429–438.
- [8] Ahmedova A, Pavlovic G, Zhiryakova D, Šišak D, Stoyanov N, Springborg M, Mitewa M. Experimental and theoretical study on the structure and optical properties of 2-acyl-1,3-indandiones – Conformational effects. *J. Mol. Struct.*, **2010**, *981*, 10–20.
- [9] Tykhanov DA, Serikova II, Yaremenko FG, Roshal AD. Structure and spectral properties of cinnamoyl pyrones and their vinylogs. *Cent. Eur. J. Chem.*, **2010**, *8*(2), 347–355.
- [10] Li W, Yan P, Hou G, Li H, Li G. Efficient red emission from PMMA films doped with 5,6-DTFI europium(III) complexes: synthesis, structure and photophysical properties. *Dalton. Trans.*, **2013**, *42*, 11537–11547.
- [11] Accorsi G, Listorti A, Yoosaf K, Armaroli N. 1,10-Phenanthrolines: versatile building blocks for luminescent molecules, materials and metal complexes. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 1690–1700.
- [12] Adati RD, Lima SAM, Davolos MR, Jafelicci M. A new β-diketone complex with high color purity, *J. Alloys Compd.*, **2006**, *418*, 222–225.
- [13] Mech A, Karbowski M, Görrler-Walrand C, Van Deun R. The luminescence properties of three tetrakis dibenzoylmethane europium(III) complexes with different counter ions. *J. Alloys Compd.*, **2008**, *451*, 215–219.
- [14] Steemers FJ, Verboom W, Reinhoudt DN, Van der Tal JEB, Verhoeven JW. New sensitizer-modified calix[4]arenes enabling near-UV Excitation of complexed luminescent lanthanide ions. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 9408–9414.

- [15] Latva M, Takalo H, Mikkala VM, Matachescu C, Rodriguez-Ubis JC, Kankare J. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield. *J. Lumin.*, **1997**, *75*, 149–169.
- [16] Pina J, Seixas de Melo J, Burrows HD, Monkman AP, Navaratnam S. On the triplet state of poly(*N*-vinylcarbazole). *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, *400*, 441–445.
- [17] Li L, Liu Y, Guo H, Wang Y, Cao Y, Liang A, Tan H, Qi H, Zhu M, Zhu W. Synthesis, optophysical and electrochemical properties of bipolar-transporting europium(III) complexes with carbazole and oxadiazole units. *Tetrahedron*, **2010**, *66*, 7411–7417.
- [18] Zhu Z, Song B, Yuan J, Yang C. Enabling the triplet of tetraphenylethene to sensitize the excited state of europium(III) for protein detection and time-resolved luminescence imaging. *Adv. Sci.*, **2016**, *3*, 1600146.
- [19] Xu X, Yang X, Zhao J, Zhou G, Wong W-Y. Recent advances in solution-processible dendrimers for highly efficient phosphorescent organic light-emitting diodes (PHOLEDs). *Asian J. Org. Chem.*, **2015**, *4*, 394–429.
- [20] Zhou XH, Luo J, Davies JA, Huang S, Jen AK. Push–pull tetraene chromophores derived from dialkylaminophenyl, tetrahydroquinolinyl and julolidinyl moieties: optimization of second-order optical nonlinearity by fine-tuning the strength of electron-donating groups. *J. Mater. Chem.*, **2012**, *32*, 16390–16398.
- [21] Fulopova A, Magdolen P, Sigmundova I, Zahradnik P, Rakovsky E, Cigan M. Benzotriazolone based chromophores for nonlinear optics. *J. Mol. Struct.*, **2012**, *1027*, 70–80.
- [22] Enchev V, Bakalova S, Ivanova G, Stoyanov N. Excited state intramolecular proton transfer of 2-acetylindan-1,3-dione. *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, *314*, 234–238.
- [23] Lakowicz JR. Principles of fluorescence spectroscopy, 3rd edition, Springer, US, **2006**, 954.

PATEICĪBAS

Izsaku pateicību promocijas darba vadītājam profesoram *Dr. habil. chem.* Valdim Kamparam par atbalstu un veltīto laiku promocijas darba tapšanā.

Liels paldies arī visiem Lietišķās ķīmijas institūta darbiniekiem par palīdzību zinātniskā darba tapšanā, it sevišķi Rūtai Kamparei par KMR spektru uzņemšanu, Kristīnei Lazdovičai par FT-IR, TG analīžu veikšanu, Laumai Laipniecei par apmācību ar AEŠH, Kasparam Traskovskim par konsultācijām, idejām un palīdzību pēdējās publikācijas tapšanā un Zanei Ābelniecei par uzklaušīšanu un atbalstīšanu!

Paldies arī kolēģiem no OSI – *Dr. chem.* Baibai Turovscai par elektroķīmisko analīžu veikšanu un *Dr. phys.* Sergejam Beļakovam par savienojumu rentgenstruktūranalīžu uzņemšanu! Vislielākā pateicība arī kolēģiem no CFI – *Dr. phys.* Aivaram Vembrim par apmācību darbā ar luminiscences spektrometru un savienojumu OLED izgatavošanu un mērīšanu, un Igoram Mihailovam par iepazīstināšanu un apmācību ar teorētisko kvantu ķīmijas aprēķinu programmu “ORCA”.

Paldies SIA “Grindex” par 2014. gadā piešķirto “Sudraba pūces apbalvojumu”!

Vislielākais paldies manam vīram Kristapam Māliņam par iedrošināšanu, atbalstu un nerimtīgām sarunām par zinātni! Paldies arī manai pārejai ģimenei un draudzenēm par uzmundrināšanu un atbalstu!

DOCTORAL THESIS PROPOSED TO RIGA TECHNICAL UNIVERSITY FOR THE PROMOTION TO THE SCIENTIFIC DEGREE OF DOCTOR OF SCIENCE

To be granted the scientific degree of Doctor of Science (Ph. D.), this Doctoral Thesis has been submitted for the defence at the open meeting of RTU Promotion Council on 12 November, 2020 at the Faculty of Materials Science and Applied Chemistry of Riga Technical University, 3 Paula Valdena Street, Room 272.

OFFICIAL REVIEWERS

Professor Dr. chem. Māra Jure
Riga Technical University, Latvia

Lead researcher Dr. habil. chem. Gunārs Duburs
Latvian Institute of Organic Synthesis, Latvia

Lead researcher Dr. phys. Mārtiņš Rutkis
Institute of Solid State Physics, University of Latvia, Latvia

DECLARATION OF ACADEMIC INTEGRITY

I hereby declare that the Doctoral Thesis submitted for the review to Riga Technical University for the promotion to the scientific degree of Doctor of Science (Ph. D.) is my own. I confirm that this Doctoral Thesis had not been submitted to any other university for the promotion to a scientific degree.

Ilze Māliņa (signature)

Date:

The Doctoral Thesis has been prepared as a thematically united collection of scientific publications. It consists of summary and six publications. Publications have been written in English. The total number of publication pages is 54.

CONTENTS

ABBREVIATIONS	35
GENERAL OVERVIEW OF THE THESIS	37
Introduction	37
Aims and Objectives.....	38
Thesis for Defence.....	39
Scientific Novelty and Main Results	39
Structure of the Thesis.....	40
Publications and Approbation of the Thesis.....	40
MAIN RESULTS OF THE THESIS	42
Synthesis and Characterization of Spectroscopic Properties of Eu ³⁺ Complexes With β,β' -Triketone Ligands	42
Synthesis and Characterization of Spectroscopic Properties of Eu ³⁺ Complexes With β -Diketone Ligands	47
Synthesis and Characterization of Spectroscopic Properties of Derivatives of 2-Cinnamoyldimedones and 2-Cinnamoyl-1,3-Indandiones.....	51
CONCLUSIONS	59
REFERENCES	61
ACKNOWLEDGEMENTS	63

ABBREVIATIONS

λ_{abs}	absorption spectra maximum
λ_{em}	emission spectra maximum
λ_{exc}	excitation spectra maximum
$\Delta\lambda$	Stokes shifts
τ	luminescence lifetime
A	acceptor group
AD	2-acetyl-5,5-dimethylcyclohexane-1,3-dione anion or 2-acetyldimedone anion
AEE	aggregation enhanced emission
AID	2-acetyl-1 <i>H</i> -indene-1,3(2 <i>H</i>)-dione anion or 2-acetyl-1,3-indandione anion
BD	2-benzoyl-5,5-dimethylcyclohexane-1,3-dione anion or 2-benzoyldimedone anion
BID	2-benzoyl-1 <i>H</i> -indene-1,3(2 <i>H</i>)-dione anion or 2-benzoyl-1,3-indandione anion
BPh	biphenylgroup
Bu	butyl group
CBZ-HDBM	1-[4-(9 <i>H</i> -carbazol-9-yl)-phenyl]-3-phenylpropane-1,3-dione
CBZ-DBM	1-[4-(9 <i>H</i> -carbazol-9-yl)-phenyl]-3-phenylpropane-1,3-dione anion
CT	charge transfer
D	donor group
DBM	1,3-diphenylpropane-1,3-dione anion or dibenzoylmethane anion
Et	ethylgroup
Fl	fluorescence
HAD	2-acetyl-5,5-dimethylcyclohexane-1,3-dione or 2-acetyldimedone
HAID	2-acetyl-1 <i>H</i> -indene-1,3(2 <i>H</i>)-dione or 2-acetyl-1,3-indandione
HBD	2-benzoyl-5,5-dimethylcyclohexane-1,3-dione or 2-benzoyldimedone
HBID	2-benzoyl-1 <i>H</i> -indene-1,3(2 <i>H</i>)-dione or 2-benzoyl-1,3-indandione
HDBM	1,3-diphenylpropane-1,3-dione or dibenzoylmethane
HMBID	2-(4-methylbenzoyl)-1 <i>H</i> -indene-1,3(2 <i>H</i>)-dione or 2-(4-methylbenzoyl)-1,3-indandione
ITO	indium tin oxide
Me	methyl group
MBID	2-(4-methylbenzoyl)-1 <i>H</i> -indene-1,3(2 <i>H</i>)-dione anion or 2-(4-methylbenzoyl)-1,3-indandione anion
MeCN	acetonitrile
Me-DBM	1-(4-methylphenyl)-3-phenylpropane-1,3-dione anion
Me-HDBM	1-(4-methylphenyl)-3-phenylpropane-1,3-dione
MeOH	methanol
OLED	organic light emitting diode
PEDOT:PSS	poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate)
Ph	phenyl group

PHEN	1,10-phenanthroline
PLQY	absolute photoluminescence quantum yield
PMMA	poly(methyl methacrylate)
PVK	<i>N</i> -polyvinylcarbazole
S ₁	singlet energy level
T ₁	triplet energy level
THF	tetrahydrofuran
TPBi	1,3,5-tri-(<i>N</i> -phenylbenzimidazol-2-yl)-benzene
UV	ultraviolet

GENERAL OVERVIEW OF THE THESIS

Introduction

β,β' -triketones and β -diketones are widely investigated compounds for synthesis of new emitting and non-linear optical materials. One of the ways, how to obtain luminophores on the basis of these compounds, is to use their coordinated capable β -diketone fragment. After deprotonation, 1,3-diketones form β -diketone anions, which easily coordinate with metal and non-metal cations, forming different complexes, which usually are characterized with strong emission properties, for example, luminescence of lanthanide cation β -diketonate complexes are described with pronounced colour purity, high luminescence quantum yields and more than few hundred μ s long lifetimes [1]. In this case, enolate is used as ligand, which provides metal cation with energy, obtained from light absorption. The second way of obtaining luminophores and non-linear chromophores, is by using 1,3-diketone fragment as electron acceptor group (A). By introducing donor group (D) in these compounds, it is possible to obtain luminescent compounds with push-pull D-A or D- π -A structures. The main advantage of compounds with D- π -A structure is the variety of D and A groups, which allows to adjust desirable emission and other properties of compound.

β,β' -triketones are compounds with 1,3-diketone group containing cycle and 2-acyl substituent, which is located at second carbon atom of the cycle. Investigations of this type of compounds, which includes derivatives of 2-acyl-5,5-dimethylcyclohexane-1,3-dione (2-acyldimedone) and 2-acyl-1*H*-indene-1,3(2*H*)-dione (2-acyl-1,3-indandione), are mainly focused on their pharmacological properties [2], however, information about their photophysical properties and potential for synthesis of new luminophores are poorly documented. Till now, it has been reported that derivatives of 2-acyl-1,3-indandiones exhibit intense ultraviolet (UV) light absorption with high molar absorption coefficients as well as high stability under UV light [3], which are desirable properties for ligands of lanthanide complexes and precursors of D- π -A compounds. Moreover, till now information about lanthanide β,β' -triketone complexes is limited only to synthesis of some Eu^{3+} tris and Eu^{3+} -Lewis base complexes with derivatives of 2-acyl-1,3-indandione ligands and their application in the fabrication of organic light emitting diodes (OLED) [4], [5]. In turn, there are also only few investigations about utilization of β,β' -triketones in synthesis of D- π -A compounds, and only derivatives of 2-cinnamoyl-1,3-indandiones [6]–[8] and 2-cinnamoylpyrones [9] are reported. On the other hand, β -diketones are the most investigated class of ligands for lanthanide cation complexes. Derivatives of 1,3-diphenylpropane-1,3-dione (dibenzoylmethane HDBM) are considered as very effective aromatic and symmetric ligands for lanthanide complexes, and many Eu^{3+} complexes with these ligands have shown potential in fabrication of optoelectronic devices [1]. Thereby comparison between Eu^{3+} complexes with popular β -diketone (derivatives of HDBM) and unexplored β,β' -triketone ligands could give insight about the influence of structure and symmetry of ligands on the properties of Eu^{3+} complex.

The Doctoral Thesis is divided in two separate sections with two different aims considering the fact that it is possible to modify β,β' -triketones (derivatives of 2-acyldimedone and 2-acyl-1,3-indandione) in different ways. The first aim was the synthesis of different structures (tris, Lewis base, tetrakis) of Eu^{3+} complexes with derivatives of 2-acyldimedonates and 2-acyl-1,3-indandionates. For comparison purposes Eu^{3+} complexes with more symmetrical derivatives of HDBM ligands were synthesized. The first aim also includes property investigation of the obtained complexes, which would lead to conclusions about complex relationships of structure-complex properties, as well as by using experimental and theoretical calculated data of ligands and complexes, determining which ligands give Eu^{3+} complexes with most efficient emission.

The second aim was directed towards investigation of 2-acetyl-5,5-dimethylcyclohexane-1,3-dione (2-acetyldimedone) and 2-acetyl-1*H*-indene-1,3(2*H*)-dione (2-acetyl-1,3-indandione) as precursors to obtain push-pull D- π -A type compounds (derivatives of 5,5-dimethyl-2-[(2*E*)-3-phenyl-1-oxo-2-propen-1-yl]-cyclohexane-1,3-dione or 2-cinnamoyldimedone and 2-[(2*E*)-3-phenyl-1-oxo-2-propen-1-yl]-1*H*-indene-1,3(2*H*)-dione or 2-cinnamoyl-1,3-indandione), which in the case of 1,3-indandione derivatives are popular 4-*N,N*-dimethylaminobenzylidene-1,3-indandione (DMABI) analogues with more prolonged conjugation system. This aim also includes property investigations of newly synthesized D- π -A type compounds and influence of different structural fragments (donor, acceptor group, π -bridge length and structure) on these properties.

Aims and Objectives

The aims of the Thesis

1. Synthesis of different structures (tris, Lewis base, tetrakis) of Eu^{3+} complexes with derivatives of 2-acyldimedone, 2-acyl-1,3-indandione and dibenzoylmethane ligands and investigation of structure-property relationship for the obtained complexes.
2. Synthesis of D- π -A (derivatives of 2-cinnamoyldimedone and 2-cinnamoyl-1,3-indandione) compounds on the bases of 2-acetyldimedone and 2-acetyl-1,3-indandione and property investigation of the obtained compounds, as well as investigation of relationships of properties of different structural element (donor, acceptor group, π -bridge length and structure)-compounds.

The following tasks were set to reach the first aim

- 1.1. To obtain Eu^{3+} ion tris, Lewis base and tetrakis complexes with derivatives of 2-acyldimedone, 2-acyl-1,3-indandione and dibenzoylmethane ligands by varying molar ratio of Eu^{3+} ion and organic ligands in the synthesis reaction.
- 1.2. To investigate environment influence on relationships of complex structures-emission properties.
- 1.3. To obtain theoretical energy level diagrams of all complexes, by theoretically calculating excited state energy levels of used ligands.

The following tasks were set to reach the second aim

- 2.1. To obtain derivatives of 2-cinnamoyldimedone and 2-cinnamoyl-1,3-indandione, which contain amino groups with different structures, and investigate absorption, emission, thermal and electrochemical properties and to determine their ground state geometry and HOMO/LUMO orbitals by using quantum chemistry program "ORCA".
- 2.2. To investigate donor and acceptor group and π -bridge length influence on the properties of compounds.
- 2.3. To investigate enol group influence on the properties of D- π -A compounds by synthesizing some derivatives of 2-cinnamoyl-1,3-indandione *O*-methylethers.

Thesis for Defence

1. Complex structure, adjustment of excited state energy levels of used ligands to resonance level of the Eu^{3+} ion, and the size of tetraalkyl ammonium ion in the case of tetrakis complexes influence the emission efficiency of Eu^{3+} β -diketonate complexes.
2. Being D- π -A type compounds, derivatives of 2-cinnamoyldimedone and 2-cinnamoyl-1,3-indandione exhibit effective emission, which is influenced by compound's planarity, structure of donor groups, length and structure of π -bridge as well as polarity of the surrounding environment (solvent).

Scientific Novelty and Main Results

As a result of the research towards the first aim of the Doctoral Thesis, new Eu^{3+} organic tris, Lewis base, and tetrakis complexes with different β,β' -triketones and β -diketonates (derivatives of 2-acyldimedone, 2-acyl-1,3-indandione and dibenzoylmethane) were obtained and their emission properties (λ_{em} , PLQY, τ) in solvents, powder state, and polymer films were investigated and compared. Energies of excited states of ligands were calculated theoretically and energy level diagrams of Eu^{3+} complexes were determined. Impact of complex structure and cation size of tetrakis complexes on emission properties were investigated. Two OLEDs with Eu^{3+} β -diketonate complex were fabricated. For the first time, aggregation enhanced emission was present for Eu^{3+} complexes with derivatives of dibenzoylmethane ligands.

As a result of the research towards the second aim of the Doctoral Thesis, series of derivatives of 2-cinnamoyldimedone and 2-cinnamoyl-1,3-indandione were synthesized and their optical, electrochemical and thermal properties were investigated. Ground state geometries and HOMO/LUMO orbitals of all compounds were theoretically calculated using quantum chemistry program "ORCA". Systematic investigation of different amino donor group, acceptor group, and length of π -bridge impact on properties of obtained D- π -A compounds were conducted.

Doctoral Thesis is a finished original investigation, which shows significant importance in organic chemistry subbranch of chemistry.

Structure of the Thesis

The Thesis is a collection of scientific publications focussed on synthesis and property investigation of new Eu^{3+} complexes and compounds with D- π -A type structure on the basis of different β,β' -triketones and β -diketones (derivatives of 2-acyldimedone, 2-acyl-1,3-indandione and dibenzoylmethane).

Publications and Approbation of the Thesis

Main results of the Thesis are summarized in six scientific publications. Results of the research were presented in six conferences.

Scientific publications

1. **Malina I**, Traskovskis K, Lesiņa, N., Vembris A. Eu^{3+} ternary and tetrakis complexes with carbazole and methyl group substituted dibenzoylmethane derivatives: Induction of aggregation enhanced emission. *Dyes and Pigments*, **2019**, 163, 257–266.
2. **Malina I**, Kampars V, Belyakov S. Luminescence properties of 2-benzoyl-1,3-indandione based Eu^{3+} ternary and tetrakis complexes and their polymer films. *Dyes and Pigments*, **2018**, 159, 655–665.
3. **Malina I**, Kampars V. Comparison of luminescent properties in solid-state and polymer films of Eu(III) complexes containing 2-acylindandione ligands. *Key Eng. Mater.*, **2018**, 762, 239–243.
4. **Malina I**, Juhnevics N, Kampars V. Study of thermal and optical properties of dibenzoylmethane Eu(III) organic complexes. *Proc. Est. Acad. Sci.*, **2017**, 66(4), 493–500.
5. **Malina I**, Kampars V, Turovska B, Belyakov S. Novel green-yellow-orange-red light emitting donor- π -acceptor type dyes based on 1,3-indandione and dimedone moieties. *Dyes and Pigments*, **2017**, 139, 820–830.
6. **Malina I**, Kampars V, Turovska B. Synthesis, optical and electrochemical properties of substituted 2-cinnamoyl-1,3-indandione *O*-methyl ethers. *J. Mol. Struct.*, **2016**, 1115, 241–249.

Results of the Thesis were presented in the following conferences

1. **Malina I**, Kampars V. Comparison of luminescent properties in solid-state and polymer films of Eu(III) complexes containing 2-acylindandione ligands. *58th International Riga Technical University scientific conference “Materials Science and Applied Chemistry”*, Riga, Latvia, October 20, **2017**.
2. **Malina I**, Kampars V. Photoluminescent properties of novel tris, ternary and tetrakis Eu^{3+} organic complexes with 2-acetyl-1,3-indandione ligands. *International conference “Materials, Methods & Technologies 2017”*, Elenite, Bulgaria, June 26–30, **2017**.

3. **Malina I**, Juhnevics N, Kampars V. Study of thermal and optical properties of dibenzoyl-methane Eu(III) organic complexes. *International conference "Functional materials and Nanotechnologies-2017"*, Tartu, Estonia, April 24–27, **2017**.
4. **Malina I**, Kampars V. Synthesis and optical properties of red light emitting europium(III) complexes containing 2-acyldimedone and phenantroline ligands. *57th International Riga Technical University scientific conference "Materials Science and Applied Chemistry"*, Riga, Latvia, October 21, **2016**.
5. **Malina I**, Kampars V. Synthesis and optical properties of novel luminophores bearing cyclic β,β' -triketones. *56th International Riga Technical University scientific conference "Materials Science and Applied Chemistry"*, Riga, Latvia, October 14–16, **2015**, Abstract book p. 17.
6. **Neibolte I**, Kampars V, Plotniece, M. Synthesis and spectroscopic properties of 2-substituted cinnamoil-1,3-indandione *O*-methyl ethers. *55th International Riga Technical University scientific conference "Materials Science and Applied Chemistry"*, Riga, Latvia, October 14–17, **2014**, Abstract book p. 100.

MAIN RESULTS OF THE THESIS

Synthesis and Characterization of Spectroscopic Properties of Eu^{3+} Complexes With β,β' -Triketone Ligands

Due to specific luminescence properties, such as several narrow emission lines in yellow, orange and red spectral range ($\lambda_{\text{em}} = 580 \text{ nm}, 594 \text{ nm}, 611 \text{ nm}, 652 \text{ nm}$ un 701 nm) and long excited state lifetimes (more than hundred μs), europium trivalent cation (Eu^{3+}) organic complexes are the most investigated ones from lanthanide group metal complexes. In order for the complex to exhibit metal luminescence, it is necessary that excited energy is absorbed by attached organic ligands and transferred to metal ion through excited singlet and triplet levels of ligands and Eu^{3+} ion. This process is called Antenna effect (Fig. 1). High absorption ability in near ultraviolet (UV) light range of the ligands as well as excited triplet energy level location near or above resonance level ($17\,250 \text{ cm}^{-1}$) of Eu^{3+} ion are the main preconditions for efficient energy transfer between ligands and Eu^{3+} ion [1].

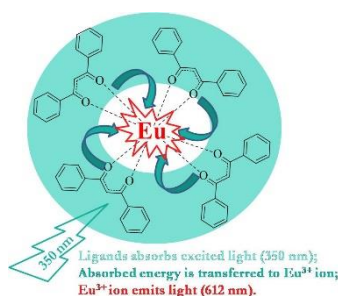


Fig. 1. Antenna effect.

Derivatives of 2-acyldimedone (2-acetyl-5,5-dimethylcyclohexane-1,3-dione or 2-acetyldimedone (HAD) **1** and 2-benzoyl-5,5-dimethylcyclohexane-1,3-dione or 2-benzoyldimedone (HBD) **2**) and 2-acyl-1,3-indandione (2-acetyl-1*H*-indene-1,3(2*H*)-dione or 2-acetyl-1,3-indandione (HAID) **7**, 2-benzoyl-1*H*-indene-1,3(2*H*)-dione or 2-benzoyl-1,3-indandione (HBID) **8**, 2-(4-methylbenzoyl)-1*H*-indene-1,3(2*H*)-dione or 2-(4-methylbenzoyl)-1,3-indandione) (HMBID) **9**) contains β -dicarbonyl fragment with enol group, which easily coordinates with metal cations. Also these compounds exhibit intense absorption in the UV range (250–400 nm) and show asymmetry towards 1,3-dicarbonyl fragment due to location of one carbonyl group into 1,3-indandione cycle and other in aliphatic chain. Furthermore, investigations about application of these β,β' -triketones in metal complexes are documented poorly [4], [5], [10], therefore, in the Doctoral Thesis they were investigated as ligands for Eu^{3+} organic complexes.

Different structure of Eu^{3+} complexes can be obtained using different ratio of ligands to Eu^{3+} ion and utilization of secondary ligands. Systematic synthesis of complexes started with synthesis of tris complexes **3**, **4** (general structure of $\text{Eu}(\beta,\beta'\text{-triketone})_3(\text{H}_2\text{O})_2$) by using molar ratio of β,β' -triketone and EuCl_3 3 : 1 in the presence of 10 % NaOH (Fig. 2). Coordination number of Eu^{3+} is 8, therefore, when using three anions of β,β' -triketones in the

synthesis reaction, coordination sphere of Eu^{3+} ion is partly filled and two solvent (H_2O) molecules are attached to the complex, which usually negatively affect emission efficiency of complex. The coordination of these undesirable solvent molecules to Eu^{3+} ion can divert using secondary ligands – *N*- or *O*-donor containing compounds, such as 1,10-phenanthroline (PHEN), therefore obtaining Eu^{3+} -Lewis base complexes **5**, **6** and **10–12** with general structure of $\text{Eu}(\beta,\beta'$ -triketone) $_3$ (PHEN). Eu^{3+} -Lewis base complexes were obtained using PHEN, β,β' -triketone and EuCl_3 with molar ratio 1 : 3 : 1 in the presence of 10 % NaOH (Figs. 2 and 3). PHEN was used as secondary ligand, due to its intense UV light absorption ($\lambda_{\text{abs}} = 270 \text{ nm}$) and high molar absorption coefficient ($\epsilon \sim 30\,000 \text{ cm}^{-1}$), and its excited singlet and triplet energy level location regard to resonance level of Eu^{3+} ion [11]. Finally, several tetrakis complexes **13–17** were synthesized by using β,β' -triketone and EuCl_3 with molar ratio 4 : 1 with general formula $[\text{Eu}(\beta,\beta'$ -triketone) $_4]^-$. In this case Eu^{3+} ion is coordinated with four β,β' -triketones and negatively charged complex is obtained and stabilized with positively charged tetraalkylammonium ions (N^+Et_4 or NBu_4) (Fig. 3).

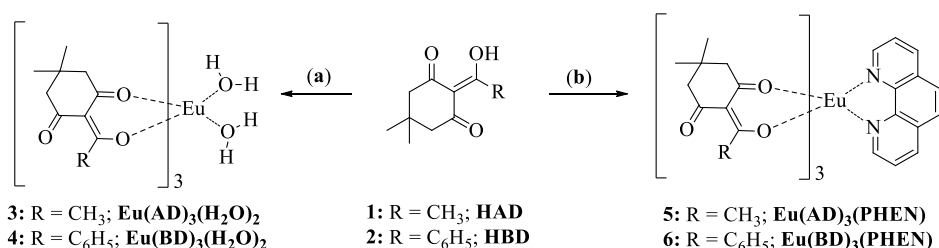


Fig. 2. Synthesis of Eu^{3+} tris **3**, **4** and Eu^{3+} -Lewis base complexes **5**, **6** with 2-acyldimedone ligands.

(a) 10 % NaOH/ H_2O , $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; (b) 10 % NaOH/ H_2O , 1,10-phenanthroline, $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

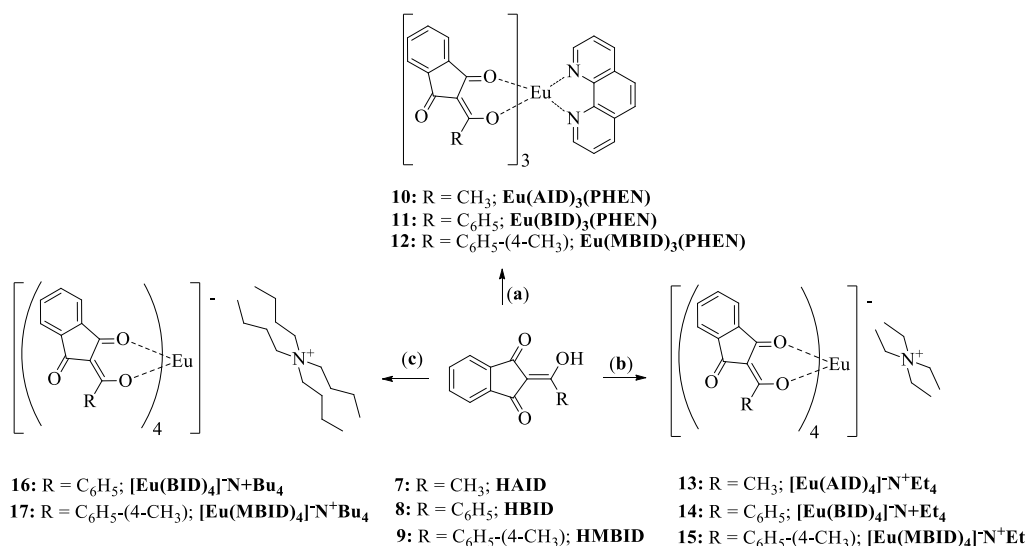


Fig. 3. Synthesis of Eu^{3+} -Lewis base **10–12** and tetrakis complexes **13–17** with 2-acyl-1,3-indandione ligands.

(a) 10 % NaOH/ H_2O , 1,10-phenanthroline, $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; (b) 10 % NaOH/ H_2O , Et_4NBr , $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;
(c) 10 % NaOH/ H_2O , Bu_4NBr , $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

To establish the structures of synthesized complexes, element analysis, $^1\text{H-NMR}$, FT-IR spectroscopy, and mass spectroscopy were employed. $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy was used to

prove the ratio of β,β' -triketone:PHEN or β,β' -triketone:ammonium cation in the synthesized Eu^{3+} -Lewis base and tetrakis complexes. The structure of tetrakis complex **15** crystal was established by X-Ray diffraction analysis.

Absorption and emission properties of newly synthesized Eu^{3+} complexes **3–6** and **10–17** were investigated in different states. First, when looking at the spectroscopic properties in THF or MeCN solutions ($c \sim 1.5 \cdot 10^{-5}$ M), it was found that Eu^{3+} complexes with derivatives of 2-acyldimedone ligands (**3–6**) exhibit light absorption between 210–340 nm ($\lambda_{\text{abs}} = 259\text{--}267$ nm), while for complexes with derivatives of 2-acyl-1,3-indandione ligands **10–17** it is shifted to the longer wavelengths at 260–400 nm with $\lambda_{\text{abs}} = 321\text{--}333$ nm. Apart from the fact that only complexes with derivatives of 2-acyl-1,3-indandione ligands **10–17** show absorption in the desired near UV region (300–400 nm), all Eu^{3+} complexes emit five characteristic Eu^{3+} ion bands with maxima at 580 nm, 594 nm, 611 nm, 652 nm, 701 nm. However, it can be concluded, that emission of Eu^{3+} complexes **3–6** is weak and characterized with low PLQY (<0.01) in THF solutions. Eu^{3+} complexes **10–17** with derivatives of 2-acyl-1,3-indandione ligands exhibit somewhat intense emission with higher PLQY 0.01–0.03. Low intensity emission in solutions is most likely caused by complex dissociation as well as undesirable environmental (solvent molecules) effects. Solvent molecules act as high-frequency oscillators of CH vibrations, which reduce the possibility of emission transition of central metal ion. In the solutions the effect of complex structures or the used cation impact on emission efficiency are not observed.

More efficient emission of the obtained Eu^{3+} complexes **10–17** (due to the weak emission in solution, complexes **3–6** were not studied further) are observed in the powdered state (Table 1). The excitation spectra taken for complexes **10–17** in the powdered state are strongly shifted bathochromic ($\sim 80\text{--}130$ nm) compared to the absorption spectra of the complexes solutions. Complexes with AID, BID, and MBID ligands can be excited by visible light (408–450 nm). Such a shift in the excitation wavelength is considered to be an advantage, since β -diketones are generally unstable under intense UV radiation, resulting in degradation of the complex by prolonged irradiation [1]. It is known, that many applications in the biological field, such as biomarkers or probes, require luminescent compounds that can be excited by visible light rather than UV radiation, which is harmful to living organisms.

The emission spectra of all complexes **10–17** in the solid-state, as in solutions, consist of five Eu^{3+} ion transitions ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 0\text{--}4$) with the most intense at 611 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$) (Fig. 4 (a)). This band is $\sim 20\text{--}30$ times more intense than the other bands and gives the complexes a distinctly red emission colour. Such a high ratio of transitions ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ indicates that there is a strong coordination interaction between the metal ion and the ligands, and the Eu^{3+} ion in the complex is present without inversion symmetry. The high ratio of the transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ to other transitions also leads to complete match between the complex emission colour coordinates (*CIE 1931 chromaticity coordinates*) calculated from the emission spectra ($x = 0.670\text{--}0.673$, $y = 0.327\text{--}0.330$) to the NTSC standard red colour coordinates ($x = 0.67$; $y = 0.33$). It should be noted, that there are only a few examples in the scientific literature of obtained Eu^{3+} complexes with 100 % red colour emission [12].

Table 1

Excitation Spectra Maxima (λ_{exc}), Absolute Photoluminescence Quantum Yields (PLQY), Luminescence Lifetimes (τ_1 and τ_2) of Powdered Samples of Eu^{3+} Complexes **10–17**, and Theoretically Calculated Excited Singlet S_1 and Triplet T_1 Energetic Levels of β,β' -triketones

Complex	λ_{exc}	PLQY	$\tau_1, \mu\text{s}$	$\tau_2, \mu\text{s}$	S_1, cm^{-1}	T_1, cm^{-1}
10 $\text{Eu}(\text{AID})_3(\text{PHEN})$	450	0.08	— ^a	— ^a	27 834	24 547
13 $[\text{Eu}(\text{AID})_4]^- \text{N}^+\text{Et}_4$	450	0.34	— ^a	— ^a		
11 $\text{Eu}(\text{BID})_3(\text{PHEN})$	408	0.06	121 ±4 (6%)	42±1 (94%)	27 659	22 779
14 $[\text{Eu}(\text{BID})_4]^- \text{N}^+\text{Et}_4$	425	0.29	233±2 (22%)	54±1 (78%)		
16 $[\text{Eu}(\text{BID})_4]^- \text{N}^+\text{Bu}_4$	408	0.12	118 ±4 (4%)	37±1 (96%)		
12 $\text{Eu}(\text{MBID})_3(\text{PHEN})$	408	0.10	122±3 (5%)	39±1 (95%)	27 802	22 525
15 $[\text{Eu}(\text{MBID})_4]^- \text{N}^+\text{Et}_4$	425	0.60	203±17 (25%)	118±5 (75%)		
17 $[\text{Eu}(\text{MBID})_4]^- \text{N}^+\text{Bu}_4$	408	0.11	115±6 (2%)	34±1 (98%)		

^a Not determined

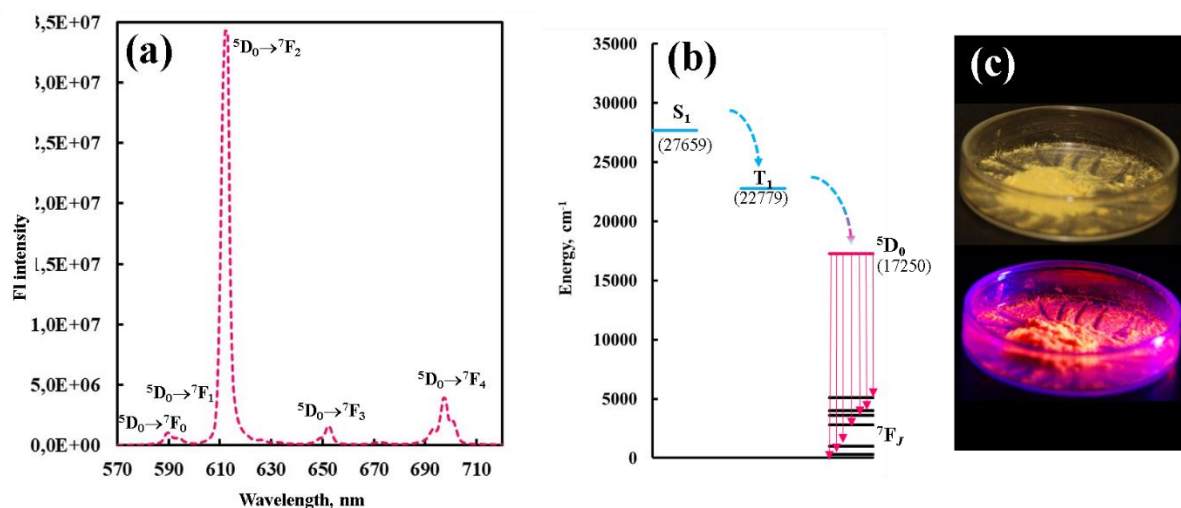


Fig. 4. (a) Emission spectra of complex **14** in solid-state ($\lambda_{\text{exc}} = 425 \text{ nm}$); (b) energy level diagram of complex **14** with the energy transfer process; (c) complex **14** in daylight and under UV ($\lambda_{\text{exc}}=365 \text{ nm}$) light.

The luminescence lifetimes τ_1 and τ_2 of Eu^{3+} ion transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (611 nm) for complexes **10–17** are given in Table 1. The luminescence lifetime curves were fitted with bi-exponential functions and two lifetime components τ_1 and τ_2 were obtained, indicating the presence of two sites of symmetry around the Eu^{3+} ion. Different symmetry around Eu^{3+} ions probably form from different distances between emitting Eu^{3+} ions in the solid-state. When the distance between two emitting Eu^{3+} ion sites is short, some interactions between Eu^{3+} – Eu^{3+} centres take place, which could lead to two different chemical environment formations around Eu^{3+} ions. X-ray structure analysis data of complex **15** confirm this assumption and show that the arrangement of the molecules in the crystal causes the formation of different distances between the emitting Eu^{3+} ions. In turn, the second most important emission characteristic – PLQY – is in the range from 0.06 to 0.60. In the powder state, the effect of the complex structure on the emission efficiency is observed. Tetraakis complexes **14–17** show higher

luminescence efficiency than Eu^{3+} -Lewis base complexes due to a significantly larger photon absorption area increased by the fourth β, β' -triketonate ligand. It should also be concluded that the structure of tetrakis complexes due to the attached cation and four β, β' -triketonate ligands significantly better protects the Eu^{3+} ion from the environment, which often causes the non-radiative transition of this ion to its ground state. A significant effect of cation size (N^+Et_4 or N^+Bu_4) on PLQY is observed for tetrakis complexes **14–17**. Tetrakis complex **14** with N^+Et_4 cation shows 3 times higher emission efficiency than its analogue **16** with N^+Bu_4 cation. Moreover, in the case of tetrakis complex **15** with N^+Et_4 cation PLQY is already 6 times higher than for compound **17** with N^+Bu_4 cation. This difference in PLQY is caused by the inclusion of cations with different lengths in the crystal lattice of the complex. Increasing the size of the tetraalkylammonium ion significantly reduces the luminescence efficiency and the luminescence lifetime of the complex. This is probably due to the fact that the larger cation is abler to influence the coordination sphere of the nearest complex Eu^{3+} ions and, possibly for steric reasons, the complex molecules are located in the crystal lattice in an unfavourable conformation, which could lead to partial non-radiative deactivation of Eu^{3+} ion in the excited state. The negative effect of increasing the size of the cation of the tetrakis complex on its luminescence properties has also been reported in the scientific literature [13].

The explanation for the fact that the obtained new β, β' -triketonate Eu^{3+} complexes are characterized by average quantum yields and relatively short luminescence lifetimes can be found in the locations of their energy levels S_1 and T_1 and their relation to the Eu^* excited resonance level ($17\,250\text{ cm}^{-1}$). The energy levels S_1 and T_1 of compounds **1, 2**, and **7–9** were calculated with the quantum chemistry program “ORCA” and are given in Table 1 (HAD $S_1 = 31\,025\text{ cm}^{-1}$; $T_1 = 27\,653\text{ cm}^{-1}$; HBD $S_1 = 27\,148\text{ cm}^{-1}$; $T_1 = 24\,286\text{ cm}^{-1}$). A simplified diagram of energy levels is given in Fig. 4 (b). Two preconditions for an effective Antenna effect have been described in the literature: (1) the difference between ligand levels S_1 – T_1 must be $\sim 5000\text{ cm}^{-1}$ (*Reinholdt empirical rule*) [14]; (2) the difference between T_1 – Eu^* levels – 2500 – 5500 cm^{-1} (*Latva empirical rule*) [15]. For HBID **8** and HMBID **9** both conditions are fulfilled and therefore PLQYs of their complexes are higher, while for compounds HAD **1** and HBD **2** the difference between T_1 – Eu^* levels is $>5500\text{ cm}^{-1}$, indicating of incomplete energy transfer between these levels and also explaining low PLQY of their complexes in solutions.

Due to average quantum yields of Eu^{3+} complexes with 2-acyl-1,3-indanedione ligands **10–17** in the solid-state, the possibilities of forming their luminescent films were further investigated. Eu^{3+} complexes are characterized by poor film formation, so it is best to form their polymer films. *N*-Polyvinylcarbazole (PVK) owing excellent hole transporting properties as well as good match between its triplet energy state and energy levels of most Eu^{3+} β -diketone complexes is one of the most used host materials for metal organic complexes. PVK polymer films doped with 8 wt% of Eu^{3+} complexes **10–17** were prepared by spin coating technique from THF solutions. The obtained films are characterized by relatively low PLQY (0.02–0.08), which is due to the discrepancy between the arrangement of polymer and complex energy levels. For efficient energy transfer from polymer to complex, the T_1 level of polymer must be above the levels S_1 and T_1 of used ligands. It is known from the literature

[16] that PVK $T_1 = 24\,440\text{ cm}^{-1}$. As can be seen from Table 1, for the compounds HBID and HMBID the S_1 levels are located above the PVK T_1 level, but the T_1 levels are close to the polymer T_1 level. Thus, it can be concluded that the excitation energy from the PVK is only partially transferred to the excited energy levels of the ligands, which likely leads to low emission efficiency.

The obtained new Eu^{3+} complexes with 2-acyl-1,3-indanedione ligands are characterized with pure red light emission ($\lambda_{\text{em}} = 611\text{ nm}$), long Stokes shifts (161–203 nm), possibility to excite them with both UV and visible light, average PLQY, and several hundred μs long lifetime in the solid-state. Their PVK films, which are often used in OLED development, show low PLQY and should find application in different fields, such as polymer optical fiber or waveguides development, as complex **11**, **12**, and **14–17** poly(methyl methacrylate) (PMMA) films of complexes already show higher quantum efficiencies (PLQY 0.09–0.14).

Synthesis and Characterization of Spectroscopic Properties of Eu^{3+} Complexes With β -Diketone Ligands

The Eu^{3+} complexes with asymmetric 2-acyl-1,3-indanedione and 2-acyldimedone derivative ligands, described in the previous section, did not show high enough PLQY for practical application in OLEDs, therefore, the research was continued on the use of 1,3-diketones in lanthanide complexes, some Eu^{3+} complexes with more symmetrical β -diketones – ligands of 1,3-diphenylpropane-1,3-dione or dibenzoylmethane (HDBM) derivatives. HDBM derivatives are one of the most studied ligands of Eu^{3+} complexes. This is due to the commercial availability, ease of synthesis, and the fact that such Eu^{3+} complexes usually have intense luminescence [1]. Analogous to β,β' -triketones, the simplest Eu^{3+} -Lewis base **21**, **22** and tetrakis **24**, **25** complexes of unsubstituted HDBM **18** and 1-(4-methylphenyl)-3-phenylpropane-1,3-dione (Me-HDBM) **19** were first obtained (Fig. 5). It is known that substituents on HDBM phenyl rings can significantly alter the energy level distribution, properties, as well as the properties of its Eu^{3+} complexes, therefore, a more complex HDBM derivative containing carbazole in the *para*-position of the phenyl ring was also obtained. Carbazole is often used as a substitute in the synthesis of β -diketones and secondary ligands due to its excellent properties as good solubility, hole transport properties and high thermal stability. Therefore, including carbazole in the structure of ligands for Eu^{3+} complexes could improve their electrical properties. In the case of HDBM, compounds, where carbazole is attached to β -diketone phenyl ring *para*- position through 2- and 3- position, are reported. However, compounds, where carbazole has been attached through the nitrogen atom have not been studied. Therefore, the following compound was further synthesized – 1-[4-(9*H*-carbazol-9-yl)-phenyl]-3-phenylpropane-1,3-dione (CBZ-HDBM **20**) and its Eu^{3+} -Lewis base **23** and tetrakis **26** complexes, respectively.

The obtained complexes **21–26** are described and their structures are proved in the same way as in the case of 2-acyl-1,3-indanedionate complexes **10–17**. In addition, β -diketonate Eu^{3+} complexes **21–26** show better solubility in organic solvents (CHCl_3 , EtOH, THF) compared to β,β' -triketonate Eu^{3+} complexes **10–17**.

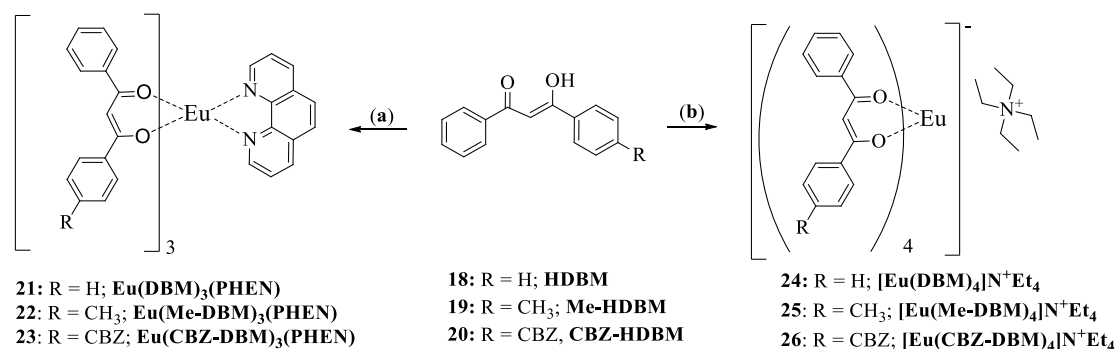


Fig. 5. Synthesis of Eu^{3+} -Lewis base **21–23** and tetrakis complexes **24–26** with derivatives of HDBM ligands.

(a) 10 % NaOH/H₂O, 1,10-phenanthroline, $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; (b) 10 % NaOH/H₂O, Et_4NBr , $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

First, the absorption and emission properties of complexes **21–26** in $1.5 \cdot 10^{-5}$ M THF solutions were studied and compared. The absorption of complexes can be characterized by wide absorption bands in the near UV range (300–400 nm) (Fig. 6 (a)). The λ_{abs} of complexes **21**, **22**, **24**, and **25** is in the range of 352–356 nm, while the introduction of CBZ into the *para*-position of HDBM molecules causes bathochromic shift of λ_{abs} to 369–374 nm for complexes **23** and **26**. This absorption band is the charge transfer (CT) transition, because the CBZ-HDBM ligand contains both an electron-donating CBZ group and an electron-accepting carbonyl group. Quantum chemical calculations performed to obtain the optimized ground state geometry and HOMO/LUMO orbitals of compounds HDBM **18**, Me-HDBM **19**, and CBZ-HDBM **20** show, that compound **20** has a pronounced charge distribution between HOMO and LUMO orbitals (HOMO localized on the CBZ group, while LUMO on the DBM moiety), indicating to strong CT in this molecule. For compounds **18** and **19**, the HOMO/LUMO orbitals are located throughout the molecule.

The emission of complexes in $1.5 \cdot 10^{-5}$ M THF solutions is very different. The β -diketonate Eu^{3+} complexes **21**, **22**, **24**, and **25** show only the emission bands characteristic of the Eu^{3+} ion (Fig. 6 (b)) with PLQY – 0.02–0.06 (Table 2). In the case of complexes **23** and **26**, the luminescence spectrum shows not only the metal ion emission. Due to the nature of CT, CBZ-HDBM has a pronounced blue emission with λ_{em} at 478 nm (PLQY 0.26), which can also be observed in the luminescence spectra of complexes **23** and **26**. Eu^{3+} -Lewis base complex **23** in the luminescence spectrum shows dual emission – ligand emission in the range of 400–600 nm and several Eu^{3+} ion emission bands in the range of 570–705 nm. The ratio of the intensities of the maximums of both bands (at 475 nm and 611 nm) is 1 : 2. Dual emission is often observed for Eu^{3+} complexes containing ligands with electron donor and electron acceptor groups [17], and indicates that there is inefficient energy transfer between ligands and the central metal ion. The PLQY of complex **23** solution is 0.10 and its CIE coordinates are located in the cyan blue region ($x = 0.26$; $y = 0.28$) (Fig. 6 (c)). In the emission spectra of tetrakis complex **26** no characteristic Eu^{3+} ion emission bands are observed and only the emission of the ligand is present. This could be explained by a known tendency of tetrakis complexes to dissociate into tris complexes and the corresponding tetraethylammonium salt,

which could greatly affect the emission intensity of the Eu^{3+} ion and intensify the emission of ligand.

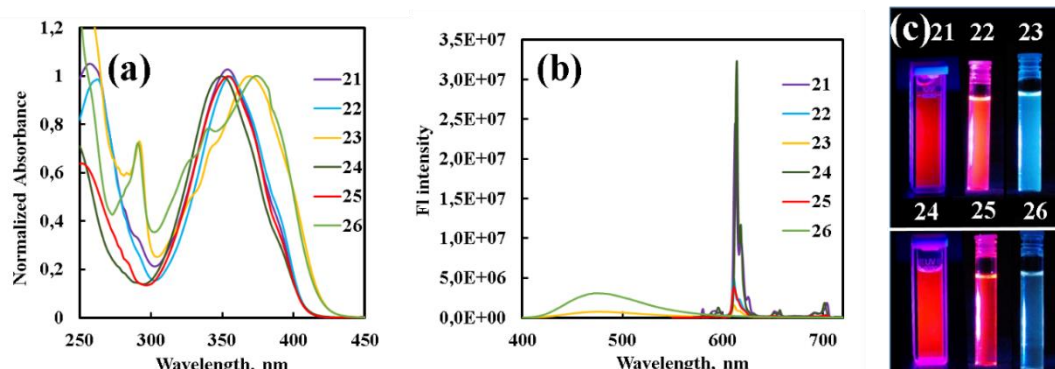


Fig. 6. (a) Absorption spectra of complexes **21–26** in THF solutions ($1.5 \cdot 10^{-5}$ M); (b) emission spectra of complexes **21–26** in THF solutions ($1.5 \cdot 10^{-5}$ M); (c) complexes **21–26** under UV ($\lambda_{\text{exc}} = 365$ nm) light.

The solid-state emission of complexes was further investigated. As in the case of 2-acyl-1,3-indanedionate Eu^{3+} complexes **10–17**, the emission in powders for **21–26** is much more efficient. For complexes with HDBM ligands **21**, **24** and with Me-HDBM **22**, **25** PLQY reaches even 0.53–0.75 (Table 2). Such a difference between emissions in solution and in the solid-state could indicate to aggregation enhanced emission (AEE). This effect was demonstrated for tetrakis complex **25** using a THF:hexane solvent system. By increasing the proportion of hexane in the solution, complex particles are formed, which effectively enhances the emission from the solution. To date, only one example of an Eu^{3+} complex with an AEE effect is available in the scientific literature [18].

Table 2

Absolute Photoluminescence Quantum Yields of Eu^{3+} Complexes **21–26** in $1.5 \cdot 10^{-5}$ M THF Solutions (PLQY_{THF}), Powder State (PLQY_p), 8 wt% PVK Films (PLQY_{PVK}) and Theoretically Calculated Excited Singlet (S_1) and Triplet (T_1) Energy Levels of β -Diketones

Complex	PLQY _{THF}	PLQY _p	PLQY _{PVK}	S_1, cm^{-1}	T_1, cm^{-1}
Eu(DBM) ₃ (PHEN) 21	0.04	0.56	0.26	28 122	22 121
[Eu(DBM) ₃] ⁻ N ⁺ Et ₄ 24	0.06	0.75	0.46		
Eu(Me-DBM) ₃ (PHEN) 22	0.03	0.53	0.22	28 218	21 928
[Eu(Me-DBM) ₃] ⁻ N ⁺ Et ₄ 25	0.02	0.57	0.18		
Eu(CBZ-DBM) ₃ (PHEN) 23	0.10	0.09	0.07	21 929	20 973
[Eu(CBZ-DBM) ₃] ⁻ N ⁺ Et ₄ 26	0.26 ^a	0.10	0.09		

^aQuantum yield of CBZ-HDBM.

^b Experimentally obtained T_1 level of ligand CBZ-HDBM.

Complexes **23** and **26**, which exhibited dual emission or only ligand emission in the solution, show only Eu^{3+} ion red light emission in the solid-state. This could be explained by the stronger bond between ligands and metal ions in the solid-state and the lack of ligand emission due to aggregation. PLQY in the solid-state does not grow as for complexes **21**, **22**, **24**, and **25** and are 0.09 (**23**) and 0.10 (**26**).

The luminescence lifetime of complexes **21–26** for the $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (611 nm) transition in the solid-state, as in the case of β, β' -triketonate Eu^{3+} complexes **10–17**, is two-exponential (τ_1 and τ_2) and also indicates that there are two types of symmetry around Eu^{3+} ion. It should be noted, that the luminescence lifetimes of complexes **22**, **23**, and **25** in THF solution were monoexponential, confirming the assumption that different emission kinetics in the solid-state result from the interaction of Eu^{3+} ions, which is not observed in solution due to dilution.

The luminescent PVK films containing obtained complexes were further studied. The effect of the complex mass on the emission efficiency of the luminescent film was studied for complexes **21** and **24**. For each complex, four PVK films with different complex masses (1 wt%, 4 wt%, 8 wt% and 15 wt%) were obtained. The emission spectra of the PVK films of complex **21** are shown in Fig. 7. The emission intensity and PLQY increase with increasing complex mass in the film. Films with 1 wt% complex mass show low PVK emission in the range of 360 nm to 560 nm, which can be explained by the relatively large distance between the polymer chain and the complex. Larger distance between PVK and the complex leads to incomplete energy transfer between them. With increasing doping mass, polymer emission is no longer observed in the luminescence spectrum. PLQY of PVK films containing complex **21** are given in Fig. 7, but in the case of PVK films with complex **24** are following: 0.17, 0.30, 0.46, and 0.48 (1 wt%, 4 wt%, 8 wt%, and 15 wt%). From these data it is concluded that the most effective doping mass for Eu^{3+} complexes is 8 wt%. Although even higher PLQYs were obtained with 15 wt%, this increase is insignificant compared to the fact that the mass of the complex in the film has to be increased almost by half compared to 8 wt%.

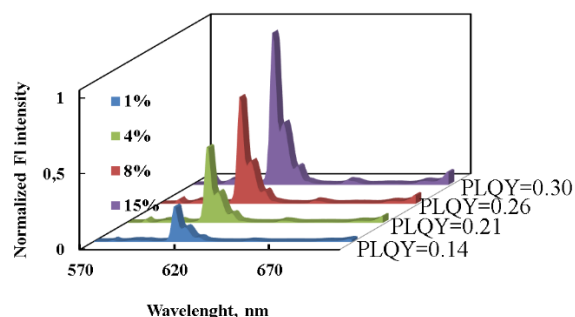


Fig. 7. Emission spectra of PVK films containing complex **21** (1 wt%, 4 wt%, 8 wt%, and 15 wt%).

PVK films of other complexes **22**, **23**, **25**, and **26** were obtained with 8 wt% doping mass. Complexes **22** and **25**, similar to complexes **21** and **24**, show average PLQYs of 0.22 and 0.18, while PVK films with complexes **23** and **26** containing CBZ-HDBM ligands show 0.07 and 0.09. As can be seen, PLQY of PVK films with complexes **21**, **22**, **24**, and **25** are about twice as low as in the powder samples, which could be explained by the AEE effect. In polymer films some molecules of the complex are encapsulated by the host material, while some form aggregates [19]. Decrease of PLQY of PVK films with complexes **21**, **22**, **24**, and **25** can be explained by the fact that only the aggregated fraction of the molecules emits light, while the emission of the isolated molecules is quenched. However, PVK films with

complexes **23** and **26** exhibit identical PLQY to solid-state samples. In this case, both fractions of the molecules are able to emit, hence no apparent change in PLQY is observed.

Taking into the consideration the previously discussed results, two OLEDs were prepared containing complex **22** as the emitter (Dr. phys. A.Vembris). The first OLED was prepared by dispersing complex **22** in PVK host with structure: [ITO/PEDOT:PSS(40 nm)/PVK:**22**(50 nm)(10 wt%)/TPBi(20 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm)]. The second OLED was prepared by using complex **22** in a host-free layer with structure: [ITO/PEDOT:PSS(40nm)/C1(50nm)/TPBi(20nm)/LiF(1nm)/Al(100nm)]. In the presence of the host material (first OLED) no characteristic Eu^{3+} emission band was observed in the spectra of the device, as it emitted only blue light, associated with the electroluminescence of the charge transporting compounds. On the other hand, the host-free OLED showed only red Eu^{3+} related emission. The lack of the host and the poor charge transporting characteristics of the compound determines that the device exhibits low maximal brightness of 10 cd/m^2 , with current efficiency 0.004 cd/A and turn-on voltage 9 V . It was concluded, that the obtained Eu^{3+} complexes do not exhibit valuable properties for optoelectronic devices, therefore application should be found in another field.

Calculated S_1 and T_1 levels of compounds HDBM, Me-DBM, CBZ-HDBM (Table 2) also give an explanation of observed spectroscopic properties of Eu^{3+} complexes. For compounds HDBM and Me-HDBM both empirical rules discussed previously are fulfilled, because difference between S_1 – T_1 are 6001 (HDBM) and 6290 cm^{-1} (Me-HDBM), and between T_1 – Eu^* – 4871 cm^{-1} (HDBM) and 4678 cm^{-1} (Me-HDBM), therefore their energy transfer process is effective and PLQY is high. However, for compound CBZ-HDBM, carbazole introduction in the molecule has led to closely situated S_1 and T_1 levels (difference 3513 cm^{-1}) and T_1 – Eu^* levels (difference 1166 cm^{-1}), and in the result these complexes show inefficient energy transfer process and low PLQY.

Synthesis and Characterization of Spectroscopic Properties of Derivatives of 2-Cinnamoyldimedones and 2-Cinnamoyl-1,3-Indandiones

In the previous sections described compounds 2-Acetyldimedone **1** and 2-acetyl-1,3-indandione **7**, which contain two electron withdrawing carbonyl groups and a reactive methylene group, are very perspective starting materials for synthesis of new chromophore and luminophore compounds. Relatively low amount of scientific publications is dedicated to investigation of reactions between these compounds and electrophilic reagents, for example, aromatic aldehydes, and forming products with extending conjugation system – derivatives of 5,5-dimethyl-2-[(2*E*)-3-phenyl-1-oxo-2-propen-1-yl]-cyclohexane-1,3-dione or 2-cinnamoyldimedone and 2-[(2*E*)-3-phenyl-1-oxo-2-propen-1-yl]-1*H*-indene-1,3(2*H*)-dione or 2-cinnamoyl-1,3-indandione [6]–[8]. If the aromatic aldehyde used in synthesis reaction contains donor group (D), then obtained 2-cinnamoyl- β -diketone has acceptor group A (dimedone or 1,3-indandione), D group, and π -conjugated system between them and therefore are categorized as D- π -A type compound. These compounds have great absorption and emission properties and they have found a wide application range in

development of photoelements and OLEDs, in medicine for fluorescent markers, etc. The main advantage of compounds with D- π -A structure is the variety of donor, acceptor and π -bridge groups, which allows to adjust the fluorescent material desirable properties, for example emission colour.

Within the framework of the dissertation, five new derivatives of 2-cinnamoyldimedone **27–31** and five new derivatives of 2-cinnamoyl-1,3-indanedione **32–36** were obtained in the condensation reactions between compounds **1** or **7** and aromatic aldehydes, which contain strong *N*-alkyl or *N*-arylamino donor substituents in the *para*-position of the phenyl ring. Further treatment of some of the obtained 2-cinnamoyl-1,3-indanedione derivatives **32–34** with dimethyl sulfate gave additional derivatives of 2-cinnamoyl-1,3-indanedione *O*-methyl ethers **37–39** (Fig. 8). Various acceptor (dimedone, 1,3-indanedione), donor (*N,N*-dimethylamino (NMe₂), *N,N*-diphenylamino (NPh₂), julolidyl and *N,N*-dibiphenylamino (N(BPh)₂) groups, and π -bridge length (1-hydroxyallylidene, 1-hydroxypenta-2,4-ylidene) effect on the properties of compounds were investigated using the obtained new D- π -A compounds **27–39**. Furthermore, by comparing 2-cinnamoyl-1,3-indanedione derivatives **32–34** and their *O*-methyl ethers **37–39**, it is possible to determine the effect of hydroxyl group, which forms a strong hydrogen bond with carbonyl group of 1,3-indandione ring, on the properties of compounds.

The structures of the obtained compounds **27–39** have been proved by ¹H-NMR, ¹³C-NMR and FT-IR spectra, elemental analyses, and mass spectral data. Unquestionable proof that compounds **27–36** exist in the exocyclic enol form, which is stabilized by a strong intramolecular hydrogen bond, was obtained by X-ray structure analysis of crystals of compounds **27** and **34** (Dr. phys. S. Belyakov). The obtained data show that both compounds have an intramolecular hydrogen bond between the carbonyl group of the ring (dimedone, 1,3-indanedione) and the hydrogen atom of the enol group in the allylidene moiety with lengths of 2.386 (7) Å (**27**) and 1.66 (8) Å (**34**). The obtained bond lengths and angles between the atoms in the β,β' -triketone fragment also indicate that there is a formation of a conjugated π -electron system, which is stabilized by an intramolecular hydrogen bond. In turn, quantum chemical calculations for compounds **27–39** (optimized ground state geometry) show, that compounds with *N,N*-alkylamino substituents (**27**, **29**, **31**, **32**, **34**, **36**, **37**, and **39**) are completely planar, while derivatives **28**, **30**, **33**, **35**, and **38** show out-of-plane twisting of phenyl and biphenyl groups.

The ¹H-NMR and ¹³C-NMR spectra of *O*-methyl ethers **37–39** show only two differences from the spectra of 2-cinnamoyl-1,3-indanedione derivatives **32–34**: (1) the -CH₃ signal (4.35 ppm) has replaced -OH group signal (~13.20 ppm); (2) carbon atoms of the 1,3-indanedione benzene ring (C8 and C9; C4 and C7; C5 and C6) show the same chemical shifts in the ¹³C-NMR spectra, indicating the same chemical environment for these atoms (in the case of 2-cinnamoyl-1,3-indanedione derivatives **32–34**, the intramolecular hydrogen bond between the hydrogen atom of the enol group and the oxygen atom of the carbonyl group of the 1,3-indanedione ring causes different chemical shifts for these atom pairs) – methylation has made the acceptor part of the molecule more symmetrical.

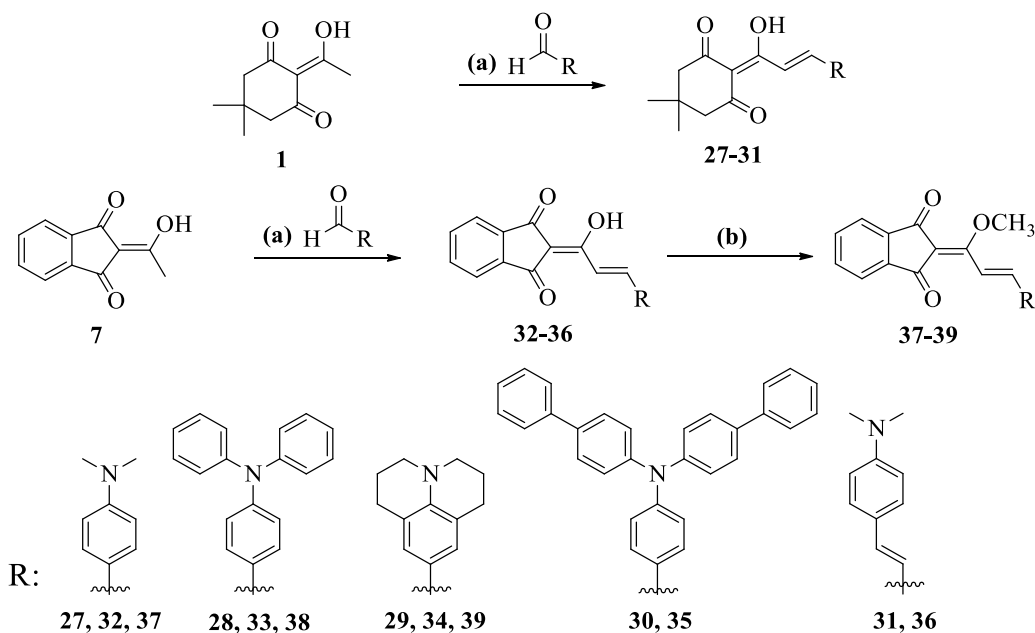


Fig. 8. Synthesis of D- π -A compounds **27–39** on the bases of 2-acetyldimedone **1** and 2-acetyl-1,3-indandione **7**.

(a) (1) piperidine, 100 °C, 4 h; (2) ethanol, 80 °C, 0.5 h; (b) dimethyl sulfate, K₂CO₃, acetone, 56 °C.

The absorption and emission properties of the newly obtained D- π -A compounds were studied in solvents with different polarity (toluene, THF, CHCl₃, MeCN, MeOH), and Table 3 gives the spectroscopic characteristics of compounds **27–39** in 1.5·10⁻⁵ M CHCl₃ solutions, as well as PLQY in toluene, CHCl₃, and MeOH.

Table 3

Absorption, Emission Spectra Maxima in 1.5·10⁻⁵ M CHCl₃ Solutions and PLQY in 1.5·10⁻⁵ M CHCl₃, Toluene and MeOH Solutions, Oxidation (E_{ox}) and Reduction (E_{red}) Potentials of Cyclic Voltammetry, Calculated HOMO/LUMO Energy Levels and HOMO–LUMO Gaps (E_g^{DFT}) of D- π -A Compounds **27–39**

Compound	λ_{abs} , nm	λ_{em} , nm	PLQY			E_{ox} , V	E_{red} , V	HOMO, eV	LUMO, eV	E_g^{DFT} , eV ^b
			Toluene	CHCl ₃	MeOH					
27	467	548	0.05	0.15	0.01	0.81	-1.32	-5.38	-2.16	3.22
28	466	612	0.40	0.78	<0.01	1.07	-1.19	-5.33	-2.37	2.96
29	509	577	0.31	0.36	<0.01	0.61	-1.36	-5.16	-2.11	3.05
30	476	654	0.79	0.16	– ^a	0.96	-1.18	-5.26	-2.40	2.86
31	487	624	0.05	0.15	0.05	0.67	-1.15	-5.21	-2.34	2.87
32	503	566	0.12	0.03	<0.01	0.80	-1.17	-5.37	-2.28	3.09
33	502	621	0.52	0.76	– ^a	1.05	-1.07	-5.34	-2.47	2.87
34	540	595	0.15	<0.01	– ^a	0.60	-1.21	-5.11	-2.19	2.92
35	512	663	0.93	0.21	– ^a	0.98	-1.04	-5.27	-2.50	2.77
36	520	647	0.12	0.25	<0.01	0.66	-1.04	-5.22	-2.43	2.79
37	514	597	<0.01	0.02	<0.01	0.77	-1.11	-5.26	-2.25	3.01
38	509	647	0.01	0.06	<0.01	0.97	-0.97	-5.27	-2.57	2.70
39	562	634	0.02	0.32	0.01	0.57	-1.14	-5.02	-2.30	2.73

^a Insoluble.

^b E_g^{DFT} = HOMO–LUMO.

The derivatives of 2-cinnamoyldimedone **27–31** and 2-cinnamoyl-1,3-indanedione **32–36** show intense visible light absorption with wavelength maximums (λ_{abs}) ranging from 466 to 540 nm. These broad absorption bands are induced by CT in the molecule between D and A groups ($\pi(\text{D}) \rightarrow \pi^*(\text{A})$). The absorption bands of 2-cinnamoyl-1,3-indanedione *O*-methyl ethers **37–39** are bathochromic shifted by 7–22 nm compared to their unmethylated analogues **32–34** due to the presence of a weak donor group $-\text{OCH}_3$ in the π -bridge, which enhances charge distribution between the 1,3-indanedione ring and the amino donor group in the cinnamoyl moiety. All newly obtained compounds **27–39** are fluorescent in CHCl_3 solutions and their emission spectra are in a very wide spectral range, from the green to the red light region (Fig. 9) with λ_{em} in the range of 548 nm to 647 nm.

The effect of the structure of derivatives of 2-cinnamoyldimedone and 2-cinnamoyl-1,3-indanedione on the location of λ_{abs} and λ_{em} is as follows.

1. Acceptor groups (dimedone or 1,3-indanedione) have a greater effect on the location of the absorption band. For compounds with 1,3-indanedione moiety, which is considered to be a stronger acceptor group due to its aromatic structure, a shift of λ_{abs} and λ_{em} to longer wavelength is observed. Comparing the series of both derivatives (**27/32**, **28/32**, **29/34**, **30/35**, **31/36**) it can be seen that the peak of the CT band from 466–509 nm (dimedone derivatives **27–31**) is shifted to 502–540 nm (1,3-indanedione derivatives **32–36**). λ_{em} of the emission spectrum is shifted only by 9–23 nm switching from dimedone to 1,3-indanedione derivatives.

2. In contrast, amino donor groups show a small effect on λ_{abs} and a strong effect on λ_{em} . Compounds containing NMe_2 and NPh_2 groups show the same λ_{abs} . It should be noted, that for the NPh_2 group, the undivided electron pair of the nitrogen atom is conjugated to the π -electrons of the phenyl group, which is more likely to reduce the strength of this donor group. Furthermore, change of the donor unit from NPh_2 to N(BPh)_2 results in bathochromic shift of λ_{abs} (+10 nm), which can be explained by looking at their optimized ground state geometry. Quantum chemical calculations show that compounds with N(BPh)_2 group (**30** (-32.1°), **35** (-31.2°)) show greater out-of-plane twisting of phenyl groups than compounds with NPh_2 group (**28** (-30.1°), **33** (-30.3°)), therefore it is less planar. Due to the higher twisting, nitrogen atom lone pair conjugation with biphenyl group is weaker, which results in enhanced donor character for N(BPh)_2 . Finally, the julolidyl substituent significantly shifts the CT absorption bands of chromophores **29** and **34** to longer waves with lower energy. It should be noted that D- π -A compounds with a julolidyl substituent described in the literature always show bathochromic shift of absorption spectra compared to analogous compounds with other amino groups, and this observation is explained by the donor nature of the julolidyl group, which makes the molecule more polarizable [20]. In contrast, looking at the emission spectra of compounds **27–36**, the donor groups can be ranked in the following order according to their effect on λ_{em} (bathochromic shift): $\text{NMe}_2 < \text{julolidyl} < \text{NPh}_2 < \text{N(BPh)}_2$. Due to their structural effect on λ_{em} , all synthesized compounds based on their amino donor structures can be divided into two groups – compounds owing amino donors with alkyl chains (julolidyl, NMe_2) and phenyl groups (N(BPh)_2 , NPh_2). There is essential difference in the Stokes shifts ($\Delta\lambda$) for these groups. The first group shows smaller $\Delta\lambda$ (in the range from 1466–2779 cm^{-1}

for 1,3-indandione derivatives, and 2005–4273 cm^{-1} for dimedone derivatives) than the second group (3715–7487 cm^{-1} for dimedone derivatives and 2434–4815 cm^{-1} for 1,3-indandione derivatives). The smallest $\Delta\lambda$ was obtained for the julolidyl group containing compounds **29** and **34** and can be explained by a similar dipole moment from ground and excited state for these dyes [21]. Observed relatively large $\Delta\lambda$ for compounds **28**, **30**, **33**, and **35** indicates that after excitation these molecules undergo some structural reorientation, for example, excited state intramolecular proton transfer, which is common for compounds with strong intramolecular hydrogen bond in the molecules [22].

3. The π -bridge prolongation between D and A groups (**27** \rightarrow **31** and **32** \rightarrow **36**) as expected shifts both the absorption (17 and 20 nm) and emission band to longer wavelength (76 and 81 nm) due to the longer conjugate system.

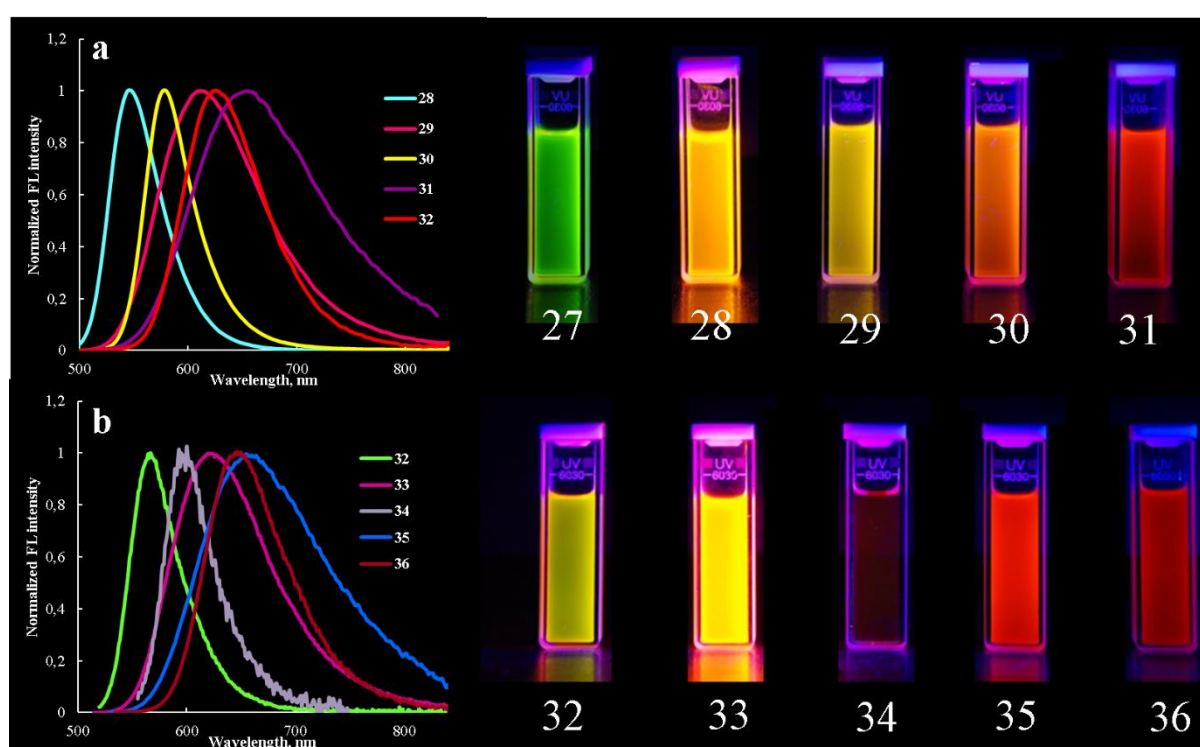


Fig. 9. (a) Emission spectra and emission under UV light of dimedone derivatives **27–31** in CHCl_3 solutions; (b) Emission spectra and emission under UV light of 1,3-indandione derivatives **32–36** in CHCl_3 solutions.

Solvatochromism studies show, that the absorption of compounds **27–39** is only lightly affected by the change in solvent polarity and that λ_{abs} changes only by 1–12 nm. This result leads to the conclusion that the ground state of the new D- π -A compounds is not affected by the change in environmental polarity. In contrast, the emission properties of the compounds are significantly influenced by the polarity of the solvent. All compounds show a strong positive solvatofluorochromism and change of λ_{em} from 24 to 126 nm, when switching from non-polar toluene to polar MeOH. The largest bathochromic shift of λ_{em} is observed for compounds with bulky and out-of-plane twisted diphenyl and bidiphenyl substituents (94–126 nm). This observation can be explained by the fact that a strong sensitivity to environmental

polarity is observed directly for compounds that have a strong charge transfer from D to A group in the excited state [23].

To determine the emission efficiency of the obtained compounds, PLQY was measured in different solvents (Table 3). By increasing the polarity of the solvent (toluene, $\text{CHCl}_3 \rightarrow \text{MeOH}$), PLQY decreases rapidly for all compounds **27–39**. In this case, it should be taken into account that in polar solvents the emission bands are significantly shifted to longer waves, that is, the polar solvent lowers the energy of the excited state of the compounds [23]. It is possible that this reduced excited state is non-fluorescent or that the non-radiative transition of the molecules to the ground state is enhanced as a result of the compound-solvent molecule interaction. From the literature on D- π -A type compounds it can be concluded that mostly such compounds show a disappearance or decrease of fluorescence efficiency in polar solvents, for example, in the case of cinnamoylpyrone derivatives [9]. In series of derivatives of 2-cinnamoyldimedone **27–31** and 2-cinnamoyl-1,3-indanedione **32–36**, the highest PLQYs were obtained in toluene. Compounds **28**, **30**, **33**, and **35** with phenyl substituents at the nitrogen atom show high PLQY (0.40–0.93), while compounds with alkyl substituents, as expected, have significantly lower yields (0.05–0.31). Also, in the non-polar CHCl_3 , PLQY is sufficiently high (0.15–0.78) except for 1,3-indanedione derivatives **32** and **34**, which show low intensity emission in this solvent (0.03, <0.01). In turn, 2-cinnamoyl-1,3-indanedione *O*-methyl ethers **37–39** show low PLQY in toluene (<0.01–0.02) and CHCl_3 (0.02–0.06), except for compound **39** with a julolidyl substituent, which shows a medium PLQY – 0.32 in CHCl_3 . Apparently, methylation of the hydroxyl group of 2-cinnamoyl-1,3-indanedione derivatives and disruption of a strong intramolecular hydrogen bond lead to a pronounced decrease in the emission efficiency.

The ground state geometry of compounds **27–39** and HOMO and LUMO orbital energies (Table 3), and location (Fig. 10) were determined with quantum chemistry program “ORCA”. For synthesized compounds **27–39**, the HOMO orbital is located on the donor and the cinnamoyl moiety, while the LUMO orbital is located in the acceptor moiety and the cinnamoyl moiety. This arrangement of orbitals causes significant CT for the given compounds. The calculated energies of HOMO and LUMO levels show that again there is a difference between compounds with different sizes of donor groups. For compounds **27**, **29**, **32**, and **34** with NMe_2 and julolidyl substituents, the HOMO and LUMO orbital energy gaps (E_g^{DFT}) are wider (2.90–3.22 eV) than for the compounds with NPh_2 and N(BPh)_2 groups (2.77–2.96 eV) and indicate, that the latter have a stronger CT in the molecule, which also leads to higher quantum efficiency. According to the obtained E_g^{DFT} the donor groups can be ranked in order of strength in the following order (a narrower E_g^{DFT} gap correspond to stronger donor group): $\text{NMe}_2 < \text{julolidyl} < \text{NPh}_2 < \text{N(BPh)}_2$, which corresponds to the sequence by λ_{em} . The prolongation of the π -bridge between D and A groups (**27** \rightarrow **31** and **32** \rightarrow **36**) causes a marked decrease in E_g^{DFT} (3.22 eV \rightarrow 2.87 eV; 3.09 eV \rightarrow 2.79 eV). The calculated HOMO orbital energies for *O*-methyl ethers **37–39** are higher and the LUMO is lower than that of the corresponding 2-cinnamoyl-1,3-indanedione derivatives **32–36**, resulting in narrower E_g^{DFT} gaps. It is possible that the decrease in the energy difference between HOMO and LUMO levels is the reason why *O*-methyl ether **39** has a medium PLQY (0.32), while the

unmethylated derivative **34** has a very low PLQY (<0.01) in CHCl_3 solutions. In contrast, no changes in ground state geometry and HOMO and LUMO orbital arrangement were observed between the 2-cinnamoyl-1,3-indanedione derivative **34** and its *O*-methyl ether **39** (Fig. 10).

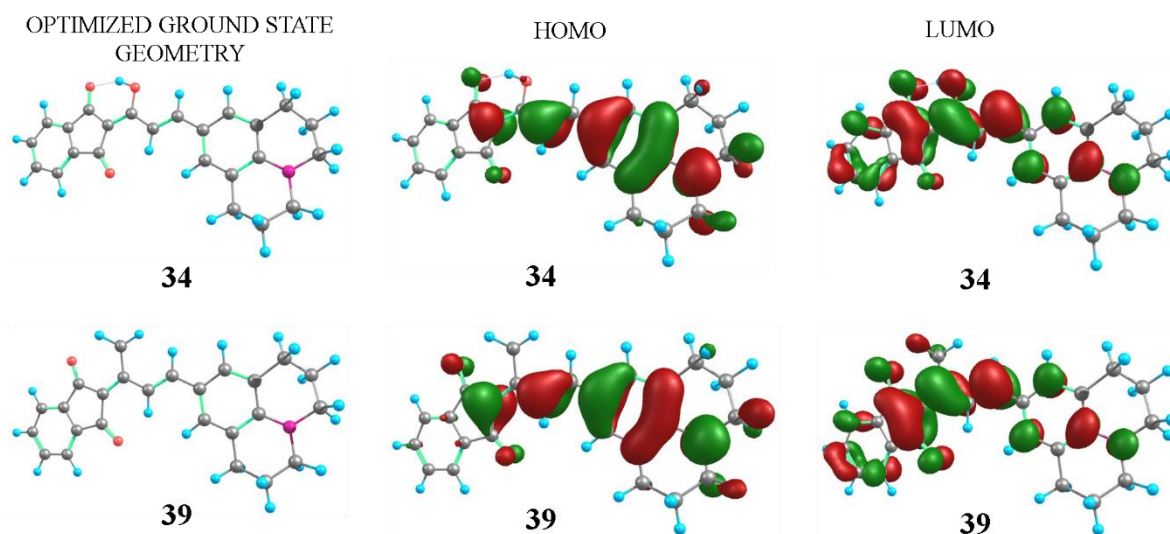


Fig. 10. Optimized ground state geometry and HOMO and LUMO orbitals of derivative of 2-cinnamoyl-1,3-indanedione **34** and its *O*-methyl ether **39**.

Further, the electrochemical properties of compounds **27–39** in MeCN solutions ($1.5 \cdot 10^{-5}$ M) were studied by cyclic voltammetry and electrochemical oxidation, and reduction potentials (E_{ox} , E_{red}) are given in Table 3 (Dr. chem. B. Turovska). All compounds in MeCN solutions show electrochemically irreversible cathodic reduction and anodic oxidation. Examining the obtained potentials, it can be concluded that E_{ox} is mainly affected by the donor groups of compounds, because the change of acceptor groups from dimedone to 1,3-indanedione (**27/32**, **28/33**, **29/34**, **30/35**, **31/36**) causes only a small change in the potential value by 0.01–0.02 V. The obtained E_{ox} values show that the donor groups according to the substituents at the nitrogen atom can again be divided into two groups – with alkyl substituents (NMe₂ and julolidyl substituent) and phenyl substituents (NPh₂ and N(BPh)₂). For compounds with alkyl substituents (**27**, **29**, **31**, **32**, **34**, **36**, **37**, **39**) E_{ox} is in the range from 0.57 V to 0.81 V, while for compounds with phenyl substituents – 0.96–1.07 V. The extension of the π -bridge between the donor and acceptor parts (**27** \rightarrow **31**; **32** \rightarrow **36**) leads to an increase of the E_{ox} value by 0.14 V. In contrast, the electrochemical reduction potential E_{red} is more dependent on the acceptor group and when switching from dimedone derivatives (**27–31**) to 1,3-indanedione derivatives (**32–39**), a decrease in potential of 0.11–0.22 V is observed.

Thermal properties were studied for derivatives of 2-cinnamoyldimedone **27–31** and 2-cinnamoyl-1,3-indanedione **32–36**. Thermograms were obtained by heating samples from 30–550 °C at a rate of 10 °C /min in an N₂ atmosphere (Dr. chem. K. Lazdoviča) and show that all 10 compounds are thermally stable up to 200 °C and their T_{5%} (T_{5%} – temperature at which the mass of the compound has decreased by 5 %) is in the range of 216–290 °C.

Thermal properties are also significantly influenced by the structure of the donor group. Compounds with alkyl substituents at the nitrogen atom show lower $T_{5\%}$ (216–238 °C) than the compounds with spatially larger NPh_2 and $N(BPh)_2$ groups (271–290 °C) in the cinnamoyl moiety. The high thermal stability of compounds **30** and **35** with $N(BPh)_2$ substituents can be explained by their high molecular weight and additional π - π interaction and location.

From the structure-property studies of derivatives of 2-cinnamoyldimedone and 2-cinnamoyl-1,3-indanedione **27–39**, it can be concluded that the properties of this type of compounds are most influenced by the structure of the donor group. The use of large out-of-plane twisted diphenyl and bidiphenylamino groups, which make the structure of the compounds (**28**, **30**, **33**, and **35**) non-planar, leads to new compounds with bathochrome shifted emission ($\lambda_{em} > 612$ nm), unusually large Stokes shifts (3715–7487 cm^{-1} for dimedone derivatives and 2434–4815 cm^{-1} for 1,3-indanedione derivatives) and high PLQY (0.16–0.93) in non-polar solvents, narrower HOMO–LUMO gaps (2.77–2.96 eV), and increased thermal stability ($T_{5\%} > 270$ °C) compared to compounds containing *N*-alkyl substituents (**27**, **29**, **32**, and **34**). Potential for use in OLEDs is shown by compound **28** with a dimedone ring as acceptor, *N,N*-diphenylamino donor group and 1-hydroxyallylidene as π -bridge. The emission of this compound in $CHCl_3$ can be characterized as follows $\lambda_{abs} = 466$ nm, $\lambda_{em} = 612$ nm (PLQY = 0.78), $\Delta\lambda = 5119$ cm^{-1} .

CONCLUSIONS

1. It is possible to obtain two different types of effectively luminescent compounds on the bases of β,β' -triketones – derivatives of 2-acyl-1,3-indanedione and 2-acyldimedone: (1) europium trivalent ion (Eu^{3+}) complexes by using β,β' -triketones as ligands; (2) D- π -A compounds as a result of condensation reactions between β,β' -triketone and donor group containing benzaldehyde derivatives.
2. The emission properties of 2-acyl-1,3-indanedione Eu^{3+} complexes in the solid-state are significantly influenced by the structure of the complexes: (1) tetrakis complexes with the general formula $[\text{Eu}(\beta,\beta'\text{-triketone})_4]^-$ show higher PLQY and emission lifetimes than analogous Eu^{3+} -Lewis base complexes ($\text{Eu}(\beta,\beta'\text{-triketone})_3(\text{PHEN})$) due to a significantly larger photon absorption area increased by the fourth β,β' -triketone ligand; (2) a study of the effect of cation size of tetrakis complexes on emission properties shows, that PLQY is 3–6 times higher and their emission lifetimes are 2 times longer in the case of a shorter N^+Et_4 cation than in the case of a longer N^+Bu_4 cation.
3. Eu^{3+} complexes with 2-acyldimedone ligands show low PLQY in solutions due to the arrangement of the excited state energy levels of their ligands against the Eu^{3+} ion resonance level. For 2-acyldimedone derivatives, the difference between the excited triplet level and the Eu^{3+} ion resonance level is too large ($>7000\text{ cm}^{-1}$) for efficient energy transfer in the complex.
4. Comparing PLQY in the solid-state and PVK films of the β -diketonate (ligands of dibenzoylmethane derivatives) Eu^{3+} complexes with the data of β,β' -triketone Eu^{3+} complexes, it is observed that for the first, PLQY in the film decreases only 2 times, while PLQY for the latter ones can decrease from 3–7 times. Such data point to dibenzoylmethane derivatives as more efficient ligands for Eu^{3+} complexes.
5. Eu^{3+} complexes with dibenzoylmethane and 4-methyldibenzoylmethane ligands show 5–7 times higher PLQY in the solid-state than the complexes containing carbazole substituted dibenzoylmethane ligands. The increase in emission efficiency is caused by the aggregation enhanced emission effect for these complexes.
6. OLEDs manufactured using an Eu^{3+} complex with 4-methyldibenzoylmethane ligands as an emitter show weak electroluminescence due to the fact that the complex does not have charge transfer properties, which indicates that the synthesized Eu^{3+} complexes do not have the properties required for OLED.
7. The spectroscopic, electrochemical and thermal properties of derivatives of 2-cinnamoyldimedone and 2-cinnamoyl-1,3-indanedione are strongly influenced by the structure of the selected donor group. The large out-of-plane twisted *N,N*-diphenylamino (NPh_2) and *N,N*-bidiphenylamino groups ($\text{N}(\text{BPh})_2$), which make the structure of the compounds non-planar, lead to bathochrome-shifted emissions ($\lambda_{\text{em}} > 612\text{ nm}$), unusually large Stokes shifts ($2434\text{--}7487\text{ cm}^{-1}$) and high PLQY (0.16–0.93) in non-polar solvents, narrower HOMO–LUMO gaps (2.77–2.96 eV), and increased thermal stability ($T_{5\%} > 270\text{ }^\circ\text{C}$) compared to planar compounds containing *N,N*-alkylamino- substituents.

8. A comparison of the properties of derivatives of 2-cinnamoyl-1,3-indanedione and their *O*-methyl ethers shows that the emission efficiency of the compounds obtained by methylation decreases rapidly in non-polar solvents, while no significant changes are observed for the other properties.
9. Extension of the π -bridge by two carbon atoms between the donor and acceptor groups in the series of derivatives of 2-cinnamoyldimedone and 2-cinnamoyl-1,3-indanedione leads to a bathochromic shift of the absorption (17–20 nm) and emission bands (76–81 nm), higher PLQY and narrower HOMO–LUMO gaps (3.22 eV; 3.09 eV \rightarrow 2.87 eV; 2.79 eV).

REFERENCES

- [1] Binnemans K. Lanthanide-based luminescent hybrid materials. *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 4283–4374.
- [2] Pluskota R, Koba M. Indandione and its derivatives - chemical compounds with high biological potential. *Mini Rev. Med. Chem.*, **2018**, *18* (15), 1321–1330.
- [3] Ahmedova A, Mantarevay V, Enchev V, Mitewa V. 2-Acetylandan-1,3-dione and its Cu²⁺ and Zn²⁺ complexes as promising sunscreen agents. *Int. J. Cosmet. Sci.*, **2002**, *24*, 103–110.
- [4] Teotonio EES, Brito HF, Cremona M, Quirino WG., Legnani C, Felinto MCFC. Novel electroluminescent devices containing Eu³⁺-(2-acyl-1,3-indandionate) complexes with TPPO ligand. *Opt. Mater.*, **2009**, *32*, 345–349.
- [5] Teotonio EES, Brito HF, Viertler H, Faustino WM, Malta OL, de Sá GF. Synthesis and luminescent properties of Eu³⁺-complexes with 2-acyl-1,3-indandionates (ACIND) and TPPO ligands: the first X-ray structure of Eu–ACIND complex. *Polyhedron*, **2006**, *25*, 3488–3494.
- [6] Ahmedova A, Marinova P, Pavlovic G, Guncheva M, Stoyanov N, Mitewa M. Structure and properties of a series of 2-cinnamoyl-1,3-indandiones and their metal complexes. *J. Iran. Chem. Soc.*, **2012**, *9*, 297–306.
- [7] Ahmedova A, Atanasov V, Marinova P, Stoyanov N, Mitewa M. Synthesis, characterization and spectroscopic properties of some 2-substituted 1,3-indandiones and their metal complexes. *Cent. Eur. J. Chem.*, **2009**, *7*, 429–438.
- [8] Ahmedova A, Pavlovic G, Zhiryakova D, Šišak D, Stoyanov N, Springborg M, Mitewa M. Experimental and theoretical study on the structure and optical properties of 2-acyl-1,3-indandiones – Conformational effects. *J. Mol. Struct.*, **2010**, *981*, 10–20.
- [9] Tykhanov DA, Serikova II, Yaremenko FG, Roshal AD. Structure and spectral properties of cinnamoyl pyrones and their vinylogs. *Cent. Eur. J. Chem.*, **2010**, *8*(2), 347–355.
- [10] Li W, Yan P, Hou G, Li H, Li G. Efficient red emission from PMMA films doped with 5,6-DTFI europium(III) complexes: synthesis, structure and photophysical properties. *Dalton. Trans.*, **2013**, *42*, 11537–11547.
- [11] Accorsi G, Listorti A, Yoosaf K, Armaroli N. 1,10-Phenanthrolines: versatile building blocks for luminescent molecules, materials and metal complexes. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 1690–1700.
- [12] Adati RD, Lima SAM, Davolos MR, Jafelicci M. A new β-diketone complex with high color purity, *J. Alloys Compd.*, **2006**, *418*, 222–225.
- [13] Mech A, Karbowski M, Görrler-Walrand C, Van Deun R. The luminescence properties of three tetrakis dibenzoylmethane europium(III) complexes with different counter ions. *J. Alloys Compd.*, **2008**, *451*, 215–219.
- [14] Steemers FJ, Verboom W, Reinhoudt DN, Van der Tal JEB, Verhoeven JW. New sensitizer-modified calix[4]arenes enabling near-UV Excitation of complexed luminescent lanthanide ions. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 9408–9414.

- [15] Latva M, Takalo H, Mikkala VM, Matachescu C, Rodriguez-Ubis JC, Kankare J. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield. *J. Lumin.*, **1997**, *75*, 149–169.
- [16] Pina J, Seixas de Melo J, Burrows HD, Monkman AP, Navaratnam S. On the triplet state of poly(*N*-vinylcarbazole). *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, *400*, 441–445.
- [17] Li L, Liu Y, Guo H, Wang Y, Cao Y, Liang A, Tan H, Qi H, Zhu M, Zhu W. Synthesis, optophysical and electrochemical properties of bipolar-transporting europium(III) complexes with carbazole and oxadiazole units. *Tetrahedron*, **2010**, *66*, 7411–7417.
- [18] Zhu Z, Song B, Yuan J, Yang C. Enabling the triplet of tetraphenylethene to sensitize the excited state of europium(III) for protein detection and time-resolved luminescence imaging. *Adv. Sci.*, **2016**, *3*, 1600146.
- [19] Xu X, Yang X, Zhao J, Zhou G, Wong W-Y. Recent advances in solution-processible dendrimers for highly efficient phosphorescent organic light-emitting diodes (PHOLEDs). *Asian J. Org. Chem.*, **2015**, *4*, 394–429.
- [20] Zhou XH, Luo J, Davies JA, Huang S, Jen AK. Push-pull tetraene chromophores derived from dialkylaminophenyl, tetrahydroquinolinyl and julolidinyl moieties: optimization of second-order optical nonlinearity by fine-tuning the strength of electron-donating groups. *J. Mater. Chem.*, **2012**, *32*, 16390–16398.
- [21] Fulopova A, Magdolen P, Sigmundova I, Zahradnik P, Rakovsky E, Cigan M. Benzotriazolium based chromophores for nonlinear optics. *J. Mol. Struct.*, **2012**, *1027*, 70–80.
- [22] Enchev V, Bakalova S, Ivanova G, Stoyanov N. Excited state intramolecular proton transfer of 2-acetylindan-1,3-dione. *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, *314*, 234–238.
- [23] Lakowicz JR. Principles of fluorescence spectroscopy, 3rd edition, Springer, US, **2006**, 954.

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my gratitude to the supervisor of the dissertation, Professor Dr. habil. chem. Valdis Kampars for support and time devoted to the creation of the Doctoral Thesis.

Many thanks also to all the staff of the Institute of Applied Chemistry for their help in creating scientific work, especially to Rūta Kampare for taking NMR spectra, Kristīne Lazdoviča for performing FT-IR, TG analyses, Lauma Laipniece for training with HPLC, Kaspars Traskovskis for consultations, ideas, and help with latest publication, and Zane Ābelniece for encouragement and support.

Thanks also to colleagues from OSI – Dr. Chem. Baiba Turovska for performing electrochemical analyses and Dr. phys. Sergejs Beļakovs for taking X-ray structure analyses. Also the biggest thanks to colleagues from CFI – Dr. phys. Aivars Vembris for training in working with luminescence spectrometer and OLED manufacturing and measurement, and Igors Mihailovs for introduction and training of theoretical quantum chemistry calculation program “ORCA”.

Thanks to “Grindex” Ltd. for the “Silver Owl Award” awarded in 2014.

Many thanks also to my husband Kristaps Māliņš for his encouragement, support and constant conversations about science. Thanks also to my family and friends.