

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КАЗАНСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



ЗИЯТДИНОВА РУЗАННА МАЖИТОВНА

АНИЗОМЕТРИЧНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЕВРОПИЯ(III) И ТЕРБИЯ(III) С
ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЕЙ

1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
доктор химических наук,
доцент Князев А.А.

Казань – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	14
1.1 Люминесцентные свойства координационных соединений лантаноидов.....	14
1.2 Ассоциация молекул и особенности ее проявления в спектрах поглощения и люминесценции	20
1.2.1 Типы агрегатов	27
1.2.2 Оптические свойства J- и H-агрегатов.....	28
1.3 Оптические и люминесцентные свойства ассоциатов комплексов Ln(III).....	35
1.4 В-дикетонатные соединения Ln(III).....	38
1.5 Люминесцентная термометрия	42
1.5.1 Производительность и характеристики сенсоров температуры	44
1.5.2 Спектроскопические схемы считывания температуры.....	46
1.5.2.1 Измерение температуры по интенсивности люминесценции	47
1.5.2.2 Измерение температуры по времени жизни люминесценции.....	47
1.5.2.3 Ратиометрический способ измерения температуры.....	48
1.6 Материалы для люминесцентных термометров	49
1.6.1 Органические соединения	50
1.6.2 Металлигандные комплексы.....	51
1.6.4 Квантовые точки.....	53
1.6.5 Люминесцентные металлические кластеры	56
1.6.6 Соединения лантаноидов.....	56
ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	67
2.1 Объекты исследования	67
2.2 Синтез комплексов Ln(III).....	68
2.2 Получение пленочных материалов на основе комплексов Ln(III).....	71
2.3 Методы исследования.....	72

ГЛАВА 3 СИНТЕЗ КОМПЛЕКСОВ ТРИС(β-ДИКЕТОНАТОВ) ЛАНТАНОИДОВ(III) С РАЗЛИЧНЫМИ ОСНОВАНИЯМИ ЛЬЮИСА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ФАЗОВОГО ПОВЕДЕНИЯ	82
3.1 Синтез координационных соединений трис(β-дикетонатов) лантаноидов(III) с различными основаниями Льюиса	82
3.2 Исследование фазового поведения синтезированных комплексов Ln(III)	85
ГЛАВА 4 РАСТВОРЫ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТРИС(β-ДИКЕТОНАТОВ) ЕВРОПИЯ(III)	93
4.1 Оптические свойства растворов комплексов Ln(III)	93
4.2 Определение растворимости комплексов Ln(III) методом статического светорассеяния.....	97
4.3 Люминесцентные свойства растворов комплексов Ln(III).....	99
4.4 Определение гидродинамического радиуса ассоциатов комплексов Ln(III) методом динамического светорассеяния	102
ГЛАВА 5 ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТРИС(β-ДИКЕТОНАТОВ) ЕВРОПИЯ(III) И ТЕРБИЯ(III)	104
5.1 Исследование оптических и люминесцентных свойств пленок на основе комплексов Eu(III) и Tb(III).....	104
5.2 Определение размеров агрегатов, образуемых в пленках	110
5.2.1 Исследование агрегатов методом атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии.....	110
5.2.2 Исследование агрегатов методом рентгеноструктурного и рентенофазового анализа	112
5.2.3 Исследование агрегатов методом инфракрасной спектроскопии.....	119
5.3 Исследование влияния температуры на люминесцентные свойства пленок на основе комплексов Eu(III) и Tb(III).....	120
5.4 Исследование влияния температуры на люминесцентные свойства пленок на основе смеси комплексов Eu(III) и Tb(III).....	130

5.5 Исследование влияние температуры на люминесцентные свойства пленок на основе жидкокристаллических комплексов Eu(III).....	135
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	138
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	140
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	141

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Люминесцентная термометрия благодаря пространственному и временному разрешению, быстрому температурному отклику, высокой чувствительности, устойчивости к электромагнитным помехам и длительному сроку службы устройств является перспективным методом для точного определения температуры поверхностей в том числе в микро- и наномасштабе. Особую привлекательность представляют материалы на основе координационных соединений Ln(III). Преимущества их применения обусловлены уникальными спектрально-люминесцентными характеристиками такими как: температурно-чувствительная люминесценция, узкие полосы излучения, высокий квантовый выход, длительное время жизни, большой стоксов сдвиг и т.д. Проблемой практического использования комплексов Ln(III) в качестве люминесцентных сенсоров температуры является их низкая фотостабильность под действием длительного УФ-облучения. Основными способами повышения фотостабильности является внедрение комплексов в различные полимерные матрицы, силикатные материалы и пленки Ленгмюра-Блоджетта. Однако, даже в твердых матрицах фотодеградация при УФ-облучении вызывает потери интенсивности 15% и более в час. Более того, большинство известных на сегодняшний день комплексов Ln(III) имеют кристаллическую структуру, что препятствует однородному их распределению в люминесцентном материале в количестве достаточном для достижения необходимой интенсивности излучения и затрудняет получение прозрачных пленок.

Актуальность работы заключается в получении новых аморфных координационных соединений Ln(III), имеющих низкие температуры плавления и способных при стекловании из расплава, образовывать фотостабильные прозрачные пленки с высокой чувствительностью люминесценции к температуре. Наличие в их структуре длинных торцевых углеводородных заместителей, затрудняющих кристаллизацию, дает возможность получать малодефектные

однородные материалы с высокой эффективностью люминесценции. Кроме того, ввиду хорошей смешиваемости друг с другом, на основе смесей соединений Eu(III) и Tb(III) появляется возможность создавать ратиометрические термосенсоры с визуализацией цвета излучения от зеленого к красному, работающие в более широком интервале температур без необходимости дополнительной калибровки.

Степень разработанности темы исследования. За последние десятилетия получено большое количество температурно-чувствительных люминесцентных материалов на основе органических соединений, квантовых точек, металлических кластеров, наночастиц допированных красителями, металл-лигандных комплексов, лантаноидосодержащих материалов и т.д. Особую привлекательность имеют соединения на основе ионов лантаноидов (Eu^{3+} , Tb^{3+} и др.), характерные узкие полосы излучения которых позволяют регистрировать температурные изменения с высокой точностью. В настоящее время в РФ активные исследования в области люминесцентных термосенсоров на основе комплексов лантаноидов ведутся в Московском государственном университете им. Ломоносова научной группой В.В. Уточниковой, в Санкт-Петербургском государственном университете группой профессора Маньшиной А.А. и в Казанском национальном исследовательском технологическом университете научной группой профессора Ю.Г. Галяметдинова. Среди зарубежных ученых стоит отметить работы профессоров Luís D. Carlos (университет Авейру, Португалия) и Y. Hasegawa (университет Хоккайдо, Япония). Как правило, используют координационные соединения Ln(III) с интенсивной люминесценцией, в которых лиганды выступают в роли антенн, эффективно поглощающих УФ излучение и передающих энергию на резонансные уровни ионов. На сегодняшний день в роли антенн хорошо себя зарекомендовали β -дикетонатные лиганды, обеспечивающие люминесценцию с высоким квантовым выходом, большие стоксовые сдвиги, времена жизни люминесценции в диапазоне от десятков до сотен микросекунд, высокую температурную чувствительность люминесценции. Однако, в виду склонности соединений Ln(III) к кристаллизации, затруднено получение на их основе оптически прозрачных пленочных материалов.

Кроме того, низкая фото- и термостабильность существующих аналогов не позволяет в полной мере многократно использовать комплексы Ln(III) в качестве рабочих элементов люминесцентных сенсоров температуры. Существующие на сегодняшний день подходы основаны на допировании соединений Ln(III) в различные полимерные матрицы. Задачей исследователей является поиск матрицы, устойчивой к УФ излучению и способной снизить фотодеградацию люминофора. Важно отметить, что возбуждение люминесценции источником УФ света в прикладных задачах нецелесообразно по причине плохой совместимости с электронными датчиками и высокой стоимости. Поэтому актуальной проблемой современной люминесцентной термометрии является разработка новых β-дикетонатных комплексов Ln(III) и термочувствительных материалов на их основе, способных эффективно поглощать свет в видимой области.

Цели и задачи. Целью диссертационной работы является установление взаимосвязи структуры и надмолекулярной организации с оптическими свойствами анизометричных комплексов Ln(III), обладающих термочувствительной люминесценцией.

Задачи научного исследования:

1. Синтез комплексов Ln(III) аморфного строения;
2. Получение растворов комплексов Ln(III) и изучение влияния концентрации и типа растворителя на оптические свойства.
3. Получение микро- и наноразмерных пленок на основе комплексов Ln(III) путем стеклования из расплава, испарения растворителя и методом напыления (spin-coating);
4. Изучение влияния процессов агломерации молекул комплексов Ln(III) в пленках на оптические и люминесцентные свойства;
5. Исследование влияния температуры на люминесцентные свойства полученных на основе комплексов Ln(III) пленочных материалов.

Научная новизна полученных результатов заключается в том, что в работе:

1. Впервые получены анизометричные комплексы Eu(III) и Tb(III) , которые за счет аморфного строения способны образовывать, путем стеклования из расплава, фотостабильные однородные пленочные материалы, обладающие высокой чувствительностью люминесценции к температуре. Установлена взаимосвязь между строением, надмолекулярной организацией и оптическими свойствами;

2. Впервые показано, что в полученных пленках, за счет образования J-агрегатов, происходит смещение максимумов спектров поглощения и возбуждения в видимую область, что в перспективе позволяет использовать для их возбуждения недорогие источники видимого света;

3. Впервые установлено, что в застеклованных пленках на основе комплексов Ln(III) , с ростом энергии активации (E_A) процесса тушения люминесценции возрастает влияние температуры на константу переноса энергии (k_{ET}) и время жизни, и, таким образом, увеличивается температурная чувствительность люминесценции;

4. Впервые показано, что для ЖК комплексов Ln(III) в интервале существования мезофазы, в отличие от немезогенных аналогов, наблюдается повышенная чувствительность люминесценции к температуре, что предположительно обусловлено изменением межмолекулярных взаимодействий в процессе нагревания в ЖК фазе;

5. Впервые предложен способ изготовления термочувствительных люминесцентных материалов на основе анизометричных комплексов Ln(III) путем стеклования из расплава. Такие материалы, благодаря аморфному строению, представляют собой оптические прозрачные плёнки без кристаллических дефектов. Предлагаемый способ получения плёнок позволяет изолировать комплекс от содержащегося в атмосфере кислорода и, тем самым, избежать процессов фотодеградации под действием УФ излучения;

б. Впервые на основе смеси комплексов Eu(III) и Tb(III) , путем стеклования из расплава, получены фотостабильные сенсоры температуры, работающие в расширенном интервале температур с чувствительностью, превышающей известные аналоги, и с возможностью визуализации цвета излучения от зеленого к красному.

Теоретическая и практическая значимость работы. Теоретическая значимость работы заключается в установлении взаимосвязи строения и надмолекулярной организации молекул с оптическими свойствами пленок на основе аморфных комплексов Ln(III) , обладающих термочувствительной люминесценцией. Практическая значимость работы состоит в возможности применения полученных пленок в качестве термочувствительных люминесцентных материалов для бесконтактного измерения температуры и ее визуализации в нано- и микромасштабе.

Методология и методы исследования. В работе были синтезированы и исследованы координационные соединения Ln(III) с различными основаниями Льюиса. Подтверждение строения проводили комплексом современных физико-химических методов исследования: элементный, рентгеноструктурный и люминесцентный анализ, ИК-спектроскопия. Фазовое поведение полученных соединений изучено методами поляризационной оптической микроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии. Оптические и люминесцентные свойства исследованы методами спектрофотометрии и спектрофлюориметрии. Растворимость комплексов определяли методом статического рассеяния света. Установление размеров агрегатов проводилось методом динамического рассеяния света, рентгенофазового анализа, сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии.

Положения, выносимые на защиту.

- Влияние строения молекул комплексов на их надмолекулярную организацию, фазовое поведение, оптические и люминесцентные свойства;

- Закономерности влияния температуры на оптические свойства комплексов Ln(III);

- Влияние продолжительного воздействия УФ облучения и температуры на стабильность полученных лабораторных прототипов люминесцентных сенсоров температуры.

Степень достоверности результатов подтверждается комплексом современных методов физико-химического исследования, которые соответствуют поставленным в работе целям и задачам, воспроизводимостью полученных различными апробированными методами результатов, и их соответствием известным теоретическим представлениям о свойствах подобных материалов. Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации наглядно представлены в таблицах и рисунках и подкреплены убедительными экспериментальными и литературными данными.

Апробация работы. Результаты научно-квалификационной работы докладывались и обсуждались на ежегодных итоговых научных сессиях КНИТУ (Казань, с 2019 по 2023 год), Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Москва, с 2020 по 2023 год), Международной конференции «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, 2023), Всероссийской научной конференции «Актуальные проблемы науки о полимерах» (Казань, 2023), XIX Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений» (Краснодар, 2022), Международной научной конференции «Современная химическая физика на стыке физики, химии и биологии» (Черноголовка, 2021), Международном научном семинаре "Нанооптика, фотоника и когерентная спектроскопия. Яльчик-2021" (Яльчик, 2021), XI Международной научно-практической конференции (Смоленск, 2020), XXIII International Youth Scientific School "Coherent Optics and Optical Spectroscopy" (Казань, 2019), VIII Всероссийской научной конференции «Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров» (Уфа, 2022), XIII Международной

научно-практической конференции молодых ученых "КоМУ 2021" (Ижевск, 2021), XXVI Всероссийской конференции и 17-ой Школе молодых ученых. «Структура и динамика молекулярных систем. Синтез, структура и динамика молекулярных систем» (Марий-Эл, 2020), V Международной научной конференции «Успехи синтеза и комплексообразования» (Москва, 2019), Всероссийской конференции «Жидкие кристаллы и «умные» наноматериалы» (IX Чистяковские чтения) (Иваново, 2023), I Всероссийской конференции с международным участием «Современные методы получения материалов, обработки поверхности и нанесения покрытий» (Материаловедение-2023) (Казань, 2023).

Личный вклад автора. В научно-квалификационной работе представлены результаты исследований, выполненных лично автором или при его непосредственном участии. Личный вклад автора заключается в том, что диссертант принимал участие в постановке цели и задач исследования, разработке стратегии и тактики исследования, непосредственном проведении экспериментальных исследований, обработке, анализе, интерпретации и обобщении полученных результатов, формулировании научных положений и выводов, подготовке публикаций.

Публикации. Основные результаты научно-квалификационной работы изложены в 12 статьях, опубликованных в российских и зарубежных изданиях, рекомендованных ВАК, в 2-х патентах на изобретение и полезную модель, а также в 19 тезисах докладов на конференциях различного уровня.

Объем и структура работы. Работа изложена на 161 страницах, содержит 12 таблиц, 85 рисунков и 179 библиографических ссылок. Диссертация состоит из списка условных сокращений, введения, 5 глав, заключения, и списка литературы.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели исследования и научная новизна.

В первой главе приведен обзор литературы, в котором рассмотрены особенности люминесценции координационных соединений Ln(III), механизмы переноса энергии и способы повышения интенсивности люминесценции.

Обсуждены общие принципы ассоциации молекул и особенности её проявления в спектрах поглощения и люминесценции. Основное внимание уделено люминесцентной термометрии и люминофорам, выступающим в качестве рабочих элементов люминесцентных сенсоров температуры.

Во второй главе описаны методики синтеза, подтверждено строение координационных соединений Ln(III). Приведены методики получения пленочных материалов, описаны методы исследования их физико-химических свойств.

Третья глава посвящена синтезу, подтверждению строения и исследованию фазового поведения аморфных комплексов Ln(III). С помощью калориметрических методов исследования определены термодинамические параметры фазовых переходов.

В четвертой главе приводится исследование влияния растворителя на оптические и люминесцентные свойства растворов синтезированных комплексов Ln(III). Методом статического светорассеяния определена растворимость комплексов Ln(III) в различных растворителях. Методом динамического рассеяния света установлен тип и размер ассоциатов, образуемых молекулами комплексов Ln(III) в растворах.

В пятой главе исследованы оптические и люминесцентные свойства полученных на основе комплексов Ln(III) пленочных материалов. Установлена взаимосвязь надмолекулярной организации с оптическими и люминесцентными свойствами. Определены размеры и вид агрегатов, образуемых в пленках. Исследовано влияние температуры на люминесцентные свойства пленок. Установлен механизм температурного тушения люминесценции ионов Eu^{3+} и Tb^{3+} .

Работа выполнена на кафедре физической и коллоидной химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (КНИТУ) Минобрнауки России, на оборудовании ЦКП КНИТУ, при поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований № 18-33-00767_мол_а и Российского научного фонда № 18-13-00112, №20-73-10091.

Автор выражает искреннюю благодарность профессору каф. ФКХ Князеву А.А., под руководством которого выполнялась работа, и заведующему кафедры ФКХ профессору Галяметдинову Ю.Г. за ценные советы при выполнении данных исследований и помощь в обсуждении полученных результатов. Автор выражает благодарность всем сотрудникам кафедры физической и коллоидной химии, сотрудникам лаборатории спектроскопии, микроскопии и термического анализа ФГБОУ ВО «КНИТУ», в.н.с., д.х.н «Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» Губайдуллину А.Т., к.х.н., доц. каф. ФКХ Крупину А.С., с.н.с., к.ф.-м.н. группы нанооптики КФТИ им. Е.К. Завойского – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» Лапаеву Д.В., оказавших практическую помощь в ходе выполнения данной работы.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Люминесцентные свойства координационных соединений лантаноидов

Люминесценция представляет собой неравновесное излучение, избыточное при данной температуре над тепловым излучением тела и имеющее длительность, больше периода световых колебаний [1]. Люминесценция сыграла важную роль в открытии редкоземельных элементов и в их раннем использовании, особенно в качестве неорганических люминофоров. Первое сообщение о металлцентрированной люминесценции координационных соединений было опубликовано в 1942 г. Вейсманом [2]. Используя солнце как источник света, Вейсман заметил, что поглощение излучения с длинами волн в диапазоне от 320 до 440 нм органической частью некоторых комплексов Eu(III) приводит к характерной линейчатой люминесценции от f-f-переходов трехвалентного европия. Изучая несколько анионных хелатирующих агентов, таких как β -дикетонаты, бензоаты, салицилаты или пикраты, он заметил, что эффективность возбуждения сильно зависит от природы соединений, а также от температуры и растворителя, и предположил, что в некоторых случаях квантовый выход, равный единице, был получен при низкой температуре. В зависимости от типа энергии, используемой для возбуждения электронных переходов, люминесценция классифицируется на: био-, фото-, лю-, электро-, термо-, ионо-, кристалло-, химико-, пьезо-, механо-, трибо-, катодо-, соно-, фракто- и др. [3]. Например, термолюминесценция возникает при нагревании образца; фотолюминесценция возникает, когда образец облучают фотонами; электролюминесценция возникает при возбуждении образца электрическим разрядом или в электрическом поле; хемилюминесценция (биолюминесценция) возникает за счет энергии, выделяемой в результате химической (биологической) реакции. В зависимости от механизма излучения, люминесценцию можно разделить на два процесса: флуоресценция, определяемая как быстрое испускание света без изменения мультиплетности, в то время как фосфоресценция обусловлена формально запрещенным по спину переходом.

Соединения лантаноидов могут проявлять, как флуоресценцию, так и фосфоресценцию или оба типа люминесценции.

Способность соединений лантаноидов к люминесценции, связана с их электронным строением. Общеизвестно, что соединения лантаноидов представляют собой семейство, состоящее из 15 химических элементов III группы 6-го периода периодической таблицы – металлов, с атомными номерами 57-71 (от лантана до лютеция), которые характеризуются последовательным заполнением 4f-орбиталей [4]. Наличие f-уровней в ионах лантаноидов приводит к тому, что становится возможной люминесценция в видимой или ближней ИК области. Учитывая, что комплексы с участием трехвалентных ионов лантаноидов используются гораздо чаще, чем двухвалентные, их оптические свойства будут приведены более подробно в таблице 1.

Таблица 1 – Электронные конфигурации лантаноидов

Элемент		Электронная конфигурация
57La	Лантан	[Xe] 5d ¹ 6s ²
58Ce	Церий	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²
59Pr	Празеодим	[Xe] 4f ³ 6s ²
60Nd	Неодим	[Xe] 4f ⁴ 6s ²
61Pm	Прометий	[Xe] 4f ⁵ 6s ²
62Sm	Самарий	[Xe] 4f ⁶ 6s ²
63Eu	Европий	[Xe] 4f ⁷ 6s ²
64Gd	Гадолиний	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²
65Tb	Тербий	[Xe] 4f ⁹ 6s ²
66Dy	Диспрозий	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²
67Ho	Гольмий	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²
68Er	Эрбий	[Xe] 4f ¹² 6s ²
69Tm	Тулий	[Xe] 4f ¹³ 6s ²
70Yb	Иттербий	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²
71Lu	Лютеций	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²

Благодаря экранированию 4-f орбиталей от внешнего воздействия замкнутыми 5p⁶ и 6s² орбиталями спектральные свойства ионов Ln(III) минимально нарушаются внешним полем, создаваемым лигандами или молекулами противоионов. Это приводит к узким полосам излучения f → f переходов в различном спектральном диапазоне по сравнению с широкими полосами поглощения, наблюдаемыми для полупроводников, переходных металлов и органических молекул [4]. Разнообразие цветов можно получить, используя разные Ln(III). Eu³⁺, Tb³⁺, Sm³⁺ и Tm³⁺ излучают в красной, зеленой, оранжевой и синей областях видимого света соответственно. Другие лантаноиды (Yb³⁺, Nd³⁺, Er³⁺, Pr³⁺, Sm³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺ и Tm³⁺) проявляют люминесценцию в ближней инфракрасной области. Ионы Lu³⁺, La³⁺ не имеют f-f перехода и, следовательно, не дают свечения ни в ИК, ни в видимой области спектра. Ионы Ce³⁺ и Gd³⁺ люминесцируют в ближнем УФ диапазоне.

Основные спектры люминесценции соединений лантаноидов представлены на рисунке 1 и 2, соответственно.

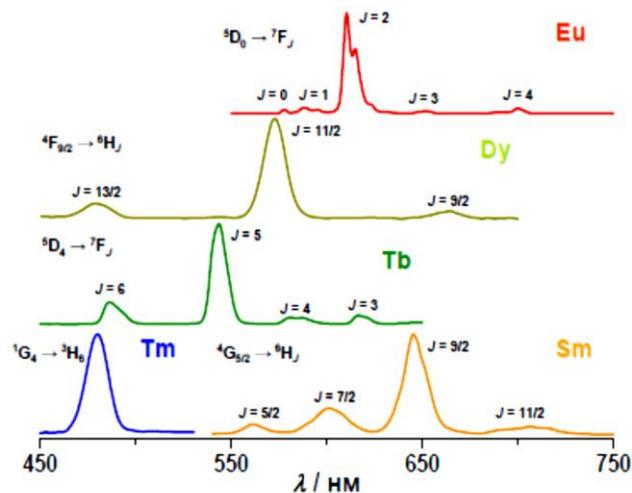


Рисунок 1 – Спектры люминесценции комплексов лантаноидов, излучающих в видимой области спектра

Излучения 4f–4f комплексов Tb(III), Eu(III) и Sm(III) играют важную роль в разработке монохроматических зеленых, красных и оранжевых люминесцентных

материалов для дисплеев, осветительных приборов и чувствительных устройств. 4f-4f люминесценция комплексов Nd(III), Er(III) и Yb(III) в ближнем ИК диапазоне с длительным временем жизни излучения полезна в устройствах биовизуализации [4].

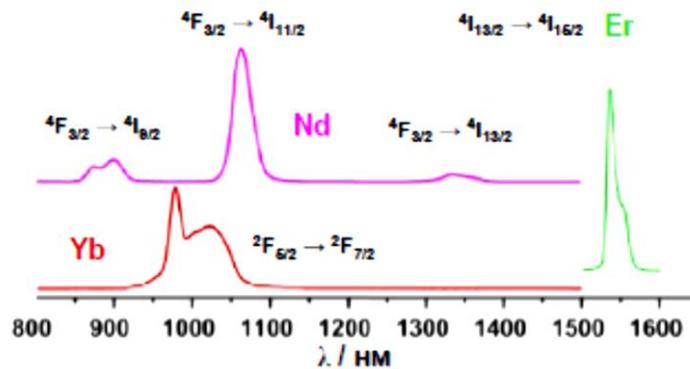


Рисунок 2 – Спектры люминесценции комплексов Yb(III), Er(III), Nd(III), излучающих в ИК - области спектра

Поскольку f-f-переходы запрещены по Лапорту, поглощение и, следовательно, интенсивность люминесценции лантаноидов невелики. Для преодоления проблемы низкой интенсивности люминесценции, было предложено использование высокопоглощающего органического хромофора – лиганда для координации с ионом лантаноида [5]. Более подробно процесс фотосенсибилизации объясняется с помощью простой принципиальной схемы, так называемой диаграммой Яблонского (рисунок 3), которая включает такие процессы, как: (1) поглощение энергии органическим лигандом, (4) интеркомбинационная конверсия, (7) сенсбилизация иона лантаноида и (10) люминесценция лантаноида (выделено черным цветом), а также те процессы, которые приводят к тушению люминесценции лантаноидов, отмеченной серым цветом, т.е. (2) флуоресценция лиганда, (3) безызлучательная релаксация синглетного возбужденного состояния лиганда, (5) фосфоресценция лиганда в

триплетном возбужденном состоянии, (6) безызлучательная релаксация лиганда, (8) безызлучательная релаксация возбужденного состояния лантаноида (9).

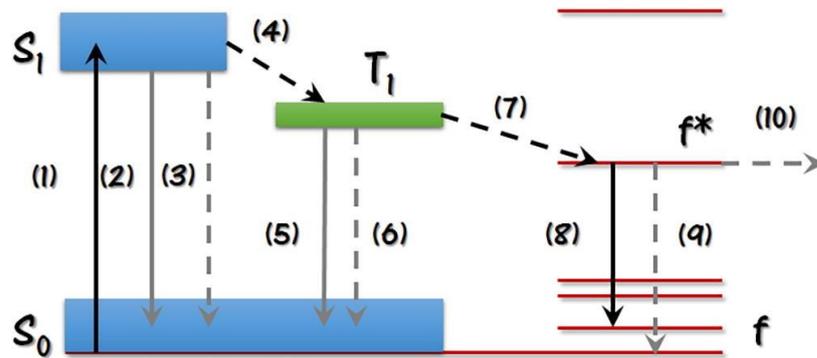


Рисунок 3 – Диаграмма Яблонского для координационных соединений лантаноидов

Таким образом, после эффективного поглощения света лигандом, энергия передается иону лантаноида с последующей дезактивацией возбужденного металла, что приводит к более эффективному непрямоу возбуждению иона лантаноида и, как следствие, увеличению интенсивности люминесценции. Этот эффект получил название «антенный эффект». Открытие этого эффекта привело к получению множества комплексов лантаноидов, интенсивность люминесценции которых на порядки превышала интенсивность люминесценции не координированных соединений лантаноидов.

В общем случае, эффективный перенос энергии для координационных соединений лантаноидов происходит только в том случае, если резонансный уровень иона лантаноида ниже энергии триплетного уровня органического лиганда. Согласно эмпирическому правилу Латвы для эффективного переноса энергии в комплексах Eu(III) зазор между триплетным уровнем лиганда T^1 и резонансным уровнем 5D_0 иона Eu(III) должен составлять $2500-3500\text{ см}^{-1}$, а для иона Tb(III) $2500-4000\text{ см}^{-1}$ [4, 6]. Однако небольшой энергетический зазор между триплетным уровнем лиганда T^1 и резонансным уровнем иона Ln(III) способствует обратному переносу энергии с излучательного уровня $4f-4f'$ (донора) в триплетное

состояние T^1 (акцептора). Положение триплетного уровня лиганда зависит от температуры [7]; высокие давления оказывают значительное влияние на синглетные и триплетные уровни лигандов [8]. Присутствие молекулярного кислорода в растворе может привести к тушению триплетного состояния, что является нежелательным процессом переноса энергии от триплетного уровня лиганда к иону лантаноида [9]. Причина тушения люминесценции также может заключаться в безызлучательной дезактивации связей ОН, СН, NH, расположенных во внутренней координационной сфере комплексов лантаноидов; через специфичный для Eu^{3+} (из-за легкости восстановления до двухвалентного состояния) механизм LMCT; в концентрированных растворах. Безызлучательная дезактивация осуществляется через высокие колебательные уровни молекул в окружении центрального иона лантаноида. Самой высокой энергией обладают ОН-колебания, поэтому тушение за их счет наиболее значительно. Это доказано на примере комплексов европия при замене молекул H_2O на D_2O . Такая замена приводит к возрастанию квантового выхода и времени жизни возбужденного состояния τ . Так, для Eu^{3+} $\tau \text{H}_2\text{O} = 110$ мс, а $\tau \text{D}_2\text{O} = 4000$ мс. Колебательное тушение более всего эффективно для европия, поскольку относительно других лантаноидов его возбужденный уровень ближе всего к энергии колебания ОН-связи. Тушение также происходит на NH- и на СН-связях. Поэтому желательно, чтобы лиганд содержал их в минимальном количестве.

Для описания процессов безызлучательного переноса энергии между триплетным уровнем лиганда и $4f-4f$ иона лантаноида ($4f-4f$) обычно используют два механизма: диполь-дипольный механизм (по Ферстеру) [10] и обменно-резонансный механизм (по Декстеру) [11]. Ферстеровский механизм заключается в передаче энергии от донора к акцептору, находящихся на расстояниях друг от друга порядка (10-100 Å), в результате диполь-дипольного взаимодействия (рисунок 4).

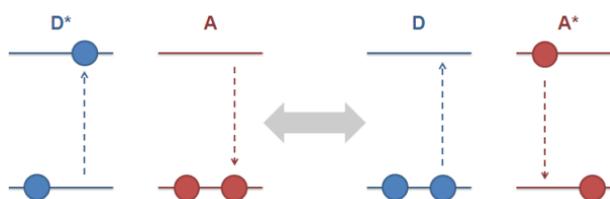


Рисунок 4 – Схематическое изображение диполь-дипольного механизма переноса энергии (по Ферстеру)

В свою очередь, Декстеровский механизм передачи энергии обусловлен межмолекулярным электронным перекрыванием орбиталей молекул донора и акцептора, реализуемый только на коротких расстояниях (рисунок 5).

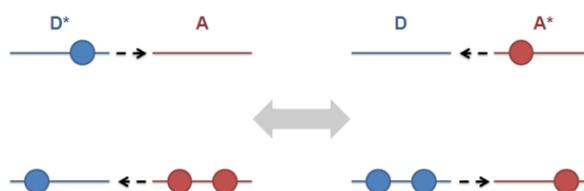


Рисунок 5 – Схематическое представление обменного взаимодействия

Поскольку такой механизм переноса энергии предполагает перекрывание орбиталей металла и лиганда, то для соединений лантаноидов он в большинстве случаев не реализуется, что обусловлено экранированием 4-f орбиталей от окружающей среды заполненными 5p⁶- и 6s² - оболочками.

1.2 Ассоциация молекул и особенности ее проявления в спектрах поглощения и люминесценции

В последние десятилетия исследования ассоциации молекул пользуются огромной популярностью у исследователей всего мира как с точки зрения научного интереса к природе возбужденных электронных состояний и их роли в химико-биологических процессах и фотохимических реакциях, так и с точки зрения их практического использования в лазерной технике, в кинофототехнике и в других

областях [12, 13]. Общеизвестно, что ассоциация – это образование молекулами более крупных кластеров, так называемых, надмолекулярных ансамблей в концентрированных растворах и конденсированном состоянии.

Первый набор научных экспериментов о молекулярных агрегатах появился в середине 1930-х гг., работы которых принадлежали Джелли [14] и Шейбе [15]. Из своих независимых экспериментов они обнаружили, что при увеличении концентрации красителя 1,1'-диэтил-2,2'-цианин хлорида в растворе наблюдается новая узкая полоса поглощения. Причем Шейбе с сотрудниками установил, что ассоциация молекул комплекса цианиновых красителей наиболее выражена в водных растворах. Вязкость таких концентрированных растворов сильно увеличивается; эти явления полностью обратимы при разбавлении или нагревании раствора. С тех пор огромные усилия исследователей были направлены на более глубокое понимание уникальных электронных и спектроскопических свойств органических красителей, которые в диапазонах концентраций порядка от 10^{-6} до 10^{-4} М демонстрировали отклонение от закона Ламберта-Бера [13].

Широкое использование исследователями органических красителей связано с их фотофизическими свойствами – способностью поглощать свет и преобразовывать световую энергию в излучение на других длинах волн. Эти свойства зависят от многих факторов, в том числе от межмолекулярного взаимодействия, которые приводят либо к тушению люминесценции, либо к заметному перераспределению излучаемой энергии. Ассоциация молекул красителя может наблюдаться в различных растворителях, и ее характер (степень ассоциации, строение агрегатов) существенно зависит от природы растворителя [12]. Поэтому в большинстве исследований ассоциации молекул сложных органических соединений авторы наблюдали протекание агрегации в различных растворителях, рассчитывали константы равновесия мономер-димер и теплоту ассоциации (энергия связи молекул), выделяли спектр ассоциированных частиц и определяли степень (доля ассоциированных молекул) и порядок (количество молекул в ассоциированных частицах) ассоциации. Молекулы красителей очень

эффективно связываются в воде и в смесях полярных и неполярных растворителей. В полярных растворителях, где молекулы красителей сильно сольватированы, их агрегация происходит при высоких концентрациях. В неполярных растворителях молекулы ассоциированы даже при низких концентрациях, но красители в таких растворителях обычно не растворяются. Понижение температуры раствора, как правило, усиливает ассоциацию [12].

Методы, которые используются для исследования ассоциации сложных органических молекул, чрезвычайно разнообразны: основанные на изучении диффузии, проводимости, светорассеяния, полярографии, электронного парамагнитного резонанса. Наиболее распространены и дают более точные результаты спектроскопические методы (спектрофотометрический и люминесцентный анализ), которые являются весьма чувствительными к процессам ассоциации.

На рисунке 6 представлены спектры поглощения растворов родамина при различных концентрациях в смеси этанол – четыреххлористый углерод. Изменения в спектрах с увеличением концентрации красителя свидетельствуют об образовании ассоциированных частиц родамина.

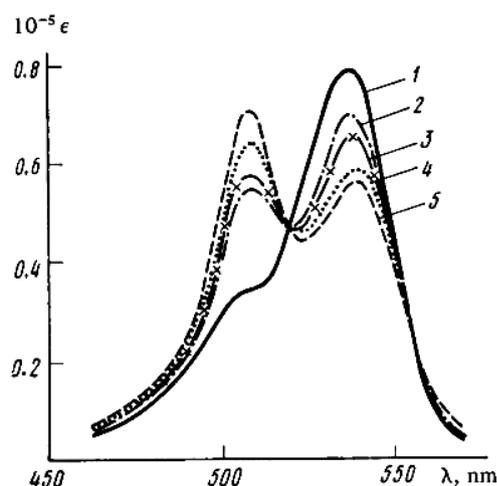


Рисунок 6 – Спектры поглощения растворов родамина 6G в смеси этанола и четыреххлористого углерода в зависимости от концентрации:

1) $1,0 \times 10^{-4}$ М; 2) $6,4 \times 10^{-4}$ М; 3) $1,0 \times 10^{-3}$ М; 4) $2,5 \times 10^{-3}$ М; 5) 4×10^{-3} М

Выделяются три вида наиболее характерных изменений в спектрах поглощения красителей, происходящих при ассоциации их молекул: 1) образование узкой полосы (цианиновые красители); 2) снижение поглощения (тиазиновые красители); 3) расщепление полосы поглощения на две и более составляющие (ксантеновые красители, акридиновые соединения, и т. д.).

В свою очередь, если рассматривать люминесцентные свойства, то ассоциация молекул красителей, как правило, приводит к тушению люминесценции. Однако при определенных условиях ассоциированные молекулы флуоресцируют. Таким образом, изучение люминесцентных ассоциированных частиц представляет как научный, так и спектроскопический интерес.

Например, Левшин в своем исследовании влияния концентрации на электронные спектры заметил, что увеличение концентрации флуоресцеина и родулина оранжевого в спирте приводит к заметным изменениям в их спектрах люминесценции [12]. Он также показал, что акридиновый оранжевый образует люминесцентные ассоциированные частицы. Причем в спектрах люминесценции акридинового оранжевого наблюдалось постепенное ослабление зеленой полосы излучения ($\lambda_{\max} = 534$ нм) за счет люминесценции мономеров и одновременное увеличение интенсивности полосы излучения ассоциированных частиц ($\lambda_{\max} = 575$ нм). В отличие от спектров водных растворов акридинового оранжевого, образование новой полосы в спектре люминесценции происходит чрезвычайно медленно, хотя изменения спектров поглощения начинает проявляться в обоих случаях примерно при одинаковых концентрациях. В свою очередь, при увеличении концентрации акридинового оранжевого выше 10^{-3} М в этаноле в спектре люминесценции появляются полосы при 600 и 629 нм, интенсивность которых заметно увеличивается. Они были приписаны люминесценции ассоциатов акридинового оранжевого.

Изучение флуоресценции ассоциированных форм акрифлавинов и родамина 3В в различных растворителях показало, что при образовании димеров, тримеров и более сложных агрегатов максимум их люминесценции смещается в красную

область [12]. Анализ спектроскопических данных показал, что спектры люминесценции ассоциированных частиц шире, а степень поляризации их люминесценции меньше, чем у мономеров. В качестве примера представлен спектр люминесценции ассоциированных частиц родамина 6G в этаноле при -180°C (рисунок 7). Он состоит из двух максимумов люминесценции: основного максимума при $\lambda_{\text{max}} = 620$ нм и второго максимума при $\lambda_{\text{max}} = 670$ нм, что может представлять собой проявление колебательной структуры. В спектрах смесей полярных и неполярных растворителей при комнатной температуре максимум люминесценции на длине волны $\lambda_{\text{max}} = 620$ нм авторы работы связывают с фосфоресценцией ассоциированных молекул родаминового красителя.

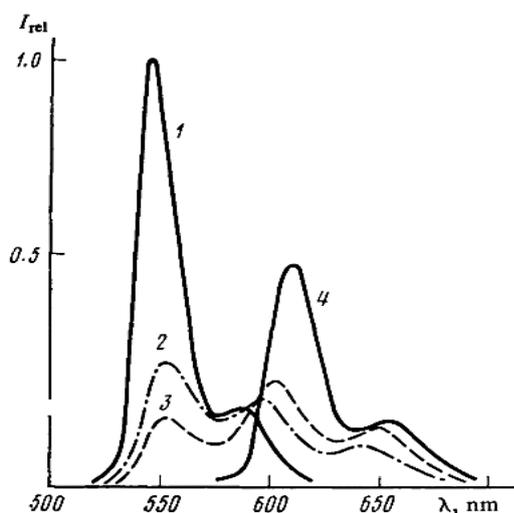


Рисунок 7 – Спектры люминесценции раствора родамина 6G в этаноле в зависимости от концентрации: 1) $1,0 \times 10^{-5}$ М; 2) 5×10^{-3} М; 3) $1,0 \times 10^{-2}$ М; 4) $5,0 \times 10^{-2}$ М

Существенным признаком образования ассоциатов является эффект концентрационного тушения люминесценции, который заключается в том, что, начиная с пороговой концентрации раствора красителя, квантовый выход люминесценции уменьшается. Уменьшение квантового выхода люминесценции с ростом концентрации может быть вызвано ассоциацией молекул люминофора с образованием нелюминесцирующих агрегатов, так называемая теория

молекулярной ассоциации, а также переносом энергии от возбужденных молекул к невозбужденным – теория миграции энергии.

Концентрационное тушение, как правило, вызвано столкновением возбужденных атомов с невозбужденными окружающими частицами. В результате этого столкновения энергия возбуждения переходит в кинетическую энергию или в энергию возбуждения рядом расположенных частиц. При этом эффективность тушения зависит от частоты сталкивания с возбужденными атомами. Концентрационное тушение наблюдается при больших концентрациях, когда длина свободного пробега частиц мала, а частота столкновений велика. Данный эффект обычно сопровождается уменьшением времени жизни возбужденного состояния и деполяризацией люминесценции, обусловленной переносом энергии между молекулами [12].

Исследование концентрационных эффектов в спиртовых растворах родаминовых красителей привело к следующим выводам. В области малых концентраций, где ассоциация практически не наблюдалась, спектр поглощения оставался неизменным. В свою очередь, увеличение концентрации красителя привело к снижению интенсивности полосы поглощения мономера и увеличению интенсивности димера. Причем все спектры поглощения пересекались в изобестической точке, которая свидетельствовала о том, что данные растворы представляли собой смесь мономеров и димеров. Ассоциация вызывает уменьшение квантового выхода люминесценции, при этом форма спектра люминесценции остается неизменной.

Вторая теория миграции энергии обусловлена концентрационным тушением в относительно разбавленных растворах люминофоров. В данном случае концентрационное тушением возникает при перекрывании спектров поглощения и люминесценции. При перекрывании данных спектров возникает резонансное взаимодействие, которое приводит к безызлучательному переносу энергии от возбужденной молекулы к невозбужденной. И чем больше область перекрывания, тем меньше величина пороговой концентрации, при которой происходит

концентрационное тушение. Кроме этого, имеет место перенос энергии от возбужденных молекул на нелюминесцирующие ассоциаты молекул люминофора. Таким образом, обе теории вносят различный вклад в суммарное концентрационное тушение люминесценции. Например, концентрационное тушение родамина 6G в смеси обусловлено преимущественно образованием нелюминесцирующих димеров, в то время как у флуоресцеина тушение определяется переносом энергии возбуждения на нелюминесцирующие агрегаты.

На рисунке 8 представлено концентрационное изменение квантового выхода люминесценции (кривая 1) и относительной среднечисловой молекулярной массы родамина 6G (кривая 2) в этаноле.

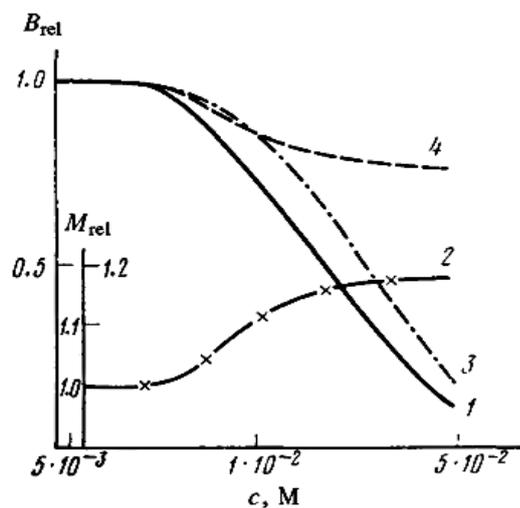


Рисунок 8 – Зависимость квантового выхода люминесценции (кривая 1) и среднечисловой молекулярной массы (кривая 2) родамина 6G в этаноле от концентрации; 3) миграционное тушение; 4) тушение в результате поглощения ассоциатов

Результаты показали, что с ростом концентрации среднечисловая молекулярная масса увеличивается, а квантовый выход люминесценции уменьшается, что подтверждается образованием ассоциатов молекул красителя.

1.2.1 Типы агрегатов

На сегодняшний день за счёт широкого спектра слабых межмолекулярных взаимодействий в растворах известны как J-, так и H-агрегаты. На основе принципа самосборки из природных и синтетических хромофоров были получены разнообразные супрамолекулярные системы, демонстрирующие свойства H- и J-агрегатов, такие как соединения лантаноидов [16], порфирины [17, 18], хлорины [19, 20], периленбисимиды [21, 22], мероцианины [23]. Производные нафталина [24] и флуорена [25] также могут образовывать J-агрегаты в определенных условиях. Например, с помощью тетраимидов гидроазагептацена [26] и красителей BODIPY [27] можно добиться получения J-агрегатов, поглощающих и излучающих в области ближнего ИК-диапазона. Эти агрегаты могут образовывать высокоупорядоченные трубчатые структуры. Благодаря их сильной поглощательной способности, они могут визуализировать зеленые сернистые бактерии [28], а их подвижность заряда привлекательна для оптоэлектронных приложений [29]. Таким образом, достижения в данной области открывают новую перспективную технологию, позволяющую расположить наноразмерные структурные единицы в заданной конфигурации [30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39]

Вскоре после открытия молекулярных агрегатов [14, 15, 40], Шейбе и Кандлером [41] была разработана концепция электронных возбуждений. В экспериментах по линейному дихроизму потока они показали, что направление их диполя поглощения параллельно оси J-агрегата. Исходя из этого результата, Ферстер [42] пришел к выводу, что мономеры в J-агрегате расположены параллельно (или слегка наклонены) направлению агрегата, а в H-агрегате перпендикулярно. В те первые дни Фрэнк и Теллер [43] заметили сходство их возбужденных состояний с экситонами, которые были предложены Яковом Френкелем для молекулярных кристаллов. Позже, основываясь на молекулярной экситонной теории Давыдова [44], Майкл Каша [45] разработал модель экситонно

связанных димеров, которая может описывать основные свойства молекулярных агрегатов. Однако существуют отклонения от идеальных агрегатов, возникающие из-за внутримолекулярных колебаний, либо из-за низколежащих состояний переноса заряда [46].

J-агрегаты известны как упорядоченные кластеры молекулярных красителей, которые обладают свойствами, совершенно отличными от свойств составляющих органических молекул [47]. Первоначально, фотоэмульсии были способны поглощать свет только в синей области спектра и могли использоваться только для черно-белой фотографии. Благодаря добавлению некоторых молекулярных красителей, удалось расширить диапазон поглощаемых частот, и таким образом появилась цветная фотография. В том числе, J-агрегаты цианиновых красителей играли важную роль, поскольку использовались в качестве оптических сенситизаторов в фотопленках с использованием галогенида серебра, особенно в красной области ближнего ИК-диапазона [48]. Огромное количество J-агрегирующих красителей, синтезированных в период быстрого прогресса в цветных фотопленках [49], стимулировало исследования и разработки в различных областях науки и техники. Новые области практического применения включали производство наиболее эффективных поглотителей света в оптоэлектронных устройствах и нелинейной оптике. Далее будут рассмотрены общие спектроскопические свойства J- и H-агрегатов на основе цианиновых красителей.

1.2.2 Оптические свойства J- и H-агрегатов

Основными характерными особенностями J-агрегатов (J, по имени Джелли, одного из их изобретателей) являются сильное смещение их спектров поглощения и излучения в сторону более низких энергий (более длинных волн) по сравнению со спектрами мономеров (рисунок 9). Обычно это происходит через дисперсионные взаимодействия между сильно поляризуемыми группами атомов вместе с электростатическими взаимодействиями. В этом случае дипольные

моменты переходов отдельных молекул выровнены (почти) параллельно линии, соединяющей их центры посредством расположения «голова к хвосту» или «сдвинутых пластин». Такое молекулярное расположение, демонстрирующее высокую оптическую анизотропию [50], подтверждается данными о сильно поляризованной флуоресценции [51] в растворах или в ориентированных полимерных пленках [52], которые можно наблюдать в поляризационном оптическом микроскопе [53]. В этой конфигурации J-агрегат демонстрирует свойства молекулярного ансамбля с повышенным значением дипольного момента [54]. Характерным для J-агрегатов также является сильно увеличенный молярный коэффициент поглощения ε (выраженный в $M^{-1} \times cm^{-1}$) по сравнению с изолированными мономерами, так что у длинноцепочечных цианиновых красителей она может достигать нескольких миллионов [55]. Схематично спектральные изменения при образовании J- и H-агрегатов представлены на рисунке 9.

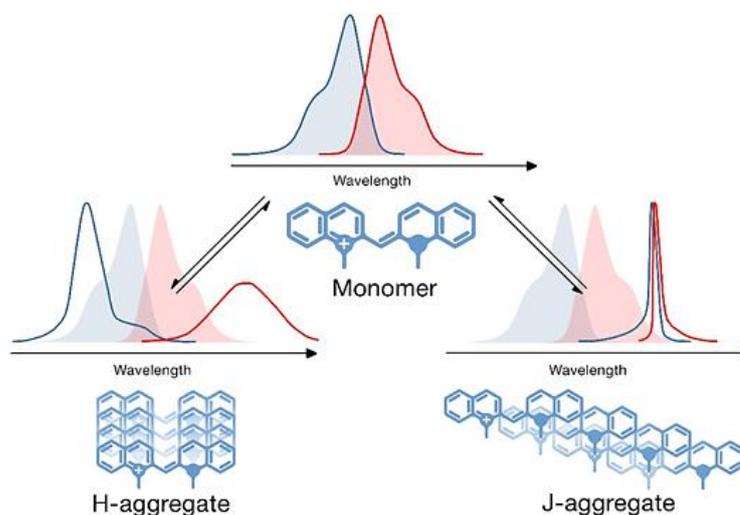


Рисунок 9 – Схематическое представление изменений в спектрах поглощения (синий) и флуоресценции (красный) при образовании H- и J-агрегатов из мономеров цианиновых красителей

Флуоресцентные свойства J-агрегатов цианиновых красителей также уникальны. Их спектры флуоресценции совпадают со спектрами поглощения и

имеют одинаково узкую ширину, демонстрируя почти резонансное поведение. Они проявляют очень малые ($\approx 200 \text{ см}^{-1}$) Стоксовы сдвиги и нечувствительность к окружающей среде [54]. Время жизни их флуоресценции намного короче, чем у мономеров, и наблюдается в пикосекундном масштабе времени [56]. Последний эффект часто называют «сверхизлучением» [57]. Квантовый выход излучения J-агрегатов варьируется в широких пределах. В некоторых случаях оно намного выше, чем у составляющих мономеров.

Напротив, в некоторых условиях красители могут образовывать совершенно разные H-агрегаты (H обозначает гипсохромные), которые образуются путем параллельной сэндвич-ассоциации со скрещенными диполями [45]. Эти два случая легко распознать по спектрам поглощения. По сравнению с мономерами, в H-агрегатах они смещены гипсохромно (в сторону более коротких длин волн), но соответствующие спектры флуоресценции (с низкими значениями интенсивностей люминесценции) смещены в сторону более длинных волн [28]. Когда спектр H-агрегата сдвигается в сторону больших энергий, все более низкие экситонные состояния остаются оптически неактивными. Это обеспечивает длительное нахождение молекулы в возбужденном состоянии, и, как следствие, большое время жизни экситона.

Другой особенностью цианиновых красителей является способность в пределах одного класса органических соединений, обладающих сходными основными свойствами, получать хромофоры, покрывающие широкий диапазон спектра. Цвет этих красителей в основном определяется длиной их полиметиновой цепи, так что ее увеличение на одну виниленовую группу сдвигает спектры в сторону более длинных волн на $\approx 100 \text{ нм}$ [58, 59]. Спектральный эффект для виниленовой группы, традиционно называется «виниленовым сдвигом». Таким образом, красители с одинаковыми концевыми группами, поглощающие синий свет, могут стать поглотителями света ближнего ИК-диапазона [60] (рисунок 10).

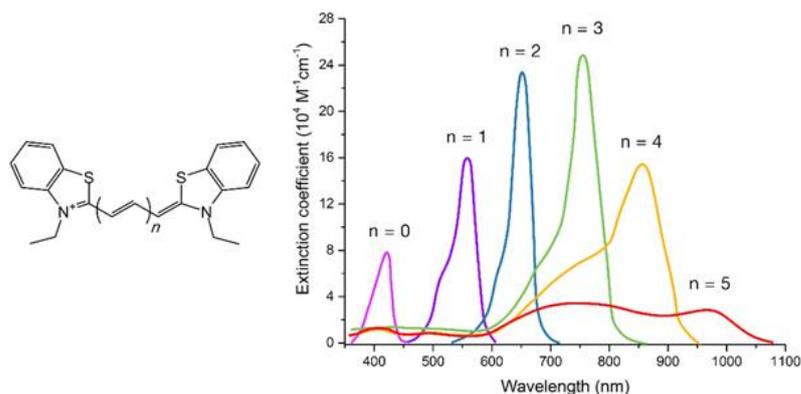


Рисунок 10 – Влияние длины цепи (n) на спектры поглощения мономеров тиацианина в метиленхлориде ($c = 1 \times 10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1}$). Удлинение хромофора приводит к регулярному батохромному сдвигу максимумов полос

Для увеличения L -параметра (где L -эффективная длина) были применены различные химические методы, которые позволяют сместить поглощение красителей в область ближнего ИК-диапазона, такие как бензоаннелирование гетероциклов [61], использование углеводов [62] и их гетероаналогов (2-азаазулен или псевдоазулен) [63] и введением π -донорных заместителей [64]. Такой спектральный отклик на химическую модификацию концевых групп обеспечивает возможность образования красителя ближнего ИК-диапазона, который мог бы поглощать свет при ~ 1000 нм, с использованием короткой полиметиновой цепи (рисунок 11).

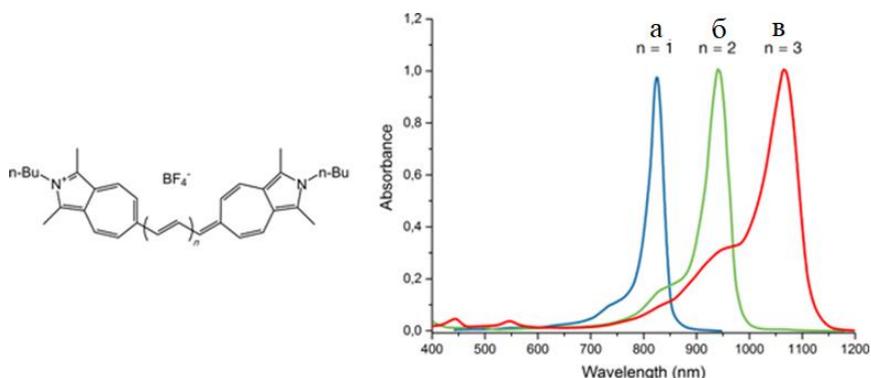


Рисунок 11 – Спектры поглощения красителей, производных 2-азаазулена, в растворе метиленхлорида: при $n = 1$ $\lambda_{\max} = 822$ нм (а); при $n = 2$ $\lambda_{\max} = 937$ нм(б); при $n = 3$; $\lambda_{\max} = 1065$ нм (в)

Также было обнаружено, что циклизация хромофора с помощью полиметиленовых мостиков является перспективным методом повышения стабильности цианиновых красителей (рисунок 12). Введение одного или двух или даже трех триметиленовых мостиков в полиметиновую цепь предотвращает конформационные преобразования молекулы красителя, что приводит к увеличению квантового выхода флуоресценции и заметному батохромному сдвигу спектров [65]. Таким образом, процесс образования J-агрегатов в растворах, зависит от структуры красителя, его концентрации и pH [66].

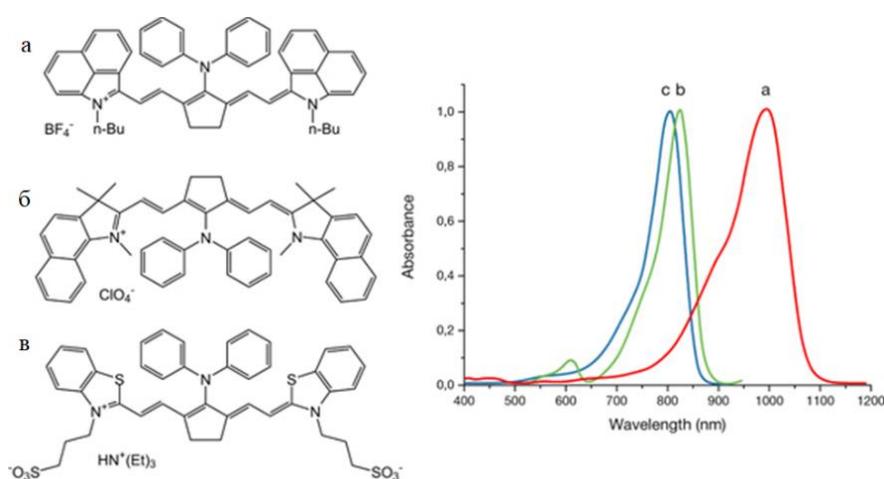


Рисунок 12 – Нормализованные спектры поглощения в растворе красителей с мостиковым хромофором: $\lambda_{\max} = 994$ нм (а), $\lambda_{\max} = 827$ нм (б), $\lambda_{\max} = 804$ нм (в)

Из литературных данных известно, что J-агрегат, состоящий как минимум из четырех молекул, может демонстрировать свои характерные спектроскопические характеристики. Этот вывод основан на исследованиях концентрационных зависимостей спектроскопического эффекта, предполагающих термодинамическое равновесие между двумя состояниями: мономером и J-агрегатом [67] (рисунок 13). Эта упаковка соответствует структуре «кирпичной кладки» более протяженных J-агрегатов, предложенной Куном [68], в которой повторяющийся элемент состоит всего из четырех молекул красителя.

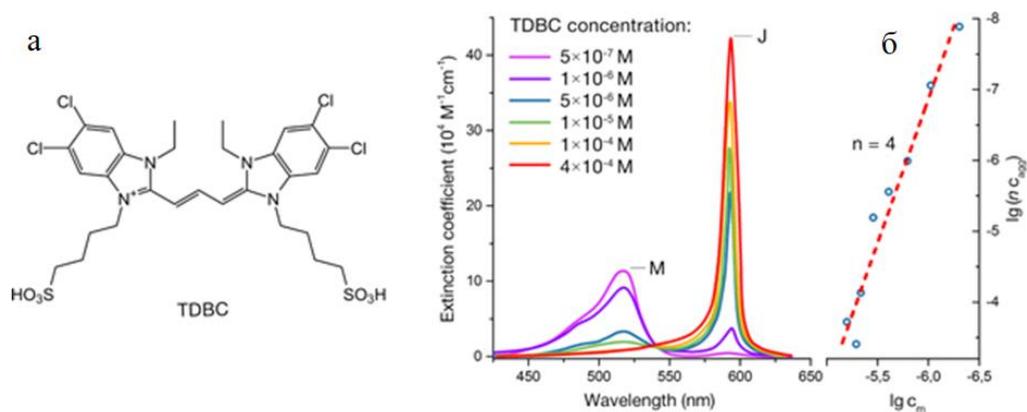


Рисунок 13 – Зависимость коэффициента экстинкции от длины волны перехода мономер-J-агрегат в красителе TDBC (а) и график двойного логарифмирования для оценки агрегатного числа (б)

Помимо концентрации красителя, температура является важным параметром, который влияет на агрегацию красителя. Образованию J-агрегатов благоприятствуют низкие температуры, которые разрушаются при нагревании [40]. Для некоторых структур красителей это было связано с активируемыми температурой конформационными изомеризациями [69]. Также были зарегистрированы термически активированные превращения между H- и J-агрегатами [70].

Кроме органических красителей, используемых в целях исследований процессов ассоциации молекул, особый интерес представляют наблюдения за образованием/разрушением J-агрегатов при взаимодействии с биологическими макромолекулами. Было обнаружено, что коллагены [71], а также другие белковые молекулы [72, 73] стимулируют J-агрегацию анионных полиметиновых красителей. Сообщалось, что макромолекулы ДНК [74, 75, 76] приводят к образованию J-агрегатов (рисунок 14). Они могут образовываться, заполняя небольшую бороздку двойной спиральной нити ДНК. Резкое преобразование спектров позволило предположить применение J-агрегатов в технологиях зондирования ДНК [77].

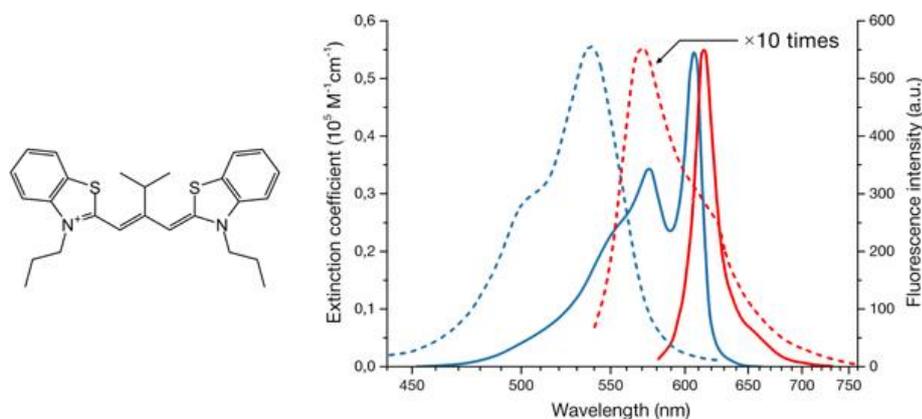


Рисунок 14 – Спектры поглощения (синий) и флуоресценции (красный) 10^{-5} М голубого β iPr-красителя в буфере (пунктирные линии) и 3×10^{-5} М голубого iPr-красителя в присутствии $3,5 \cdot 10^{-5}$ М пар оснований поли(dA)-поли(dT) (сплошные линии)

Квантовые точки также оказались в центре внимания исследователей, поскольку они являются эффективными акцепторами энергии в сочетании с J-агрегатами. Поскольку положение полосы излучения квантовых точек можно варьировать простым изменением размера частиц, ее можно легко подогнать под спектр поглощения J-агрегата, обеспечивая оптимальное спектральное перекрытие. Таким образом, эти конъюгаты КТ/J-агрегат демонстрируют перенос энергии от возбужденных узкополосных поглощающих J-агрегатов к квантовым точкам с эффективностью переноса энергии, приближающейся к единице [78]. Это может быть реализовано с использованием одних и тех же КТ и J-агрегатов разных красителей, что дает возможность иметь множество акцепторов с излучением разных цветов в разработанных наноконструкциях (рисунок 15). При использовании коротких полимерных линкеров эффективность переноса энергии может приближаться к единице [78]. Как видно из рисунка 15, агрегаты красителя почти полностью гасят излучение КТ, и интенсивность люминесценции раствора значительно выше, чем для красителя, агрегированного в отсутствие КТ, при идентичных концентрациях мономеров. Поскольку эти гибридные конструкции сочетают широкополосное поглощение УФ-излучения коллоидных КТ с узкой

полосой излучения J-агрегатов, эти свойства делают такие композиты привлекательными для различных применений.

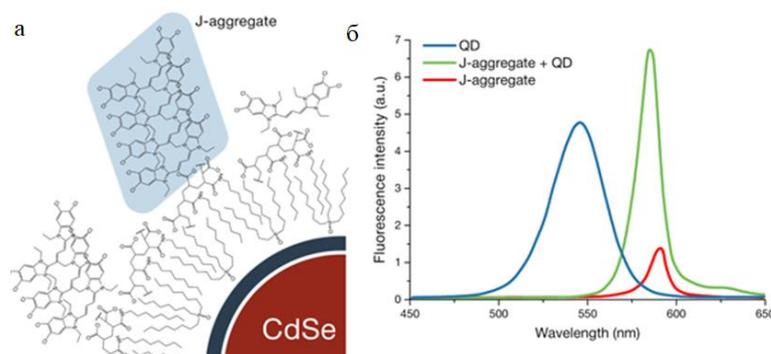


Рисунок 15 – Конструкция нанокompозитов, состоящая из квантовой точки CdSe, покрытой слоем анионного полимера (а), и J-агрегата карбоцианинового красителя. Спектры фотолюминесценции при возбуждении на длине волны $\lambda_{exc}=375$ нм раствора КТ/карбоцианина до агрегации (синий), КТ/J-агрегата (зеленый) и J-агрегатов в отсутствие КТ (красный) (б)

1.3 Оптические и люминесцентные свойства ассоциатов комплексов Ln(III)

Ранее J-агрегаты наблюдались для различных флуоресцентных красителей, квантовых точек, биологических макромолекул, плазмонных нанокompозитов и т.д. [47]. На сегодняшний день представлено очень мало работ, посвященных исследованию агрегации в соединениях лантаноидов, а именно: как изменяются оптические и люминесцентные спектры с увеличением концентрации растворов. Поэтому исследование ассоциации в соединениях лантаноидов является практически важной и актуальной задачей.

Благодаря уникальным оптическим свойствам J-агрегатов, таким как длина когерентности, резкий экситонный переход, узкая полоса поглощения и резонансная флуоресценция, обеспечивается возможность использования их для создания систем искусственного освещения и в оптоэлектронных устройствах. В свою очередь, трехвалентные ионы лантаноидов, в частности тербия и европия,

излучающие видимый свет с высокой квантовой эффективностью и длительным временем жизни в возбужденном состоянии, служат превосходными донорами в устройствах для передачи энергии [79]. Учитывая вышеупомянутые достоинства, авторами было проведено исследование при интегрировании образующих J-агрегатов псевдоизоцианинового (PIC) красителя с нанотрубками NaLC-DHN/Phen-Tb³⁺. Данное исследование основано на том, что наличие значительного спектрального перекрытия между пиком люминесценции Tb³⁺ при 545 нм и полосой поглощения J-агрегата приводит к эффективному переносу энергии от фотосенсибилизаторов к Tb³⁺ и далее к когерентно связанным J-агрегатам PIC-красителя. Это привело к смещению в красную область, узкому поглощению и интенсивным свойствам флуоресценции J-агрегатов по сравнению с их соответствующими мономерами [79]. J-агрегаты в данном исследовании имели укладку мономеров красителя с параллельным расположением их дипольных моментов. Для определения минимальной концентрации красителей PIC, необходимой для образования J-агрегатов на матрице NaLC, в растворах NaLC выполняются калибровочные измерения поглощения и флуоресценции, в зависимости от концентрации PIC в УФ-видимом диапазоне (рисунок 16).

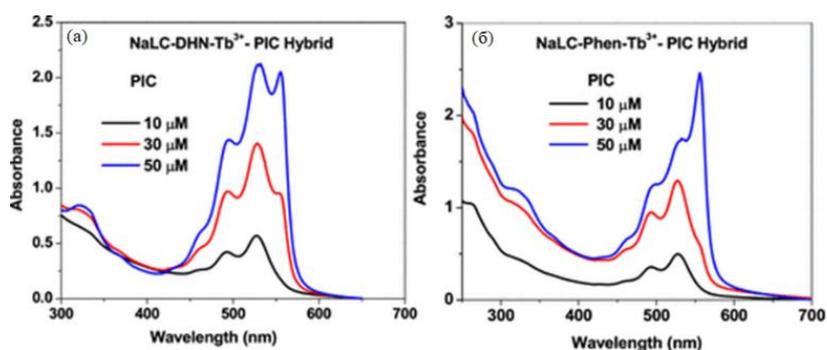


Рисунок 16 – Спектры поглощения PIC-красителей при увеличении концентрации (0-50 мкМ) в водном растворе нанотрубок NaLC-DHN-Tb³⁺ (а) и NaLC-Phen-Tb³⁺ (б)

Появление новой полосы поглощения со смещением в красноволновую область ($\lambda=555$ нм) при добавлении PIC-красителей с концентрацией 20 мкМ в 5

мм растворе NaLC указывает на образование J-агрегатов красителя в образцах нанотрубок. Интенсивность поглощения J-полосы постепенно увеличивается с увеличением концентрации красителя PIC, что предполагает образование большего числа J-полос на нанотрубках (рисунок 16 а). В то время, как мономеры красителя демонстрируют незначительное излучение флуоресценции в водном растворе. При образовании J-агрегатов красителя в матрице нанотрубок наблюдается сильная экситонная флуоресценция, достигающая максимума при 570 нм. При повышении концентрации красителя в растворе нанотрубок происходит увеличение постепенное увеличение интенсивности поглощения в J-полосе J-агрегатов (рисунок 16 б).

На рисунке 17 показано спектральное перекрытие люминесценции донорного иона Tb^{3+} с поглощением акцептора J-агрегата красителя в гибридных нанотрубках NaLC.

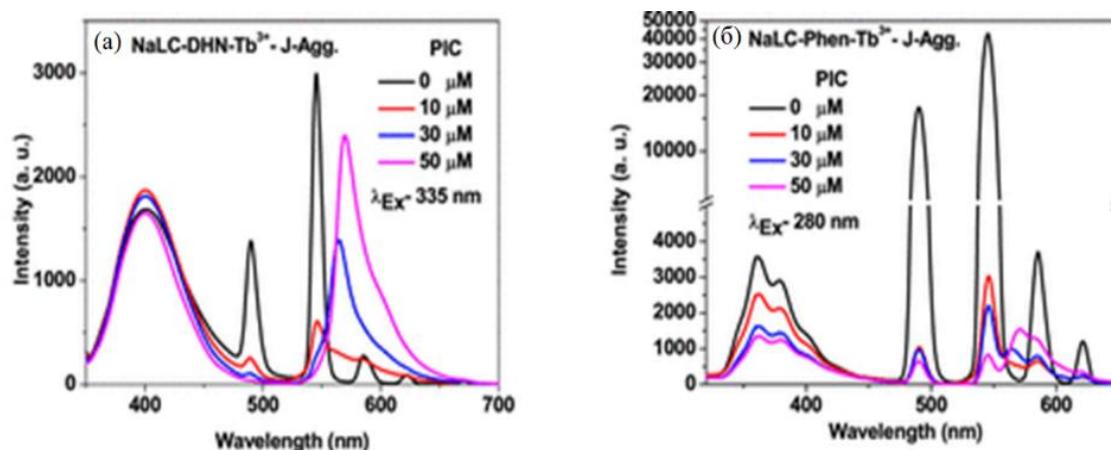


Рисунок 17 – Спектры фотолюминесценции нанотрубок NaLC в матрице DHN- Tb^{3+} -PIC J-агрегат (а) и Phen- Tb^{3+} (б)

Высокоинтенсивное узкое излучение фотосенсибилизированного иона Tb^{3+} при 545 нм хорошо перекрывает узкую полосу поглощения (при 555 нм) J-агрегатов PIC. Значительное спектральное перекрытие и непосредственная близость фотосенсибилизированного Tb^{3+} донора и акцептора J-агрегата красителя PIC обеспечивает достижение эффективной передачи энергии от

фотосенсибилизированного Tb^{3+} к J-агрегатам красителя. Передача энергии от фотосенсибилизированного Tb^{3+} к J-агрегатам красителя свидетельствует о значительном подавлении излучения тербия при 545 нм наряду с увеличением интенсивности излучения флуоресценции J-агрегата (при 570 нм). (рисунок 17 а, б). По мере увеличения концентрации красителя РС (0-50 мкм) в матрице образуется большое количество J-агрегатов и, следовательно, эффективность передачи энергии от Tb^{3+} к J-агрегатам увеличивается. Таким образом, объединение оптических свойств фоточувствительных соединений лантаноидов и когерентно связанных J-агрегатов РС-красителя в неорганно–органических гибридных одномерных матрицах может стимулировать разработку важного класса материалов для биомедицины и оптоэлектроники [79].

1.4 В-дикетонатные соединения Ln(III)

К настоящему времени исследованы многочисленные комплексы лантаноидов с различными лигандами, прежде всего кислород-донорными, так как ионы РЗЭ – жесткие кислоты. Лучше других изучены карбоксилатные и β -дикетонатные комплексы, а также те, что содержат макроциклические лиганды, основания Шиффа и различные фосфиноксидные молекулы. Ароматические диимины благодаря хелатному эффекту тоже образуют сравнительно прочные комплексы. Из всех перечисленных лигандов остановимся лишь на β -дикетонатах, поскольку комплексы именно с такими лигандами чаще других используются в различных фотофизических устройствах. β -дикетонатные соединения лантаноидов являются наиболее популярными и интенсивно исследуемыми координационными соединениями редкоземельных элементов благодаря их уникальным свойствам, простоте синтеза и коммерческой доступности. Первые β -дикетонаты редкоземельных элементов были получены Урбеном в 1897 г. [80]. Однако его комплексная природа тогда не была раскрыта и сведения о комплексах РЗЭ ограничивались данными о двойных солях – нитратах, сульфатах и других.

Двойные соли, как известно, применялись для разделения смесей РЗЭ путём дробного осаждения и дробной перекристаллизации. В настоящее время известно большое число устойчивых комплексов РЗЭ, образованных полидентатными лигандами. При этом, в зависимости от природы иона металла и строения самого лиганда, физические и химические свойства образованных комплексных соединений могут значительно различаться.

Основной особенностью β -дикетонатного лиганда является наличие в структуре их молекулы высокоподвижного атома водорода при центральном атоме углерода. Протоны, находящиеся при α -углероде, имеют кислотную природу и могут быть легко депротонированы с помощью слабого основания. Отрицательный заряд, образующийся после депротонирования, делокализован по двум карбонильным группам, которые находятся в сопряжении с отрицательным зарядом. Таким образом, благодаря подвижности атома водорода при центральном атоме углерода, образуется кето-енольная таутомерия [81]. Природа радикалов влияет на физико-химические свойства реагентов и их хелатов. β -дикетоны с алифатическими радикалами представляют собой в основном жидкие вещества, а с алициклическими и ароматическими – твердые с низкой растворимостью в воде и хорошей в органических растворителях. Из литературы известно, что природа заместителей влияет на положение энергетического уровня лиганда. Авторами показано, что комплексы лантаноидов с ароматическими дикетонами обладают более высокой люминесценцией, чем дикетоны с алифатическими заместителями [82]. Это связано с лучшей сенсбилизацией $Ln(III)$ ароматическим замещенным дикетоном. Наиболее часто используемые лиганды представлены на рисунке 18. Тремя основными типами β -дикетонатов редкоземельных элементов являются: (I) трис-комплексы, (II) трис- β -дикетонаты редкоземельных элементов и тетракис-комплексы. Простейшим дикетоном является ацетилацетон (Hacac). Считается, что все остальные дикетоны образуются от Hacac при замещении метильной группы.

Вид β -дикетона также влияет на квантовый выход люминесценции [83]. Потери энергии в безызлучательных процессах очень велики из-за тушения

энергии молекулами растворителя за счет колебательной релаксации [81, 84, 85]. Распространенным способом решения проблемы тушения эмиссионных характеристик комплексов лантаноидов является введение большой гидрофобной группы в дикетоновый фрагмент, такой как трифторметил, фенил, нафтил и тиенил. Однако эти усилия не могут полностью предотвратить взаимодействие иона лантаноида с растворителем. Эффективным подходом является допирование в различные матрицы или агрегация комплексов лантаноидов. В агрегатах ионы Ln^{3+} могут быть инкапсулированы внутри гидрофобной части и свести к минимуму вероятность контакта с молекулой растворителя, что может быть связано с улучшением фотофизических свойств, а именно: повышение интенсивности люминесценции, квантового выхода и времени жизни люминесценции.

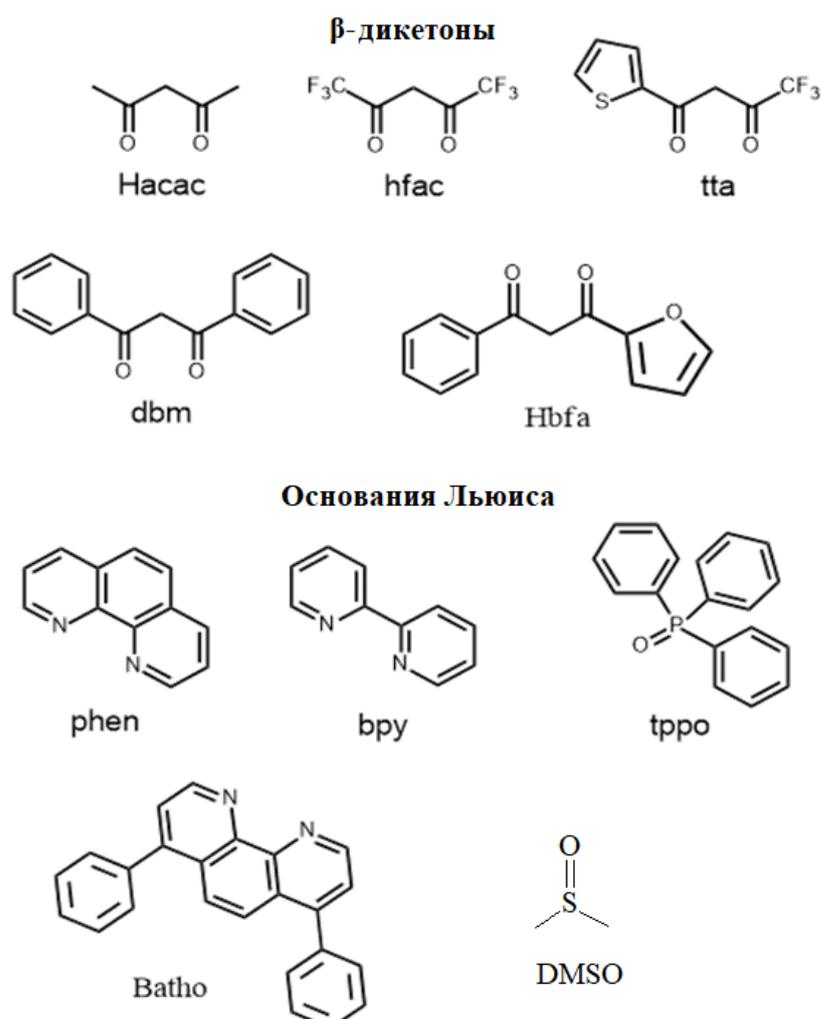


Рисунок 18 – Структуры некоторых β-дикетоновых лигандов и оснований Льюиса

Другим способом решения проблемы тушения люминесценции является замена молекул растворителя каким-либо нейтральным лигандом [86]. Помимо дикетонных лигандов, дикетонаты лантаноидов также содержат один или два дополнительных нейтральных лиганда, делающих комплекс координационно насыщенным. Эти дополнительные лиганды действуют как основания Льюиса (рисунок 18). Ионы лантаноидов, являясь жесткими кислотами, образуют прочную связь с жесткими донорными атомами, предпочтительно с лигандами, содержащими донорные атомы азота или кислорода [87]. Нейтральные лиганды в данном случае усиливают интенсивность люминесценции. Таким образом, координирование люминофоров органическими лигандами приводит к эффективной фотосенсибилизации [88].

На сегодняшний день использование β -дикетонатных комплексов лантаноидов является актуальным ввиду их уникальных фотофизических свойств, таких как интенсивная монохроматическая люминесценция, высокий квантовый выход, большой Стоксов сдвиг и длительное время жизни возбужденных состояний, что позволяет использовать их при разработке различных материалов и устройств молекулярной фотоники и электроники [85, 89, 90-95].

Несмотря на очевидные преимущества их практическое использование в настоящее время ограничено следующими проблемами, такими как низкая фото- и термостабильность, полоса поглощения, ограниченная УФ диапазоном, а также сложность получения тонкопленочных материалов [96]. Известные способы повышения фотостабильности данных соединений основаны на их допировании в различные полимерные матрицы [97-99]. Такие подходы, хотя и позволяют в отдельных случаях существенно повысить фотостабильность, до сих пор сопряжены с множеством технологических трудностей. Например, из-за высокой склонности комплексов к кристаллизации сложно добиться их однородного распределения в матрицах [100]. Актуальной задачей является поиск подходящей матрицы, устойчивой к УФ излучению и способной изолировать комплекс лантаноида от воздействия окружающей среды. Важно также отметить, что

возбуждение люминесценции УФ светом в прикладных задачах нецелесообразно по причине низкой яркости и высокой стоимости источников УФ света [101].

1.5 Люминесцентная термометрия

Температура – фундаментальная термодинамическая величина, точное измерение которой является надежной характеристикой как в научных исследованиях, так и в технологических областях [102]. С момента изобретения Галилео термоскопа было разработано множество различных датчиков температуры. Для удобства методы измерения можно разделить на три категории в зависимости от характера контакта, существующего между датчиком и анализируемым объектом [102]:

Контактный. Устройство контроля температуры находится в прямом контакте с исследуемой средой (термисторные или термопарные технологии).

Полуконтактный. Исследуемая среда определенным образом обрабатывается, чтобы обеспечить дистанционное наблюдение (изображение термочувствительных красок).

Бесконтактный. Исследуемая среда наблюдается дистанционно (инфракрасная и люминесцентная термометрия).

Широко распространенные традиционные контактные термометры, такие как жидкостные и биметаллические термометры, демонстрируют превосходную чувствительность, но все же имеют недостатки, связанные с длительным откликом и потерями тепла через электронные соединения. Как правило, такие термометры, как жидкостные и биметаллические термометры, термопары, пирометры и термисторы, не подходят для измерения температуры в масштабах менее 10 мкм [97, 102, 103]. Контактные измерения обычно требуют конвективной теплопередачи и, таким образом, необходимо достичь равновесия между датчиком и объектом. Это может изменить фактическую температуру образца во время

измерения, особенно если размер образца мал по сравнению с размером сенсорной головки температурного датчика [97].

Стремительный технический прогресс и ограничения контактных термометров к нано- и микроразмерным системам привело к разработке новых бесконтактных точных термометров с микро- и нанометровым пространственным разрешением [97, 100]. Оптические датчики температур, в отличие от других термометров, обладают уникальным преимуществом бесконтактного измерения и крупномасштабной визуализацией. Однако общеизвестным ИК-термометрам не хватает хорошего пространственного разрешения, и их точность зависит от свойств изучаемого объекта. Кроме того, ИК-термометрия может применяться только для измерения распределения температуры поверхности объектов, абсолютных значений температуры в точке она не дает. Другие оптические методы, используемые в термометрии, основаны на тепловом отражении, поглощении, рэлеевском рассеянии, комбинационном рассеянии. Также к ним относится термометрия с магнитно-резонансной томографией и люминесцентные методы. Пассивные оптические методы формируют изображения, основанные на естественных излучательных свойствах изучаемого материала (материалов), в то время как в активных оптических методах формирование изображений происходит посредством источника возбуждения – лазера, как на примере спектроскопии комбинационного рассеяния света, где наблюдается возбуждение молекулярных колебаний или фононов в образце. Точность как пассивных, так и активных методов визуализации ограничена термооптическими свойствами образца. Например, ИК-визуализация ограничена поверхностями с низкой излучательной способностью, а рамановская термография – материалами с низкой энергией фононов.

Среди бесконтактных спектроскопических методов определения температуры люминесцентная термометрия представляет огромный интерес для исследователей благодаря таким преимуществам, в сравнении с традиционно используемыми термометрами, как высокая чувствительность ($> 1\% \text{ K}^{-1}$), быстрый

отклик (< 1 мс), простота в эксплуатации, высокое пространственное (< 10 мкм) и временное разрешение, а также устойчивость к электромагнитным помехам [104]. Этот метод является широкоиспользуемым, и он основан на зависимости интенсивности люминесценции или времени жизни люминесценции от температуры. На сегодняшний день существует огромное количество люминофоров различной природы, которые могут быть использованы в люминесцентной термометрии. В связи с этим будут подробно описаны основные характеристики датчиков и люминофоров на их основе, выступающие в качестве рабочих элементов термосенсоров, а также основные принципы считывания температуры в люминесцентной термометрии.

1.5.1 Производительность и характеристики сенсоров температуры

Для надежного и воспроизводимого контроля температуры температурные датчики должны быть химически и термически устойчивыми. Это общее требование к датчику как к устройству. В свою очередь, зонды должны демонстрировать хорошую фотостабильность, высокую чувствительность к температуре, быстрый отклик, точность, нетоксичность и высокую яркость, а также устойчивость к электромагнитным помехам.

Для оценки производительности датчика температуры, используются следующие параметры: температурная чувствительность, температурное разрешение, точность датчика, повторяемость и воспроизводимость.

Чувствительность определяется как изменение сигнала (Δ) с изменением температуры, выраженная в процентах изменения на кельвин ($\% \text{ K}^{-1}$). Абсолютная (S_a) и относительная (S_r) термочувствительность являются наиболее распространенными характеристиками.

Абсолютная температурная чувствительность показывает абсолютное изменение выбранного термометрического параметра с изменением температуры и определяется следующим образом (3):

$$S_a = \frac{d\Delta}{dT} \quad (3)$$

Из уравнения (3) видно, что S_a зависит от абсолютной величины, которую можно существенно изменить, манипулируя процедурой расчета. Следовательно, абсолютная температурная чувствительность не может использоваться для сравнения различных термометрических систем (например, механических или электрических термометров) [100]. Для сравнения термометров независимо от их природы и параметра чувствительности вводится относительная температурная чувствительность. S_r показывает нормированное изменение выбранного термометрического параметра при изменении температуры, которая определяется по формуле (4):

$$S_r = \frac{1}{\Delta} \frac{d\Delta}{dT} \quad (4)$$

Другим важным термометрическим параметром является температурное разрешение, которое предоставляет информацию о точности термометра. Температурное разрешение указывает на минимальное обнаруживаемое изменение сигнала и обычно выражается в градусах Кельвина или Цельсия. Точность определяет воспроизводимость измерения с помощью относительного стандартного отклонения (указывается, например, в %). Повторяемость и воспроизводимость являются характеристиками точности в измерительной системе и являются основными проблемами при разработке датчиков. Поскольку для подавляющего большинства промышленных и научных исследований требуется непрерывный мониторинг, очень важно добиться одинакового отклика на одни и те же внешние воздействия. На изменчивость результатов измерений могут влиять различные факторы, такие как: оператор, используемое оборудование, калибровка прибора, параметры окружающей среды, интервал времени между измерениями. В условиях повторяемости, перечисленные факторы не влияют на изменчивость, в свою очередь, в условиях воспроизводимости все эти факторы переменны и влияют на изменчивость результатов измерений [105].

1.5.2 Спектроскопические схемы считывания температуры

В зависимости от типа используемого параметра люминесценции люминесцентную термометрию можно определять различными методами, как показано на рисунке 19: а) интенсивность излучения, б) сдвиг полосы излучения, в) ширина полосы излучения, г) поляризация, д) соотношений интенсивностей, е) кинетика излучения и ж) однополосные ратиометрические подходы.

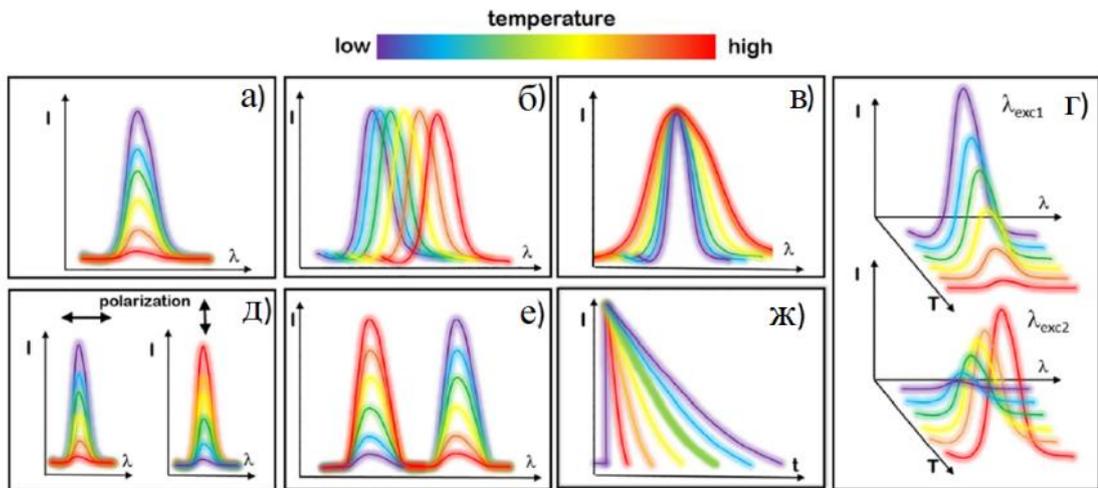


Рисунок 19 – Различные стратегии считывания температуры в люминесцентной термометрии

Преимущества и недостатки этих методов были подробно описаны ранее [98]. Наиболее популярными и наиболее часто описываемыми методами являются ратиометрические подходы и методы, основанные на затухании интенсивности люминесценции, поскольку они обеспечивают наиболее надежное считывание температуры, позволяют проводить простые измерения при низкой стоимости оборудования. Ниже будут более подробно описаны основные принципы считывания температур наиболее часто используемыми методами.

1.5.2.1 Измерение температуры по интенсивности люминесценции

В этом случае определение температуры достигается за счет анализа интенсивности люминесценции. При изменении температуры происходит общее изменение количества излучаемых фотонов в секунду, так что спектр излучения становится менее (или более) интенсивным. Связанные с температурой изменения интенсивности люминесценции обычно вызваны термической активацией механизмов тушения люминесценции и/или увеличением вероятности безызлучательного затухания.

Интенсивность люминесценции подчиняется закону Паркера (5) [106]:

$$I = I_0 \phi k \epsilon d c, \quad (5)$$

где I – интенсивность люминесценции, I_0 – интенсивность возбуждающего света; ϕ – квантовый выход люминофора (значения в диапазоне от 0 до 1), k – геометрический фактор используемой установки, ϵ – молярный коэффициент экстинкции, d – длина кюветы и c – концентрация люминофора.

Из литературных данных известно, что интенсивность люминесценции термочувствительных материалов существенно зависит от условий эксперимента и коэффициента деградации [97, 98], кроме того, неравномерное распределение люминофора может снизить точность температурного сигнала. По этим причинам крайне желательно использование эталонного зонда. Поэтому данный подход не позволит получить более точные значения температур.

1.5.2.2 Измерение температуры по времени жизни люминесценции

Измерение времени жизни люминесценции является привлекательной альтернативой схемам считывания по интенсивности люминесценции. Время жизни люминесценции (τ) определяется как время, в течение которого начальная интенсивность люминесценции уменьшится в e раз (при условии

одноэкспоненциального затухания). Интенсивность люминесценции связана со временем жизни τ следующим уравнением:

$$I_t = I_0 e^{(-\frac{t}{\tau})}, \quad (6)$$

где I_0 = интенсивность люминесценции в момент времени $t = 0$.

Снижение времени жизни люминесценции зависит от множества факторов, и многие из них связаны с температурой (такие как процессы переноса энергии с участием фононов и многофононная релаксация). Полученная температурная зависимость позволяет извлекать показания температуры из определения времени жизни люминесценции.

Использование времени жизни в качестве аналитического сигнала позволяет преодолеть многие проблемы, которые наблюдаются при измерении интенсивности люминесценции. Время жизни, в отличие от интенсивности люминесценции, не зависит от условий измерения и коэффициента деградации и поэтому может использоваться для более надежного и точного определения температуры [107]. С другой стороны, измерение времени жизни люминесценции требует использования дорогостоящего оборудования, относительно сложной и длительной пробоподготовки и последующей обработки вычислений. В этом аспекте у исследователей возникли альтернативные подходы для измерения времени жизни – это измерение температуры по соотношению интенсивностей люминесценции, которое будет приведено ниже.

1.5.2.3 Ратиометрический способ измерения температуры

Люминесцентная термометрия, основанная на методе соотношения интенсивностей флуоресценции – FIR, не зависит от условий эксперимента и характеристик образца, что позволяет устранить фоновые помехи и избежать погрешностей с помощью механизма самокалибровки, получая при этом более точные, быстрые и надежные измерения, чем традиционно используемые

интенсивности при одной длине волны или излучательные времена жизни [101]. Эта спектроскопическая схема проста и является часто используемой при считывании температуры. Однако такие датчики встречаются редко ввиду склонности комплексов лантаноидов к кристаллизации, поэтому авторы внедряют смеси лантаноидов в различные виды матриц.

Ратиометрический метод основан на отношении двух независимых полос, что позволяет измерять температуру с большой точностью без дополнительной калибровки прибора. В связи с этим, в настоящее время наиболее востребованы люминесцентные сенсоры температуры с двойным ратиометрическим переходом (FIR) на основе смешанных металлорганических люминофоров. Соединения, которые привлекли наибольшее внимание в люминесцентной термометрии, основанной на методе FIR, являются пары ионов лантаноидов (Ln^{3+}); наиболее популярными из которых являются ионы Tb^{3+} и Eu^{3+} , поскольку они демонстрируют очень узкие полосы излучения, расположенные в красной и зеленых областях видимого спектра, высокий квантовый выход, большой Стоксов сдвиг и длительное время жизни возбужденных состояний. Поэтому создание ратиометрических сенсоров на их основе является актуальной задачей.

1.6 Материалы для люминесцентных термометров

На сегодняшний день существуют огромное количество люминофоров различной природы, которые используются в качестве сенсоров для бесконтактной люминесцентной термометрии: полимеры [106, 108], белковые макромолекулы [109], органические красители [110, 111], квантовые точки [104, 112] материалы на основе переходных металлов [113, 114], металлорганические каркасы [115], органо-неорганические гибриды [116], неорганические наночастицы [117] и соединения лантаноидов [117, 118, 119, 120]. Далее будут подробно описаны характеристики и температурно-зависимые параметры люминесценции используемых люминофоров в качестве сенсоров температуры.

1.6.1 Органические соединения

С тех пор, как органические красители были запатентованы в 1941 году, как «индикаторы температуры», было сделано много достижений в этой области. RhB, флуоресцеинизотиоцианаты и цианиновые красители стали очень популярными для флуоресцентной визуализации при определении температуры в лабораторных условиях.

Родамин и его производные давно известны своей чувствительностью флуоресценции к температуре. Семейство родамина демонстрирует высокие значения квантового выхода, интенсивностей люминесценции и полосы возбуждения в видимом диапазоне. Причем квантовый выход родамина Б (RhB) сильно зависит от температуры. С повышением температуры до 373 К происходит монотонное снижение квантового выхода родамина Б [121]. Зависимость их люминесценции от T особенно выражена в интервале от 273 до 373 К. Эти особенности делают его наиболее подходящим в качестве молекулярных зондов для измерения температуры в микрофлюидных устройствах [122], клетках [123] или в сенсорных пленках [124].

Флуоресцеин является еще одним люминесцентным зондом с квантовым выходом почти 1. Флуоресцеин и его производные в основном используются в качестве pH-зондов. Как и все другие флуорофоры, флуоресцеин также подвергается температурному тушению при повышении температуры. Он был ковалентно связан с крахмалом, и его реакция на температуру и pH была подробно изучена в [125]. Материал линейно реагирует на температуру в диапазоне от 273 до 333 К. Несмотря на вышеизложенные преимущества, практическое использование органических соединений на сегодняшний день ограничено их узким рабочим температурным интервалом. Фотообесцвечивание также является основным ограничением термометров на основе органических соединений, препятствующим непрерывному длительному измерению температуры, которое необходимо для определения изменений температуры в различных временных масштабах.

1.6.2 Металлигандные комплексы

Люминесцентные металлигандные комплексы образуют большую группу молекулярных зондов для измерения температуры. Они часто обладают временем жизни в миллисекундном диапазоне, поглощением в видимом диапазоне, умеренной яркостью и большими стоксовыми сдвигами. Их люминесценция (в основном фосфоресценция) часто чувствительна к кислороду из-за их длительного времени жизни. Однако, существенным недостатком является низкая фотостабильность сенсоров на их основе. Авторами были проведены многочисленные исследования в области температурно-зависимой люминесценции металлигандных комплексов.

Комплекс $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ поглощает в синей области спектра (400–480 нм) и интенсивно излучает с максимумом на длине волны 620 нм. Авторы использовали этот комплекс для определения и визуализации температуры в диапазоне 50–290 К в водных растворах [126]. Среди полипиридинных комплексов рутения $\text{Ru}(\text{phen})_3$ обладает наибольшей чувствительностью к температуре, но претерпевает тушение кислородом. Однако, если он включен в полимерные матрицы, такие как полиакрилонитрил или поли(винилиденхлорид-со-акрилонитрил), проблема может быть устранена [127]. Таким образом, полученный зонд с большим стоксовым сдвигом (160 нм) и временем жизни до 3 мс является фотостабильным и работает в интервале температур 273–393 К.

Как и комплексы рутения, полипиридинные комплексы иридия имеют время жизни в миллисекундном диапазоне, а их люминесценция чувствительна к температуре. Зонд $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{carbac})$ обладает особенно высокой чувствительностью к температуре и низкой чувствительностью к кислороду, если растворен в матрице полиакрилонитрила [128]. Как интенсивность, так и время жизни линейно зависят от температуры в широком диапазоне (274–323 К). Однако коэффициент поглощения комплексов иридия в видимом диапазоне довольно слабый.

Также были описаны люминесцентные комплексы платины для измерения температуры [129]. Лучшим кандидатом в серии температурно-чувствительных зондов является комплекс Pt(II) с (4-бромфенил)-5,6,7,8-тетрагидрохинолином, который дает довольно хороший отклик в диапазоне от 273 до 333 К.

Кластерные комплексы меди(I) являются наиболее точными зондами и дают визуально наблюдаемые термохромные сдвиги в люминесценции от зеленого при комнатной температуре до фиолетового при 77 К (рис. 20) [130].

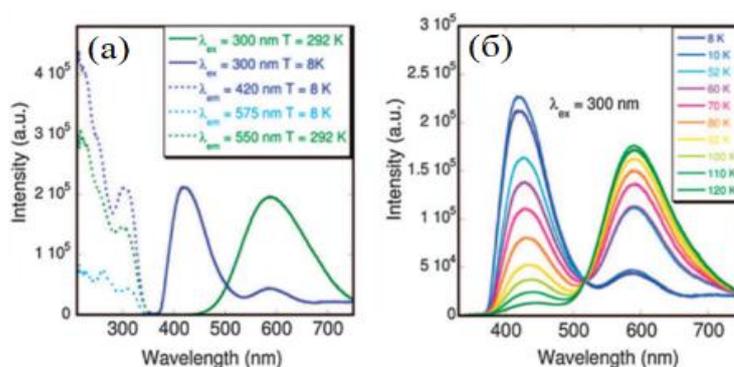


Рисунок 20 – Изменение спектров возбуждения (а) и излучения (б) комплекса меди с использованием модифицированных алкоксисиланом фосфиновых лигандов при различных значениях температуры

Металлигандные комплексы, хоть и обладают повышенной чувствительностью, но их практическое применение в качестве сенсоров температуры может быть затруднено низкой фотостабильностью полученных материалов на их основе.

1.6.3 Термочувствительные люминесцентные биозонды

Флуоресцентные зеленые белки также могут действовать как температурно-чувствительные внутриклеточные нанозонды, поскольку их поляризационная анизотропия флуоресценции зависит от температуры (рисунок 21).

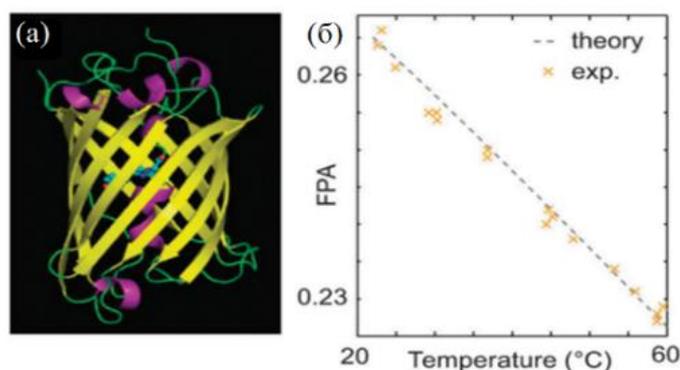


Рисунок 21 – Трехмерная модель структуры биозонда (а); Калибровочный график, связывающий анизотропию поляризации флуоресценции с температурой (б)

Этот метод был использован для мониторинга температуры раковых клеток с использованием золотых наностержней, окружающих клетки [131]. В ходе исследований было достигнуто пространственное разрешение 300 нм и температурное разрешение около 0,4 К.

Метод отличается биосовместимостью, его высокой пространственным и температурным разрешением, а также быстрым откликом. Однако температурно-чувствительный отклик таких соединений остается по-прежнему чувствительным к изменениям рН или составу буфера. Также к недостаткам органических макромолекул следует отнести ограниченный диапазон отклика, низкую воспроизводимость и сложности при пробоподготовке.

1.6.4 Квантовые точки

Благодаря эффекту квантового ограничения, позволяющему получать люминесцентные материалы с различными цветами излучения, квантовые точки широко используются в качестве люминесцентных чернил, светодиодов, фотокатализаторов и для медицинской визуализации биологических систем *in vitro* и *in vivo* [132]. Квантовые точки (КТ) типа CdX (где X = S, Se или Te) обладают высокими значениями квантового выхода, яркой люминесценцией, широкими спектрами возбуждения и, что особенно важно, регулируемые по размеру

цветами поглощения и излучения. Из литературы известно, что интенсивность люминесценции квантовых точек зависит от температуры, значительно снижаясь с её увеличением, что позволяет использовать их в люминесцентной термометрии. Известно, что интенсивность излучения КТ с увеличением температуры снижается значительно медленнее, чем у координационных соединений Ln(III) из-за различий в строении и электронной структуре материалов. В целом интенсивность люминесценции КТ уменьшается с ростом температуры, что сопровождается уширением и сдвигом спектра излучения в красную область. Водорастворимые КТ CdTe реагируют на температуру в широком диапазоне (77-300 К) и проявляют необычный эффект антитухения [133]. Их люминесценция полностью гасится при охлаждении ниже 230 К и восстанавливается при повышении температуры до 280 К. Эффект антитухения квантовых точек при более низких температурах можно объяснить диполь-дипольным взаимодействием между квантовыми точками [133]. Ультратонкие пленки на основе квантовых точек CdTe линейно и обратимо реагируют на температуру в диапазоне 396-353 К (рисунок 22).

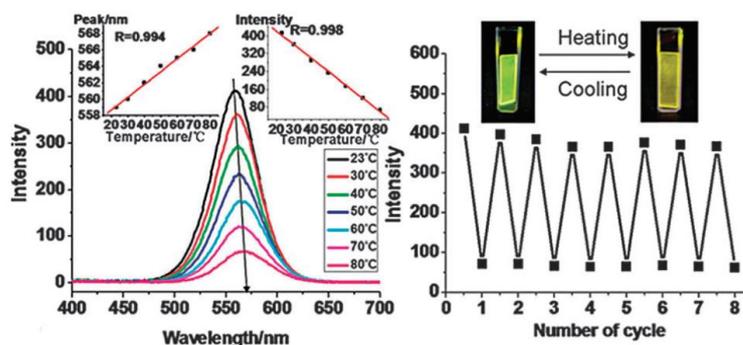


Рисунок 22 – Спектры люминесценции пленки на основе квантовых точек CdTe в диапазоне 296-353 К (вставка: пик и интенсивность излучения в зависимости от T, соответственно). На правой панели показан обратимый флуоресцентный отклик восьми последовательных циклов нагрева и охлаждения

КТ обычно имеют времена жизни в наносекундном режиме, а время жизни КТ типа ядро-оболочка, например CdSe-CdS-ZnS [97] сильно снижается при 300-

500 К. При увеличении температуры от 300 до 433 К время жизни КТ уменьшается с 35 до 5 нс. КТ типа CdTe и CdSe использовались для теплового зондирования на основе времени жизни в микрожидкостных устройствах [134]. Они обладали высокой чувствительностью и линейным откликом в диапазоне 300-323 К. Кроме того, чувствительность температурного отклика сильно зависит от размера КТ и обратно пропорциональна ему. Наивысшая чувствительность была получена при использовании КТ наименьшего размера. Однако следует отметить, что КТ малого размера всегда имеют низкий QY и коротковолновую длину излучения, что не выгодно для их использования *in vivo*.

Несмотря на полученные авторами результаты, есть несколько факторов, которые по-прежнему препятствуют использованию коммерчески доступных КТ в наномасштабной термометрии, в частности, обесцвечивание при непрерывном воздействии света, и распределение КТ по размерам, которое приводит к неоднородному индивидуальному отклику люминесценции. Плохая растворимость, нестабильность в различных средах и токсичность для биологических систем также могут быть недостатками. Например, в кислых (pH < 5) или изотонических условиях КТ легко агрегируют и теряют люминесценцию во внутриклеточной среде, и было показано, что при деградации КТ высвобождаются ионы токсичных тяжелых металлов, таких как Cd [132]. Чтобы преодолеть эти недостатки, поверхности КТ должны быть покрыты инертными материалами [133]. Если поверхности не обработаны, то происходит её необратимое окисление. Кроме того, для биомедицинских исследований КТ являются токсичными и в некоторых случаях происходит клеточное поглощение. Поэтому на сегодняшний день актуальной задачей исследователей является поиск решения проблемы для достижения воспроизводимых и безопасных методов в медицинских исследованиях.

1.6.5 Люминесцентные металлические кластеры

Металлические наноразмерные кластеры могут стать потенциальными люминесцентными сенсорами для определения температуры из-за эффекта квантового ограничения. К ним относятся наночастицы золота [135, 136], наночастицы серебра [137, 138] кластерные комплексы золота(I)-серебра(I) и недавно обнаруженные люминесцентные кластеры меди [139]. К сожалению, температурная зависимость их люминесцентных свойств изучалась редко. Кластеры меди, состоящие из пяти атомов меди (Cu_5) и прочно связанные с тремя сопряженными диаионными катионными лигандами обладают широкой полосой поглощения ниже 450 нм, а их излучение сосредоточено на 660 нм. В отличие от КТ, медный кластер имеет довольно большое время жизни (38,9 мс при 77 К и 490 нс при комнатной температуре), и это позволяет визуализировать время жизни в зависимости от температуры с помощью считывающих устройств. Квантовый выход и время жизни кластеров Cu_5 с увеличением температуры в диапазоне 228-353 К уменьшается. Эти кластеры также подходят для определения температуры в физиологическом диапазоне. Однако они плохо диспергируются в водных растворах, что ограничивает их применение *in vivo*. Также металлические наночастицы не столь привлекательны для коммерческого использования из-за их относительно высокой стоимости.

1.6.6 Соединения лантаноидов

Люминесцентные комплексы лантаноидов, особенно европия(III) и тербия(III), обладают уникальными спектрально-люминесцентными свойствами, такими как длительные времена жизни, узкие монохроматические полосы излучения, большие Стоксовы сдвиги и температурно-зависимая люминесценция. Ионы лантаноидов без органических лигандов обладают слабым поглощением, поэтому их прямое использование для оптического зондирования затруднено. В

случае хелатирования (в большинстве случаев с β -дикетонатными лигандами, проявляются высокие коэффициенты поглощения и длительные времена жизни, что позволяет их использовать в качестве температурных сенсоров.

Как было отмечено ранее в разделе 1.2 тушение люминесценции может быть обусловлено частотой столкновения возбужденных и невозбужденных частиц. Причем, частота столкновения атомов с другими частицами возрастает с ростом температуры. Чем больше число столкновений, тем выше эффект температурного тушения. Явления термочувствительной люминесценции комплексов лантаноидов

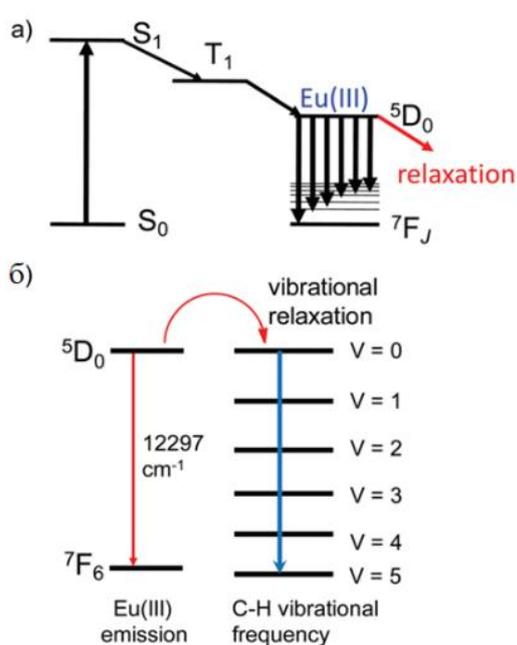


Рисунок 23 – Изображение процесса колебательной релаксации комплекса Eu(III) (а); Обертон колебательного согласования связей С–Н в комплексе Eu(III) (б)

может быть обусловлено колебательной релаксацией [139, 140]. Как правило, согласование энергии гармонических колебаний обертона с типичной частотой колебаний С–Н или О–Н в комплексах лантаноидов способствует эффективной колебательной релаксации. Энергетическая щель ионов Eu(III) (5D_0 – 7F_6 : 12297 cm^{-1}) (рисунок 23 а) хорошо сочетается с обертонами частот колебаний С–Н ($5\nu \leq 13000\text{ cm}^{-1}$) (рисунок 23 б). Их эффективные частоты согласования обертонов способствуют уменьшению квантового выхода излучения, что приводит к температурно-зависимой люминесценции.

Также для температурных датчиков эффективно процесс тушения люминесценции можно описать с помощью так называемой полосы с переносом заряда LMCT. Сенситализация люминесценции комплексов Eu(III) и, в меньшей степени, Sm(III), Tm(III) и Yb(III) с состояниями LMCT была подробно исследована, особенно для неорганических соединений, поскольку эти состояния

лежат намного выше излучающих состояний. Первая температурно-зависимая люминесценция $\text{Eu}(\text{tmh})_3$ была получена в 1996 г. Комплекс $\text{Eu}(\text{III})$ с лигандами tmh (2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандионат) демонстрирует температурно-зависимую люминесценцию, основанную на явлении тушения с переносом заряда (СТ) (рисунок 24).

Температурное тушение люминесценции ионов Eu^{3+} , как известно из литературы, обусловлено релаксацией уровня $^5\text{D}_0$, в котором электрон с лиганда переносится на ион Eu^{3+} . Энергию активации, обусловленную зазором между $^5\text{D}_0$ -

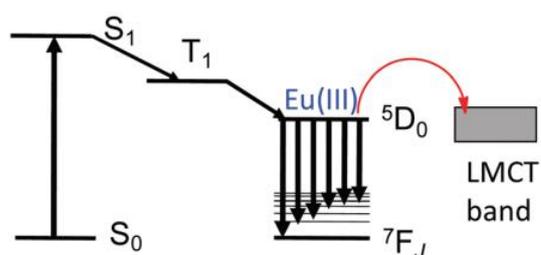


Рисунок 24 – Процесс тушения LMCT возбужденного комплекса $\text{Eu}(\text{III})$

уровнем и состоянием с переносом заряда, обеспечивают внутримолекулярные колебания, чем и обуславливается температурная зависимость люминесценции [141].

Влияние температуры на колебательную релаксацию можно описать с помощью уравнения Аррениуса. Как правило, при увеличении температуры энергия колебаний увеличивается, соответственно, более интенсивная люминесценция регистрируется при более низких температурах. Используя уравнение Аррениуса для параметров излучения, зависящих от температуры (интенсивность излучения, время жизни люминесценции, квантовый выход люминесценции и т. д.), можно рассчитать энергию активации и частотный коэффициент по формуле (7):

$$\ln\left(\frac{1}{\tau_{T_1}} - \frac{1}{\tau_{T_2}}\right) = \ln k = \ln A - \frac{\Delta E_a}{R} \times T^{-1}, \quad (7)$$

где τ_{T_1} , τ_{T_2} , A , ΔE_a , R и T – время жизни люминесценции при T_1 К, стандартное время жизни люминесценции при T_2 К, частотный коэффициент, энергия активации, газовая постоянная и температура соответственно.

Так, для комплексов Eu(III) сильное тушение люминесценции обычно происходит, если $E_A(\text{LMCT}) < 22\text{-}24000 \text{ см}^{-1}$, тогда как эффективная сенсбилизация люминесценции ионов Ln(III) происходит, когда состояние LMCT имеет более высокую энергию [141]. Фактически влияние состояния LMCT на квантовый выход зависит от его энергии по отношению как к уровням лиганда, так и к уровням иона металла, а также от эффективности переноса энергии между этими состояниями. На энергию активации и частотный фактор процесса температурного тушения LMCT влияет координационная геометрия.

В свою очередь, основным каналом тушения люминесценции для комплексов тербия является обратный перенос энергии (BET) из эмиссионного 5D_4 -уровня иона Tb^{3+} в состояние T^1 триплетного уровня лиганда ввиду небольшой величине энергетического зазора [139] (рисунок 25). Таким образом, процесс обратного переноса энергии комплекса Tb(III) обеспечивает эффективную температурно-зависимую люминесценцию.

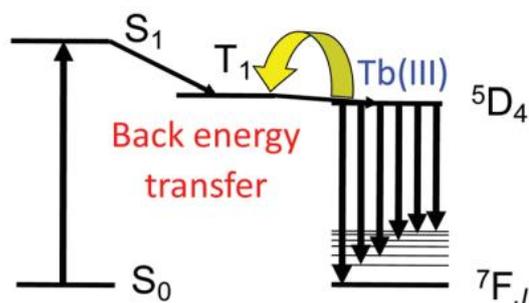


Рисунок 25 – Иллюстрация процесса обратного переноса энергии комплексов Tb(III)

В литературе авторами приводится много работ, связанных с использованием соединений лантаноидов, выступающих в качестве люминофоров для сенсоров температуры [100]. Но существенным недостатком таких соединений, как было упомянуто ранее, является кристаллизуемость и поэтому на их основе сложно создать пленочные материалы, используемые в качестве люминесцентных сенсоров температуры. Поэтому их внедряют в различные виды матриц. Так хелатный комплекс теноилтрифторацетоната европия, обозначаемый как $\text{Eu}(\text{TТА})_3$, был использован в матрице поли(метилметакрилата) для визуализации температуры на интегральной схеме [99]. Благодаря допированию комплекса $\text{Eu}(\text{TТА})_3$ в ПММА, люминесценция комплекса не тушится кислородом. Сенсорный материал на основе

комплекса $\text{Eu}(\text{TТА})_3$ в ПММА реагируют на увеличение температуры уменьшением интенсивности люминесценции. При этом, пространственное разрешение датчика может достигать 0,7 мм. Зонд также вводили в живые клетки для тепловой визуализации [142]. Подробное исследование показало, что все эти параметры играют важную роль как с точки зрения температурно-чувствительной характеристики зондов, так и с точки зрения их применимости в температурно-чувствительных красках для использования в аэродинамических исследованиях [7].

Производные дипиразолитриазина (dpта) координировали с различными трис(б-дикетонато) комплексами $\text{Eu}(\text{III})$ с получением зондов, названных $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{dpbt})$, $\text{Eu}(\text{nta})_3(\text{dpbt})$ и $\text{Eu}(\text{fod})_3(\text{dpbt})$ [143]. Они демонстрируют высокие значения квантового выхода люминесценции, и молярных коэффициентов. С другой стороны, они не очень стабильны в полярных растворителях (включая воду). Таким образом, выбор подходящих растворителей и полимерных матриц имеет решающее значение при растворении или иммобилизации таких зондов.

Довольно редко используются в качестве оптических зондов для измерения температуры хелатные комплексы тербия(III) [7]. Такие комплексы имеют более длительное время жизни, чем комплексы $\text{Eu}(\text{III})$, и, следовательно, они, вероятно, лучше с точки зрения зондирования. Их время жизни можно измерить просто и с большей точностью. Было обнаружено, что хелат трис[(2-гидроксibenзоил)-2-аминоэтил]амина тербия(III) является привлекательным зондом для определения температуры [144]. Он имеет высокую интенсивность люминесценции, длительное время жизни и высокий квантовый выход, но требует коротковолнового возбуждения. Как интенсивность его люминесценции, так и время жизни сильно зависят от температуры в диапазоне от 288 до 338 К. Зонд демонстрирует типичную для комплексов тербия(III) зеленую фотолюминесценцию при фотовозбуждении на 341 нм с самым сильным пиком на 546 нм и временем жизни 1,15 мс при 288 К. Несмотря на их производительность, возникает необходимость использования зондов, фотовозбуждаемых более длинноволновым (лазерным) светом.

К настоящему моменту были предложены многочисленные сенсорные системы на основе соединений лантаноидов. Однако ученым так и не удалось получить термостабильные оптически прозрачные пленочные материалы, которые не разрушались при воздействии УФ излучения.

Поскольку метод определения температуры по интенсивности люминесценции зависит от условий эксперимента и коэффициента деградации, данный подход не позволит получить более точные значения температур. Метод определения по времени жизни не зависит от этих факторов, но и у данного метода есть свои ограничения, такие как: сложная и длительная пробоподготовка, а также использование дорогостоящего оборудования. Метод определения температуры по соотношению интенсивностей флуоресценции (FIR) от этих факторов не зависит и может быть использован для получения более точного, надежного и быстрого сигнала [108].

Таким образом, были разработаны и синтезированы термостабильные координационные полимеры лантаноидов для улучшения термочувствительных характеристик и обеспечения возможности высокотемпературных измерений [145]. Координационный полимер, полученный исключительно из иона Tb(III), обладает высоким квантовым выходом (40% для $[Tb(hfa)_3(dpbp)]_n$ при комнатной температуре) и чувствительностью к температуре в широком диапазоне температур 200-500 К. Термогравиметрический анализ показал, что координационные полимеры $[Eu(hfa)_3(dpbp)]_n$ и $[Tb(hfa)_3(dpbp)]_n$ имеют температуры разложения 581 и 590 К соответственно, что значительно выше, чем у $Tb(hfa)_3(H_2O)_2$ (450 К). Превосходная термическая стабильность координационных полимеров позволяет проводить зондирование при высоких температурах.

Весьма интересно, что $[Eu(hfa)_3(dpbp)]_n$ нечувствителен к Т в диапазоне 200-300 К. Следовательно, совместное легирование координационного полимера Eu(III) и Tb(III) может привести к получению зондов, обладающих способностью к ратиометрическому зондированию. Так, был получен координационный полимер на основе $[Tb_{0,99}Eu_{0,01}(hfa)_3(dpbp)]_n$ для исследования его температурного

отклика в диапазоне 200-450 К. Данный сенсор на основе координационного полимера является термодинамически стабильным и обладает высоким квантовым выходом люминесценции ($\Phi=40\%$ для $[\text{Tb}(\text{hfa})_3(\text{dpbp})]_n$ при комнатной температуре) и температурной чувствительностью $0.83 \text{ \%} \cdot \text{K}^{-1}$ в широком интервале температур 200-500 К [139]. В результате были получены характеристические полосы излучения при 543 и 613 нм, которые относились к f-f-переходам Tb(III) ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$) и Eu(III) ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$) соответственно. Отношение наиболее интенсивных полос обозначается как термометрический параметр Δ и определяется уравнением (8):

$$\Delta = \frac{I_{A_{5D_4 \rightarrow 7F_5}}}{I_{A_{5D_0 \rightarrow 7F_2}}} \quad (8)$$

Ратиометрический метод, основанный на соотношениях интенсивностей люминесценции, удобен для определения абсолютной температуры по одному или двум различным люминесцентным центрам. Таким образом, было показано, что интенсивность излучения при 543 нм резко уменьшается с увеличением температуры, в то время как у комплексов Eu(III) интенсивность излучения при 613 нм увеличивается. Однако основным недостатком данного материала является низкая термическая стабильность материалов, составляющих данную ратиометрическую систему, исключая возможность использования его в качестве люминесцентного термометра [145, 146, 147, 148, 149].

Другим примером из металлоорганических координационных соединений с ионами лантаноидов был предложен Вангом и его сотрудниками [144]. При возбуждении комплексов Eu-ВТС-а и Tb-ВТС-а на длине волны 296 нм присутствовали характерные пики люминесценции Eu^{3+} ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$) и Tb^{3+} ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$). При возбуждении комплекса Eu0.37/Tb0.63-ВТС-а на длине волны 296 нм были получены также характерные для Eu^{3+} и Tb^{3+} пики люминесценции. Эти результаты, по-видимому, позволяют предположить, что при комнатной температуре 1,3,5-бензолтрикарбоксилат ($\text{H}_3\text{ВТС}$), служащий в качестве хромофора, может эффективно сенсibilизировать как ионы Eu^{3+} , так и ионы Tb^{3+} .

Следует отметить, что эмиссия ионов Eu^{3+} в $\text{Eu}_{0.37}\text{Tb}_{0.63}$ -ВТС-а может быть дополнительно сенсibilизирована ионами Tb^{3+} на основе Ферстеровского механизма переноса энергии. Далее была исследована температурная зависимость фотолюминесцентных свойств для измерения интенсивности и воспроизводимости датчиков, чтобы проиллюстрировать их потенциальное применение для определения температуры. Разность энергий между самым низким триплетом (T_1) H_3BTC и резонансным уровнем ионов Eu^{3+} составляет 9304 см^{-1} и $6,004 \text{ см}^{-1}$, соответственно. Такие энергетические зазоры могут обеспечить сенсibilизацию и эффективную передачу энергии от H_3BTC к Eu^{3+} и Tb^{3+} при повышенной температуре благодаря эффекту «антенны» и одновременно предотвратить обратный перенос энергии.

Была исследована зависимость интенсивности люминесценции от температуры комплекса $\text{Eu}_{0.37}\text{Tb}_{0.63}$ -ВТС-а на рисунке 26. При 313 К интенсивности излучения Eu^{3+} при 614 нм (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$) и Tb^{3+} при 542 нм (${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$) практически сравнимы, затем они увеличиваются с повышением температуры; тогда как при 473 К интенсивность Eu^{3+} составляет почти два раза больше, чем у Eu^{3+} при 313 К. Очевидно, интенсивность люминесценции (114,7 %) на длине 614 нм для $\text{Eu}_{0,37}\text{Tb}_{0,63}$ -ВТС-а намного больше, чем Eu -ВТС-а (54,6 %), а интенсивность люминесценции (19,9 %) на длине 542 нм $\text{Eu}_{0,37}\text{Tb}_{0,63}$ -ВТС-а меньше, чем у Tb -ВТС-а (30,8 %) (рисунок 27).

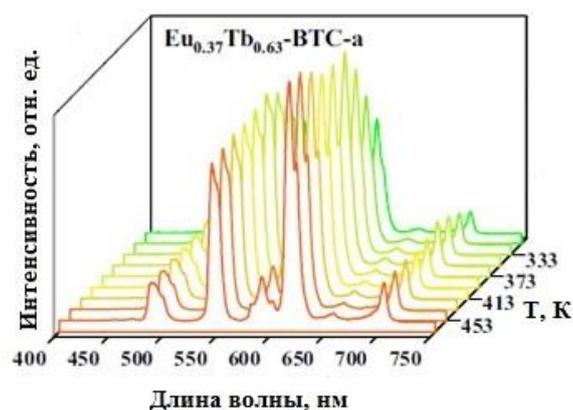


Рисунок 26 – Зависимость интенсивности люминесценции от температуры $\text{Eu}_{0.37}/\text{Tb}_{0.63}$ -ВТС-а (возбуждение при 296 нм)

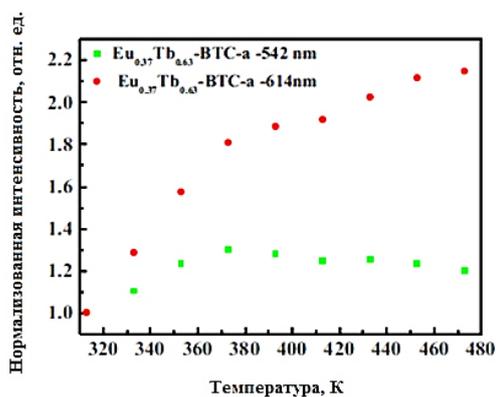


Рисунок 27 – Температурная зависимость нормализованной интенсивности люминесценции Eu/Tb-BTC-a (возбуждение при 296 нм)

можно отметить, что этот термометр хорошо подходит для практического применения, например, в оптическом зондировании биологических органов и тканей, как показано на рисунке 28. С помощью люминесцентных молекулярных зондов можно на ранних этапах выявить опухолевые очаги и вовремя предотвратить развитие болезни. Благодаря тому, что такие термометры Ln-MOF имеют отличное пространственное и временное разрешение, они являются идеально подходящими для измерения температуры в биомедицине, а также в микро- и наноэлектронике.

Также известны ратиометрические сенсоры, представляющие собой металлорганическое координационное соединение на основе смешанного комплекса Eu/Gd для высокочувствительного физиологического температурного зондирования, предложенные Тифенг Ксиа и его сотрудниками [150]. Температурная зависимость люминесцентных свойств от температуры комплекса

Эти результаты свидетельствуют о том, что перенос энергии от Tb³⁺ к Eu³⁺ происходит в Eu_{0.37}Tb_{0.63}-BTC-a с повышением температуры от 313 до 473 К, что может быть дополнительно подтверждено измерением временем жизни люминесценции.

Ввиду прочного каркаса, высокой чувствительности, температурного разрешения и обратимости люминесценции, Eu_{0.37}Tb_{0.63}-BTC-a,

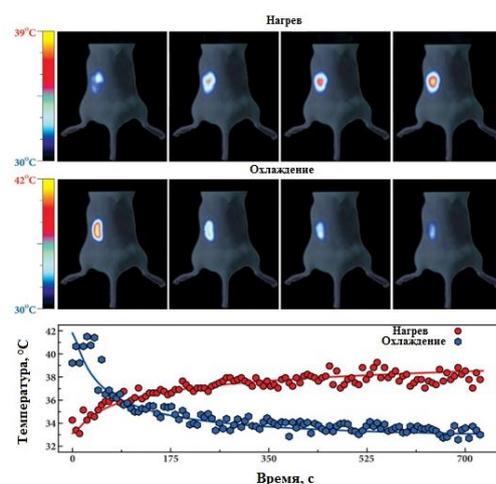
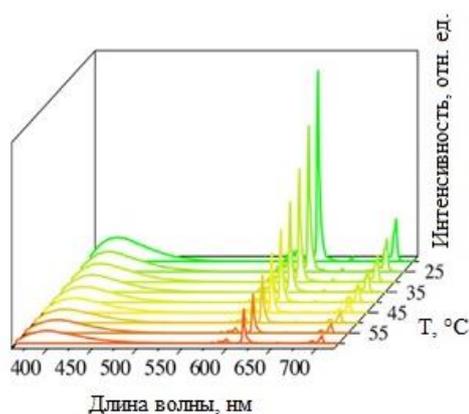


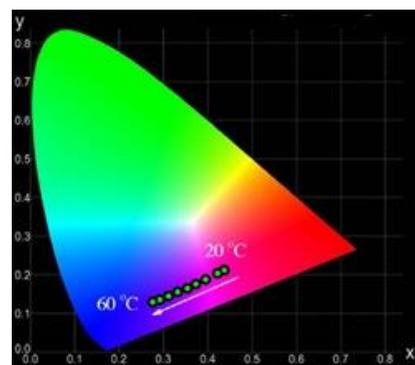
Рисунок 28 – Температурная визуализация люминесценции раковых опухолей на

подопытных мышах

$\text{Eu}_{0.0005}\text{Gd}_{0.9995}\text{NDC}$ были изучены в диапазоне температур 20-60 °С (рисунок 29 а). При повышении температуры от 20 до 60 °С интенсивность люминесценции Eu^{3+} в $\text{Eu}_{0.0005}\text{Gd}_{0.9995}\text{NDC}$ показывает резкое тушение около 83,4 %, в то время как у EuNDC наблюдается только 33,6 % тушения. Различная эффективность тушения, вероятно, связана с тем, что вокруг иона Eu^{3+} в качестве акцептора в $\text{Eu}_{0.0005}\text{Gd}_{0.9995}\text{NDC}$ содержится больше лигандов. Для исследования распределения температуры пользуются диаграммой цветности CIE. С помощью этой диаграммы можно сказать, что цвет свечения $\text{Eu}_{0.0005}\text{Gd}_{0.9995}\text{NDC}$ постепенно смещается от пурпурно-красного при 20 °С до красновато-фиолетового при 40 °С, затем смещается к фиолетовому при 60 °С (рисунок 29 б).



а



б

Рисунок 29 – Зависимость интенсивности люминесценции от температуры Eu/Gd в диапазоне температур от 20 до 60 °С (а); Диаграмма цветности CIE, показывающая температурную зависимость цветовых координат (x, y) (б)

Из-за высокого триплетного уровня лиганда между смешанными ионами лантаноидов Gd^{3+} ослабляет эмиссию Eu^{3+} через обратный перенос энергии, что позволяет получить сверхчувствительный термометр. Кроме того, $\text{Eu}_{0.0005}\text{Gd}_{0.9995}$ демонстрирует хорошую стабильность и биосовместимость, что делает его пригодным в качестве потенциального термометра в биологическом зондировании.

Суммируя вышесказанное, можно заключить, что за последние десятилетия получено большое количество температурно-чувствительных люминесцентных материалов на основе различных люминофоров. Особую привлекательность имеют β -дикетонатные комплексы лантаноидов, обеспечивающие люминесценцию с высоким квантовым выходом, большим стоксовым сдвигом, временами жизни люминесценции в диапазоне от десятков до сотен микросекунд, высокую температурную чувствительность люминесценции. Однако, ввиду низкой фото- и термостабильности и склонности соединений Ln(III) к кристаллизации, затруднено получение на их основе оптически прозрачных пленочных материалов, которые могут выступать в качестве рабочих элементов люминесцентных сенсоров температуры. Существующие на сегодняшний день подходы основаны на допировании соединений Ln(III) в различные полимерные матрицы. Задачей исследователей является поиск матрицы, устойчивой к УФ излучению и способной снизить фотодеградацию люминофора. Важно отметить, что возбуждение люминесценции источником УФ света в прикладных задачах нецелесообразно по причине плохой совместимости с электронными датчиками и высокой стоимости. Поэтому задачей данного исследования являлось получение новых аморфных координационных соединений Ln(III), имеющих низкие температуры плавления и способных при стекловании из расплава, образовывать фотостабильные прозрачные однородные пленки с высокой чувствительностью люминесценции к температуре. Наличие в их структуре длинных торцевых углеводородных заместителей, затрудняющих кристаллизацию, дает возможность получать малодефектные однородные пленки с высокой эффективностью люминесценции. Кроме того, ввиду хорошей смешиваемости друг с другом на основе соединений Eu(III) и Tb(III) появляется возможность создавать ратиометрические термосенсоры с визуализацией цвета излучения от зеленого к красному, работающие в более широком интервале температур без необходимости дополнительной калибровки прибора.

ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Объекты исследования

Объектами исследования являлись трис(β -дикетонаты) лантаноидов(III) с различными основаниями Льюиса.

Для синтеза комплексов Ln(III) использовали следующие коммерческие реактивы:

- Толуол марки «хч», «Экос»;
- Этиловый спирт 96%, «хч», «Экос»;
- 1,10-фенантролин, чистотой $\geq 99,0\%$, производства «Sigma-Aldrich»;
- 2,2'-6',2'' – терпиридин, чистотой $\geq 99,0\%$, производства «Alfa Aesar»;
- 4,7-дифенил-1,10-фенантролин, чистотой $\geq 99,0\%$, производства «Acros»;
- КОН марки «хч», «Татхимпродукт»;
- $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, чистотой $\geq 99,9\%$, производства фирмы «Sigma-Aldrich»;
- $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, чистотой $\geq 99,9\%$, производства фирмы «Sigma-Aldrich»;
- $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, чистотой $\geq 99,9\%$, производства фирмы «Sigma-Aldrich»;

β -дикетоны:

DK₁₂₋₁₄ – 1-(4-(додецилокси)фенил)-3-(4-(тетрадецилокси)фенил)пропан-1,3-дион;

CPDK_{3-Ph} – 1-(4-(4-пропилциклогексил)фенил)-3-фенилпропан-1,3-дион;

CPDK₃₋₅ – 1-(4-(4-пропилциклогексил)фенил)октан-1,3-дион;

CPDK₃₋₄ – 1-(4-(4-пропилциклогексил)фенил)гептан-1,3-дион;

CPDK₃₋₇ – 1-(4-(4-пропилциклогексил)фенил)декан-1,3-дион;

CPDK₅₋₇ – 1-(4-(4-пентилциклогексил)фенил)декан-1,3-дион и основание

Льюиса vru_{17-17} 5,5-дигептадецил-2,2-бипиридин, синтезированные ранее группой профессора Ю.Г. Галяметдинова.

В качестве растворителей использовали: гексан (99 % «Экос-1»), диоксан (99 % «Компонент-Реактив»), четыреххлористый углерод (99 % «Экос-1»), толуол (99 % «Экос-1»), хлороформ (99 % «Экос-1»), этилацетат (99 % «Татхимпродукт»), ТГФ (99 % «Татхимпродукт»), дихлорметан (99 % «Экос-1»).

2.2 Синтез комплексов Ln(III)

Получение Eu(CPDK₁₂₋₁₄)₃Phen – трис[1-(4-(додецилокси)фенил)-3-(4-(тетрадецилокси)фенил)пропан-1,3-дионато] – [1,10 - фенантролин]Eu (общая методика) [146]. К горячему спиртовому раствору, содержащему 0,126 г (0,2 ммоль) β -дикетона (1-(4-(додецилокси)фенил)-3-(4-(тетрадецилокси)фенил)пропан-1,3-диона), 0,012 г (0,067 ммоль) 1,10-фенантролина и 0,014 г (0,26 ммоль) КОН при перемешивании медленно прикапывали спиртовой раствор 0,025 г EuCl₃·6H₂O (0,067 ммоль). Выпавший аморфный осадок желтого цвета выделяли горячим фильтрованием и сушили в сушильном шкафу при остаточном давлении 20 Мбар. β -дикетонатный лиганд 1-(4-додецилоксифенил)-3-(4-(тетрадецилокси)фенил)пропан-1,3-дион (DK₁₂₋₁₄). т.пл.: 61 °С. MS: m/z = 621 [M⁺]. Элементный анализ (%): Вычислено для C₄₁H₆₄O₄ (%): С, 79.30, Н, 10.39, О, 10.31. Найдено: С, 79.10, Н, 10.45, О, 10.50. ¹H NMR (300 МГц, CDCl₃): δ = 0.84–0.94 (m, 6 H, CH₃), 1.17–1.39 (m, 40 H, CH₂), 1.74–1.87 (m, 4 H, CH₂CH₂O), 4.03 (t, 4 H, CH₂O), 4.52 (s, 0.4 H, keto =CH₂), 6.73 (s, 0.8 H, enol =CH), 6.95 (d, 4 H, J_o = 8.3 Hz), 7.95 (d, 4 H, J_o = 8.3 Hz), 17.00 (s, 0.8 H, enol OH; keto : enol = 1 : 4) ppm.

Eu(DK₁₂₋₁₄)₃Phen. C₁₃₅H₂₀₁N₂O₁₂Eu. Выход: (73 %), т.пл.: 153°С. Найдено (%): С, 73.15; Н, 9.77; N, 1.31. Вычислено (%): С, 73.84; Н, 9.23; N, 1.28 [. MS: m/z: 2194 [M⁺]. IR (PE pellet) (cm⁻¹): n(Eu–N) 431 and 178 cm⁻¹; n(Eu–O) 479 and 471 cm⁻¹ [146].

Eu(CPDK₃₋₅)₃terpy. Выход: (55 %), т.пл.: 110°С. C₉₃H₁₃₇EuN₃O₆ (1544,97). Вычислено (%): С, 72.29; Н, 8.94; Eu, 9.84; N, 2.72. Найдено (%): С 71,18; Н 9,01; Eu 9,76; N 2,64.

Eu(DK₁₂₋₁₄)₃terpy. Выход: (61 %), т.пл.: 75°С. C₁₃₈H₂₀₀EuN₃O₁₂ (2245,04). Вычислено (%): 73.83; Н, 8.98; Eu, 6.77; N, 1.87. Найдено (%): С, 73,74; Н, 9,02; Eu, 6,69; N 1,72.

Eu(DK₁₂₋₁₄)₃VPhen. Выход: (70 %), т.пл.: 137°C. C₁₀₄H₁₂₁EuN₂O₆ (2344,17).
Вычислено (%): C, 75.32; H, 8.81; Eu, 6.48; N, 1.20. Найдено (%): C 75,26; H 8,92; Eu 6,42; N 1,18.

Eu(CPDK_{3-Ph})₃VPhen. Выход: (51 %), т.пл.: 178°C. C₁₀₄H₁₂₁EuN₂O₆ (1647,05).
Вычислено (%): C, 75.84; H, 7.40; Eu, 9.23; N, 1.70. Найдено (%): C 75,78; H 7,48; Eu 9,11; N 1,58.

Eu(CPDK_{3-Ph})₃Phen. Выход: (56 %), т.пл.: 142°C. C₉₂H₁₁₃EuN₂O₆ (1494,86).
Вычислено (%): C, 73.92; H, 7.62; Eu, 10.17; N, 1.87. Найдено (%): C 73,84; H 7,69; Eu 10,05; N 1,79.

Eu(CPDK₃₋₅)₃VPhen. Выход: (68 %), т.пл.: 145°C. C₉₃H₁₁₅EuN₂O₆ (1508,88).
Вычислено (%): C, 74.03; H, 7.68; Eu, 10.07; N, 1.86. Найдено (%): C, 73.92; H, 7.87; Eu, 10.99; N, 1.74.

Eu(CPDK₃₋₅)₃Phen Выход: (78 %), т.пл.: 130°C. C₈₁H₁₀₇EuN₂O₆ (1356,69).
Вычислено (%): C, 71.71; H, 7.95; Eu, 11.20; N, 2.06. Найдено (%): C, 71.15; H, 9.87; Eu, 11.16, N, 1.14.

Eu(CPDK₃₋₇)₃Phen Выход: (75 %), т.пл.: 135°C. C₈₇H₁₁₉EuN₂O₆ (1440,85).
Вычислено (%): C, 72.52; H, 8.32; Eu, 10.55; N, 1.94. Найдено (%): C, 72.15; H, 8.24; Eu, 10.49; N, 1.86.

Eu(CPDK₅₋₇)₃Phen Выход: (73 %), т.пл.: 122°C. C₈₁H₁₀₇EuN₂O₆ (1356,73).
Вычислено (%): C, 71.71; H, 7.95; Eu, 11.20; N, 2.06. Найдено (%): C, 71.54; H, 7.99; Eu, 11.14, N, 1.98.

Eu(CPDK₃₋₅)₃Vpy₁₇₋₁₇. Выход: (59 %), т. пл. 144°C. C₁₁₃H₁₇₅EuN₂O₆ (1810).
Вычислено, %: C 75,00; H 9,75; N 1,55; Eu 8,40. Найдено, %: C 74,67; H 10,02; N 1,52; Eu 8,50.

Eu(CPDK_{3-Ph})₃vpy₁₇₋₁₇ Выход: (72 %), т. пл. 135°C. C₁₁₆H₁₅₇EuN₂O₆ (1827,13).
Вычислено, %: C, 76.24; H, 8.66; Eu, 8.32; N, 1.53. Найдено, %: C 76,18; H 9,02; N 1,50; Eu 8,21.

Tb(CPDK₃₋₅)₃terpy, Выход: (58 %), C₉₃H₁₃₇TbN₃O₆, т.пл.: 108°C (1552,02):
Вычислено (%): С, 71.97; Н, 8.90; N, 2.71; O, 6.19; Tb, 10.24. Найдено (%): С 71,88;
Н 9,02; Tb 10,19; N 2,62.

Tb(CPDK₁₂₋₁₄)₃terpy, Выход: (64 %), т.пл.: 72°C. C₁₃₈H₂₀₀TbN₃O₁₂ (2252,00).
Вычислено (%): С, 73.60; Н, 8.95; N, 1.87; Tb, 7.06. Найдено (%): С 73,54; Н 9,06; Tb
6,90; N 1,72.

Tb(CPDK₁₂₋₁₄)₃BPhen, Выход: (72 %), т.пл.: 134°C. C₁₀₄H₁₂₁TbN₂O₆ (2349,47).
Вычислено (%): С, 75.09; Н, 8.79; N, 1.19; Tb, 6.76. Найдено (%): С, 74.99; Н, 8.85;
N, 1.12; Tb, 6.71.

Tb(CPDK_{3-ph})₃BPhen, Выход: (53 %), т.пл.: 175°C. C₁₀₄H₁₂₁TbN₂O₆ (1647,05).
Вычислено (%): С, 75.18; Н, 6.37; N, 1.83; Tb, 10.36. Найдено (%): С 75,08; Н 6,25;
Tb 10,24; N 1,72.

Tb(CPDK_{3-ph})₃Phen, Выход: (61 %), т.пл.: 145°C. C₈₄H₈₉TbN₂O₆ (1380,60).
Вычислено (%): С, 73.03; Н, 6.49; N, 2.03; O, 6.95; Tb, 11.50. Найдено (%): С 73,01;
Н 6,58; Tb 11,42; N 1,99.

Tb(CPDK₃₋₅)₃BPhen: Выход: (73 %), т.пл.: 145°C. C₉₃H₁₁₅TbN₂O₆ (1508,88)
Вычислено (%): С, 73.69; Н, 7.65; N, 1.85; Tb, 10.48. Найдено (%): С, 73.55; Н, 8.77;
Tb, 10.40; N, 1.58.

Tb(CPDK₁₂₋₁₄)₃Phen, Выход: (71 %), т.пл.: 153°C. C₁₃₅H₂₀₁N₂O₁₂Tb (2197,41).
Вычислено (%): С, 73.74; Н, 9.03; N, 1.27; Tb, 7.23. Найдено (%): С, 73.15; Н, 9.77;
N, 1.31; Tb, 7.19

Tb(CPDK₃₋₅)₃Phen, Выход: (76 %), т.пл.: 125°C. C₈₁H₁₀₇TbN₂O₆ (1362,74).
Вычислено (%): С, 71.34; Н, 7.91; N, 2.05; Tb, 11.65. Найдено (%): С, 71.28; Н, 8.07;
Tb, 11.17; N, 1.94.

Tb(CPDK₃₋₇)₃Phen: Выход: (63 %), т.пл.: 138°C, C₈₇H₁₁₉N₂O₆Tb (1447,81)
Вычислено, %: С, 72.17; Н, 8.28; N, 1.93; O, 6.63; Tb, 10.98. Найдено, %: С, 71.14;
Н, 8.35; Tb, 11.15; N, 1.89.

Tb(CPDK₅₋₇)₃Phen: Выход: (71 %), C₈₇H₁₁₉N₂O₆Tb (1530,93), т.пл.: 120°C, Выход: Вычислено (%): С, 72.91; Н, 8.62; N, 1.83; Tb, 10.37. Найдено (%): С, 72.45; Н, 8.74; Tb, 10.32, N, 1.80.

Gd(CPDK₃₋₅)₃bpy₁₇₋₁₇: Выход: (65 %), т.пл.: 143°C. C₁₁₃H₁₇₅GdN₂O₆ (1810). Вычислено (%): С, 74.78; Н, 9.72; N, 1.54; Gd, 8.66. Найдено (%): С, 74.37; Н, 10.01; N, 1.52; Gd, 8.48.

Gd(CPDK₃₋₅)₃Phen: Выход: (66 %), т.пл.: 106 °С. C₁₁₃H₁₇₅N₂O₆Gd (1481, 92). Вычислено (%): С, 71.43; Н, 7.92; N, 2.06; Gd, 11.55. Найдено (%): С, 70.99; Н, 8.33; N, 1.91; Gd, 11.50.

2.2 Получение пленочных материалов на основе комплексов Ln(III)

Получение микроразмерных застеклованных пленок комплексов Ln(III)

Тонкие микроразмерные пленки были получены путем стеклования из расплава комплекса между кварцевых пластин на нагревательном столике Linkam THMS600 по известной методике [101, 108, 148, 149, 151, 152, 153]. На предварительно очищенную кварцевую подложку размером 7×15×0,5 мм, наносили необходимое количество порошка комплекса лантаноидов, покрывали второй подложкой, затем нагревали до температуры перехода в состояние изотропного расплава и охлаждали до комнатной температуры с образованием оптически прозрачных аморфных пленок. Скорость нагревания и охлаждения образцов составляла 5 °С/мин, что позволяет сохранить оптические свойства используемых комплексов. Толщина полученных пленок контролируется с использованием тефлона, или микросфер на основе полистирола, или иного подходящего инертного к застеклованным синтезированным комплексам материала, который размещается на поверхности кварцевой подложки и варьируется по толщине от 3 до 20 мкм. Использование кварцевых подложек позволяет защитить полученный материал от воздействия атмосферного кислорода во избежание тушения люминесценции комплексов Ln(III) и фотодеструкции материала.

Получение микроразмерных выпаренных пленок комплексов Ln(III)

Микроразмерные пленки комплексов лантаноидов были получены путем выпаривания растворителя из растворов различной концентрации на кварцевой стеклянной подложке.

Получение наноразмерных пленок комплексов Ln(III)

Наноразмерные пленки комплексов лантаноидов были получены путем напыления при вращении методом (spin-coating) на кварцевой подложке. С этой целью были приготовлены растворы синтезированных комплексов с концентрацией 1×10^{-3} моль/л. В качестве растворителя был использован толуол марки «хч». Наноразмерные пленки комплексов получались при нанесении 0,3 мл раствора комплексов Ln(III) на кварцевую подложку размером 20×20 мм, установленную в spin-coater WS-650 MZ-23NPP by Laurel, после чего подложка приводилась во вращение. Лишний раствор комплекса Ln(III) удалялся при вращении. Полученную пленку, отжигали под вакуумом в 20 Мбар и температуре 50°C, в течение 40 минут для полного выпаривания растворителя.

2.3 Методы исследования

Спектры ЯМР ^1H записывали на спектрометре Bruker Avance 400 (400 МГц) в растворителе CDCl_3 . Элементный CHN-микроанализ выполнялся с помощью элементного анализатора CE Instruments EA-1110. Масс-спектры были получены с использованием масс-спектрометра LC-Ion Trap Bruker Esquire.

Термодинамические исследования

Термодинамические исследования фазовых переходов проводились в КФУ на кафедре физической химии. Термодинамические параметры исследуемых образцов были определены на дифференциальном сканирующем калориметре DSC

1 Star system фирмы Mettler Toledo в режиме нагревания и охлаждения со скоростями сканирования от 3 до 10 К/мин в герметично закрытых контейнерах из алюминия. Для каждого вещества брали два образца, количество опытов для каждого образца составляло не менее трех. Точность определения температур фазовых переходов в методе ДСК ± 0.5 К. Энтальпии фазовых переходов рассчитаны методом сравнения площадей калориметрических пиков с пиком фазового перехода эталонного вещества с известным тепловым эффектом. Точность определения этого метода составляет ± 3 %.

Значение энтальпии образца рассчитывается по формуле (9):

$$\Delta H_{обр} = \Delta H_{обр}^{уд} \cdot M_{обр} \quad (9)$$

где $\Delta H_{обр}^{уд}$ – удельное значение энтальпии образца; $M_{обр}$ – молекулярная масса образца, г/моль.

Энтропия фазовых переходов рассчитывалась по формуле (10):

$$\Delta S = \Delta H_{обр} / T \quad (10)$$

где $\Delta H_{обр}$ – энтальпия образца, кДж/моль; T – температура фазовых переходов, К.

Оптические исследования

Исследование фазовых переходов синтезированных систем было проведено на поляризационном оптическом микроскопе Olympus BX51 с высокоточной нагревательной системой Linkam (рисунок 30). Для проведения эксперимента небольшое количество исследуемого образца помещали между покровными стеклами. Далее устанавливали эти стекла на нагревательный столик микроскопа.



Рисунок 30 – Поляризационный оптический микроскоп Olympus BX51

Предельная температура и скорость нагрева задается вручную на дисплее температурной приставки. Температуры фазовых переходов регистрировали с точностью $t \pm 0.1$ %. Скорость нагревания и охлаждения образцов составляла 10 °С/мин. Изображение с микроскопа можно наблюдать как через окуляры, так и на дисплее подключенного компьютера. Тип мезофаз жидкокристаллических соединений определяли на основании сравнения наблюдаемых текстур с литературными данными [154].

Рентгеновские исследования

Метод малоуглового рентгеновского рассеяния

Данный метод использовался для получения количественной информации о размере и форме частиц агрегатов комплекса Ln(III). Измерения проводили с помощью малоуглового рентгеновского дифрактометра Nanostar фирмы Bruker AXS (излучение Cu K α , $\lambda = 1.5418$ Å, режим работы рентгеновской трубки 40 kV, 35 mA), оборудованном двумерным CCD детектором HiStar, который находится в Отделении рентгеноструктурных исследований Центра коллективного пользования ЦКП САЦ на базе Лаборатории дифракционных методов исследования ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН.

Монохроматизация и коллимация рентгеновского пучка осуществлялась парой взаимно-перпендикулярных зеркал Гёббеля и трех точечных коллиматоров диаметром 800, 450 и 700 микрон. Расстояние образец – детектор, равное 63,5 см, контролировалось с помощью калибровочного образца AgVh. Диапазон доступных значений углов рассеяния $0,1^\circ < 2\theta < 4,8^\circ$. Эксперименты выполнялись при комнатной температуре «на просвет»: образцы исследуемых пленок примерно одинаковой толщины и размерами 4×8 мм закреплялись на стандартном держателе образцов и помещались в вакуумируемую камеру дифрактометра.

С каждым образцом проводилось несколько экспериментов. В данные вносилась поправка на фоновое рассеяние. Интегрирование двумерных картин

рассеяния выполнялось с помощью пакета программ SAXS. Дальнейшая обработка данных и расчет структурных параметров выполнены с использованием программных пакетов SASdata, Peaks, Primus, Eva и оригинального программного обеспечения.

Данный метод позволяет определить углы, с помощью которых можно описать положение длинной оси молекулы, ее ориентацию и межслоевое расстояние, которое рассчитывается по формуле Брэгга (11):

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (11)$$

где λ - длина волны используемого излучения,

n – порядок отражения,

d – расстояние между плоскостями кристаллической решетки,

θ – угол рассеивания рентгеновских лучей.

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов выполнен на автоматическом дифрактометре «Bruker Каппа Apex II CCD» (графитовый монохроматор, $\lambda\text{MoK}\alpha$) при температуре 296 К. Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарных ячеек выполнены в программе APEX2. При помощи программы XPREP, интегрированной в пакет APEX2, выполняется определение пространственной группы и подготовка исходных файлов для расшифровки молекулярной структуры (определения координат атомов молекулы соединения в кристалле). Критерием уточнения структуры (в изотропном, затем в анизотропном приближении) является минимизация разности между интенсивностями рефлексов – экспериментально полученных и рассчитанных для данной структурной модели. По имеющимся координатам атомов молекулы соединения поводится анализ ее конформации, а также супрамолекулярной структуры, возникающей в кристалле между молекулами за счет реализации различного типа водородных связей и других типов взаимодействий.

Ультрафиолетовая и видимая оптическая спектроскопия

Ультрафиолетовые и видимые оптические спектры поглощения комплексов лантаноидов были получены на сканирующем двулучевом спектрофотометре Perkin Elmer Instrumental LAMBDA 35 UV/VIS Spectrophotometer. Источником излучения является вольфрамово-галогенная лампа для видимой области спектра и дейтериевая лампа для УФ-измерений, смена ламп автоматическая на волне 326 нм. Фотометрическая точность прибора $\pm 0,001$ А. Исследования проводили при комнатной температуре, спектральной шириной щели 1 нм и скоростью сканирования 240 нм/мин.

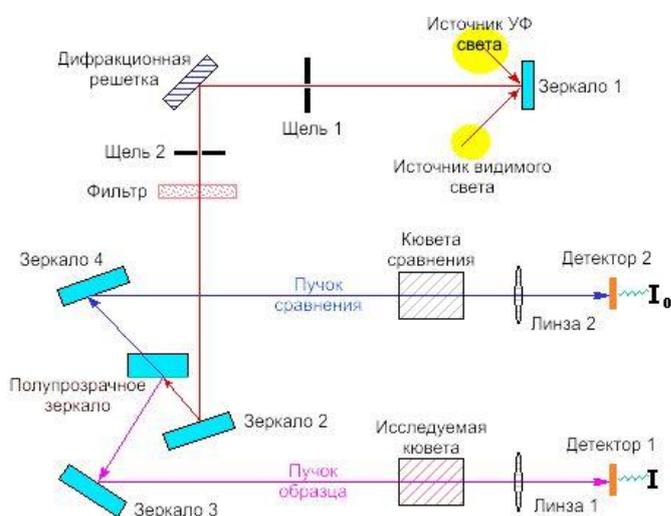


Рисунок 31 – Принципиальная схема сканирующего двулучевого спектрофотометра Perkin Elmer Instrumental LAMBDA 35 UV/VIS Spectrophotometer

Принципиальная схема сканирующего двулучевого спектрофотометра Perkin Elmer Instrumental LAMBDA 35 UV/VIS Spectrophotometer представлена на рисунке 31. Луч света от видимого или ультрафиолетового источника света разделяется на составляющие его длины волн с помощью призмы или дифракционной решетки. Каждый монохроматический пучок света (одной длины волны), в свою очередь, разделяется на два пучка равной интенсивности с помощью

полупрозрачного зеркала. Один луч - пучок образца (пурпурная линия) – проходит через небольшой прозрачный контейнер (кюветы), содержащий раствор исследуемого комплекса в гексане. Другой луч - пучок сравнения (синяя линия) - проходит через идентичную кювету, содержащую только гексан. Интенсивность этих световых пучков затем измеряется с помощью электронных датчиков и

сравнивается. Поглощение может быть представлено в виде пропускания ($T = 100\% \cdot I / I_0$) или оптической плотности ($A = \log(I_0/I)$). Длина волны максимального поглощения является характеристическим значением, обозначаемым как λ_{\max} .

Фотолюминесцентная спектрометрия

Исследования фотолюминесцентных свойств комплексов лантаноидов исследовали методом флуоресцентной оптической спектрометрии. Спектры люминесценции снимали на сканирующем спектрофлуориметре «Cary Eclipse» фирмы «Varian». Источник излучения в приборе – пульсирующая ксеноновая лампа с продленным временем жизни и шириной импульса 2 мкс. Эквивалентная мощность лампы 75 кВт. Оптический диапазон: возбуждение 200-900 нм, эмиссия 200-900 нм. Съемку пленок проводили с использованием специального держателя при положении 45° относительно падающего луча со спектральной шириной щелей возбуждения и эмиссии 5 нм.

Принципиальная схема сканирующего спектрофлуориметра «Cary Eclipse» (Varian) представлена на рисунке 32. Ксеноновая импульсная лампа – источник излучения. Монохроматор Черни-Тернера представляет собой дифракционную решетку. Свет от ксеноновой импульсной лампы попадает на монохроматор. В приборе реализована схема регистрации люминесценции под углом в 90° . Излученный образцом свет проходит через монохроматор и подается на фотоэлектронный умножитель.

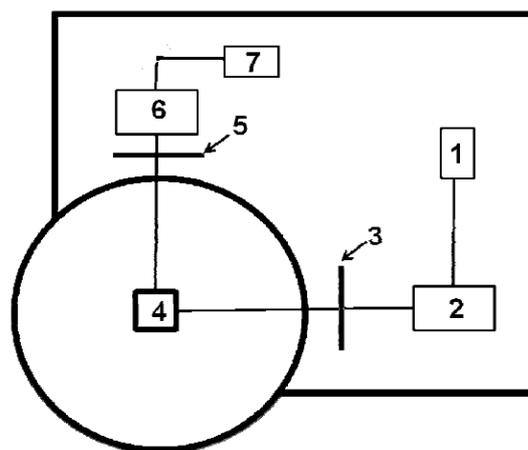


Рисунок 32 – Принципиальная схема спектрофлуориметра «Cary Eclipse» (Varian), где 1 – источник излучения, 2, 6 – монохроматоры, 3, 5 – система встроенных фильтров, 4 – образец, 7 – фотоэлектронный умножитель

Инфракрасная спектроскопия



Рисунок 33 – ИК-спектрометр ALPHA-T S/N 102706 («Bruker»)

ИК-спектры получали на Фурье-спектрометре ALPHA-T S/N 102706 («Bruker») (США) (рисунок 33) со спектральным диапазоном $400\text{-}4000\text{ см}^{-1}$, разрешением 4 см^{-1} . Пленки для ИК-спектроскопических исследований были подготовлены путем напыления при вращении на стекле из KBr (рисунок 34). В качестве растворителя использовали прозрачный в ИК-области четыреххлористый углерод. Благодаря данным, полученным из ИК-спектроскопических исследований, можно определить области характеристических частот, ответственных за агрегацию комплексов Ln(III).



Рисунок 34 – Напыленная пленка комплекса Eu(III) на стекле KBr (б)

Метод динамического и статического рассеяния света

Установление размеров агрегатов методом динамического светорассеяния и растворимость комплексов Ln(III) в различных растворителях методом статического светорассеяния проводилось с помощью анализатора частиц Malvern Zetasizer Nano ZS (Великобритания), оснащенный гелийнеоновым лазером (633 нм, 4 мВт). Метод ДРС основан на измерении диффузии частиц под действием

броуновского движения и преобразовании полученных результатов в гидродинамический размер частиц. Графическая интерпретация результатов измерений была получена с помощью программного обеспечения «DTS Application Software» компании Malvern Instruments. Статическое рассеяние света основано на исследовании средней интенсивности рассеянного света, позволяющий определить 2-ой вириальный коэффициент – как меру термодинамического сродства растворителя с растворенным веществом.

Метод сканирующей электронной микроскопии

Установление размеров агрегатов комплексов Ln(III) в пленках, полученных различными методами, проводилось с помощью сканирующей электронной микроскопией. Исследования проведены на оборудовании лаборатории «Спектроскопии, микроскопии и термического анализа» ЦКП ФГБОУ ВО «КНИТУ». Поверхность тонких органических пленок после разных методов осаждения была исследована с помощью сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss Evo (рисунок 35) и было получено ее изображение при помощи детектора вторичных электронов. Для исследования образцов методом СЭМ на поверхность органических пленок наносили проводящий слой. Осаждение происходило при помощи метода термовакuumного испарения графита на установке Quorum q150t es, толщина покрытия слоя графита 10-15 нм. Изображения поверхности застеклованного образца получали при токе зонда I Probe = 120 pA, при ускоряющем напряжении ЕНТ = 7.6 kV и фокусном расстоянии WD = 6 mm. Изображение поверхности выпаренного образца при токе зонда I Probe = 120 pA, при ускоряющем напряжении ЕНТ = 5.01 kV и фокусном расстоянии WD = 6 mm. Изображение напыленного образца было получено при токе зонда I Probe = 120 pA, при ускоряющем напряжении ЕНТ = 3.90 kV и фокусном расстоянии WD = 6.5 mm.



Рисунок 35 – Сканирующий электронный микроскоп Carl Zeiss Evo

Атомно-силовая микроскопия

Установление размеров агрегатов комплексов Ln(III) в пленках, полученных различными методами, проводилось с помощью атомно-силовой микроскопии. Исследования проведены на оборудовании каф. ФКХ ФГБОУ ВО «КНИТУ». Рельеф поверхностей исследуемых пленок был исследован на сканирующем зондовом микроскопе NT-MDT NanoEducator II в полуконтактном режиме зондами TESP-V2. Частота сканирования равнялась 1 Гц. Параметры обратной связи принимали следующие значения: Integral Gain = 0.5÷2, Proportional Gain = 5÷20.

Расчет квантовых выходов и эффективности сенсibilизации флюоресценции

Общий квантовый выход флюоресценции пленочных материалов на основе синтезированных координационных соединений лантаноидов был определен при нормальных условиях по стандартной методике [155] используя следующее уравнение:

$$\varphi_x = \varphi_{st} \times \frac{A_{st}}{A_x} \times \frac{I_x}{I_{st}} \times \frac{n_x}{n_{st}} \quad (12)$$

где φ_x и φ_{st} – квантовые выходы исследуемого и эталонного образца, соответственно; A_x , A_{st} – оптическая плотность исследуемого и эталонного образца;

I_x , I_{st} – площадь под кривой спектра флюоресценции исследуемого и эталонного образца; n_x , n_{st} – показатели преломления исследуемого и эталонного образца. В качестве эталонного образца был использован комплекс $\text{Eu}(\text{TТА})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ ($\phi = 21\%$) [156].

Внутренний квантовый выход флюоресценции был определен по следующей формуле [157]:

$$Q_{Ln}^{Ln} = \frac{\tau_{obs}}{\tau_{rad}} \quad (13)$$

где τ_{obs} – наблюдаемое время жизни люминесценции, τ_{rad} – излучательное время жизни. Излучательное время жизни флюоресценции было определено исходя из соотношения:

$$\frac{1}{\tau_{rad}} = A_{MD,0} \times n^3 \times \left(\frac{I_{tot}}{I_{MD}} \right) \quad (14)$$

где $A_{MD,0}$ – вероятность спонтанного излучения перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, равная $14,65 \text{ c}^{-1}$; n – показатель преломления среды; I_{tot}/I_{MD} – отношение общей площади излучения к площади ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ перехода.

Эффективность сенсбилизации флюоресценции рассчитывали по следующей формуле:

$$Q_{Ln}^L = n_{sens} \times Q_{Ln}^{Ln} \quad (15)$$

где Q_{Ln}^L – общий (относительный) квантовый выход флюоресценции; Q_{Ln}^{Ln} – внутренний квантовый выход флюоресценции; n_{sens} – эффективность сенсбилизации флюоресценции.

ГЛАВА 3 СИНТЕЗ КОМПЛЕКСОВ ТРИС(β-ДИКЕТОНАТОВ) ЛАНТАНОИДОВ(III) С РАЗЛИЧНЫМИ ОСНОВАНИЯМИ ЛЬЮИСА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ФАЗОВОГО ПОВЕДЕНИЯ

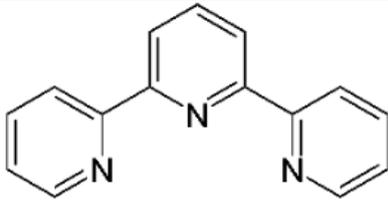
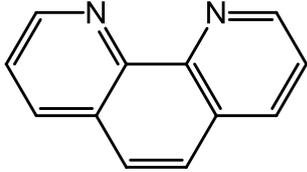
3.1 Синтез координационных соединений трис(β-дикетонатов) лантаноидов(III) с различными основаниями Льюиса

В соответствии с целью работы необходимо было получить соединения лантаноидов аморфной структуры, обладающие температурно-зависимой люминесценцией, с узкими полосами излучения, высоким квантовым выходом, длительным временем жизни и большим стоксовым сдвигом [96, 98]. Однако из-за запрещенного характера f-f переходов лантаноиды имеют очень низкие коэффициенты экстинкции, и, следовательно, заселение возбужденного состояния (состояний) излучающего иона лантаноида путем прямого возбуждения неэффективно. Одним из способов решения данной проблемы является использование высокопоглощающего лиганда, координированного с металлическим центром. Хромофор эффективно поглощает энергию возбуждения с последующей передачей энергии иону лантаноида, что приводит к металлцентрированной сенсibilизированной люминесценции. В качестве перспективных хромофоров хорошо себя зарекомендовали производные β-дикетонатов благодаря высокой эффективности переноса энергии, приводящие к интенсивной люминесценции [81, 92]. Несмотря на очевидные преимущества β-дикетонатных соединений лантаноидов, их практическое использование ограничено следующими проблемами, такие как низкая фото- и термостабильность и кристаллизуемость [100, 158, 159], что затрудняет получение пленочных материалов. Главной проблемой соединений лантаноидов является низкая устойчивость к деструктивному воздействию УФ света. С этой точки зрения УФ свет нецелесообразно использовать в качестве источников возбуждения. Это обуславливается их дороговизной и несовместимостью с пластиковыми оптическими элементами. Предлагаемый подход к решению вышеописанных

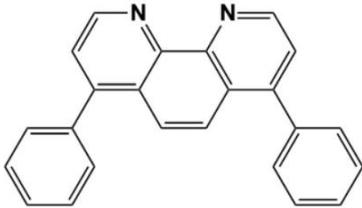
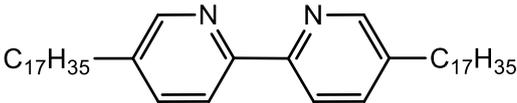
проблем основан на синтезе оригинальных анизометричных комплексов лантаноидов(III), особенности строения которого обеспечивают аморфность структуры, низкие значения температур плавления и высокую термостабильность [160, 96, 101, 148, 151, 152, 161]. Вследствие чего путем стеклования из расплава комплексов Ln(III) можно создавать оптически прозрачные застеклованные плёнки, которые отличаются фото- и термостабильностью, интенсивной люминесценцией, высокой светопропускающей способностью и эффективно поглощают свет в области 395-405 нм [159]. Важно отметить, что застеклованные плёнки получить из неаморфных соединений лантаноидов затруднительно [126].

Для решения этой задачи были выбраны координационные соединения трис(β -дикетонатов) лантаноидов с основаниями Льюиса, так как в них обеспечивается высокая эффективность люминесценции. Лиганды подбирались с учетом данных диаграммы излучающих переходов ионов лантаноидов и уровней энергии гомологов, используемых β -дикетонатов и оснований Льюиса, представленных в таблице 3.

Таблица 3 – Уровни энергии гомологов используемых β -дикетонатов и оснований Льюиса

β -дикетонаты	Уровень энергии, см ⁻¹	Основания Льюиса	Уровень энергии, см ⁻¹
CPDK _{3-Ph}	19200 [154]		22926 [163]
CPDK ₃₋₅	19700 [162]		22100 [164]

Продолжение таблицы 3

DK ₁₂₋₁₄	19880 [159]		20800 [165]
CPDK ₃₋₇	19685 [149]		23150 [162]

Теоретические и экспериментальные исследования показали, что для эффективной передачи энергии с лиганда на металл испускающий уровень металла должен находиться несколько ниже триплетного уровня 3T_1 лиганда, оптимальная разница составляет около 2000-5000 см^{-1} [4, 5]. Положение триплетных уровней для лигандов определяли из спектров фосфоресценции, измеренных для комплексов иона Gd(III) с аналогичными наборами лигандного окружения при температуре 77 К. Резонансный уровень иона Gd(III) имеет энергию порядка 32000 см^{-1} , что превосходит энергии триплетных уровней всех известных на данный момент органических лигандов. Поэтому эти комплексы не проявляют металл-центрированной люминесценции, что облегчает наблюдение слабой лигандной фосфоресценции. Важно отметить, что центральный ион металла оказывает лишь незначительное влияние на тонкую структуру возбужденных энергетических уровней лигандов. Энергии триплетных уровней взяты из положений спектральных максимумов гауссовых приближений для соответствующих полос излучения.

Была получена серия комплексов трис- β -дикетонатов лантаноидов с основаниями Льюиса (рисунок 36). В общей сложности синтезировано 22 комплекса лантаноидов, 10 из которых были новыми и неописанными ранее в литературе.

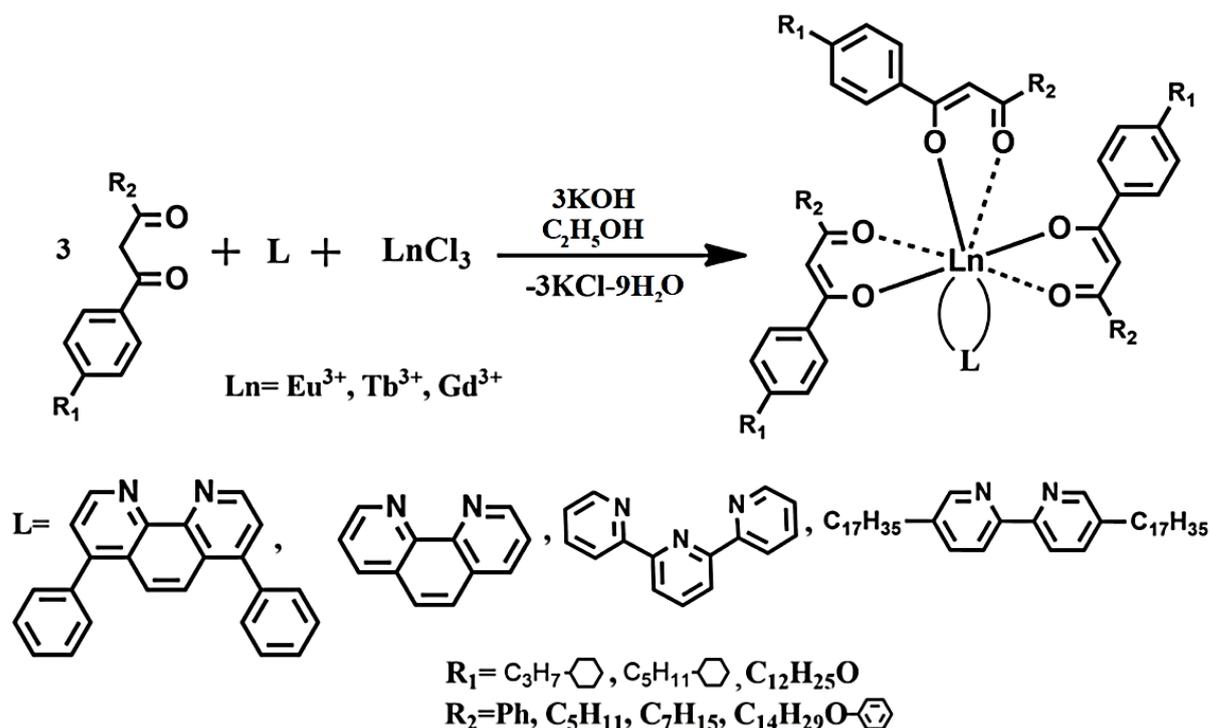


Рисунок 36 – Схема синтеза комплексов трис(β-дикетонатов) лантаноидов с основаниями Льюиса

Получение комплексов $\text{Ln}(\text{CPDK}_{\text{R}_1\text{-R}_2})_3\text{L}$ (рисунок 36) проходило в горячем 96% этаноле. Выпавший аморфный осадок выделяли с помощью горячего фильтрования, промывали горячим спиртом, и сушили в вакууме при остаточном давлении 20 МБар. Все комплексы имеют светло-желтую и белую окраску, хорошо растворимы в слабополярных и неполярных растворителях.

Состав и строение полученных соединений подтверждены данными ИК-спектроскопии, люминесценции, масс-спектрометрии, элементного и рентгеноструктурного анализа.

3.2 Исследование фазового поведения синтезированных комплексов Ln(III)

Исследование фазовых переходов синтезированных комплексов Ln(III) и идентификация жидкокристаллических свойств проводились по данным поляризационной оптической микроскопии (ПОМ) (по наблюдаемым текстурам устанавливали типы мезофаз и температуры фазовых переходов),

дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (изменение энтальпии и энтропии фазовых переходов).

По данным поляризационной оптической микроскопии, было обнаружено, что при использовании замещенных 2,2'-бипиридинов в качестве оснований Льюиса комплексы проявляют смектический и нематический мезоморфизм, в то время как аддукты с 1,10-фенантролином, 4,7-дифенил-1,10-фенантролином или 2,2';6',2"-терпиридином не являются жидкокристаллическими. Температуры фазовых переходов синтезированных комплексов Ln(III) и интервал существования мезофазы (ΔT), найденные методом поляризационной оптической микроскопии, представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Температуры фазовых переходов комплексов, найденные методом поляризационной оптической микроскопии и интервалы существования мезофазы (ΔT)

№	Название соединения	Фазовый переход	$T_{фп}$, К	Интервал существования мезофазы, К
1	Eu(CPDK ₃₋₅) ₃ terpy	G→I	383	-
2	Eu(DK ₁₂₋₁₄) ₃ terpy	G→I	348	-
3	Eu(DK ₁₂₋₁₄) ₃ BPhen	G→I	410	-
4	Eu(CPDK _{3-Ph}) ₃ BPhen	G→I	451	-
5	Eu(CPDK _{3-Ph}) ₃ Phen	G→I	415	-
6	Eu(CPDK ₃₋₅) ₃ BPhen	G→I	418	-
7	Eu(DK ₁₂₋₁₄) ₃ Phen	G→I	426	-
8	Eu(CPDK ₃₋₅) ₃ Phen	G→I	403	-
9	Eu(CPDK ₃₋₇) ₃ Phen	G→I	408	-
10	Eu(CPDK ₅₋₇) ₃ Phen	G→I	395	-

Продолжение таблицы 4

11	Eu(CPDK ₃₋₅) ₃ bpy ₁₇₋₁₇	G→SmA	353	64
		SmA→N	387	
		N→I	417	
12	Eu(CPDK _{3-Ph}) ₃ bpy ₁₇₋₁₇	G→SmA	340	55
		SmA→N	420	
		N→I	459	
13	Tb(CPDK ₃₋₅) ₃ terpy	G→I	381	-
14	Tb(DK ₁₂₋₁₄) ₃ terpy	G→I	345	-
15	Tb(DK ₁₂₋₁₄) ₃ BPhen	G→I	407	-
16	Tb(CPDK _{3-Ph}) ₃ BPhen	G→I	448	-
17	Tb(CPDK _{3-Ph}) ₃ Phen	G→I	418	-
18	Tb(CPDK ₃₋₅) ₃ BPhen	G→I	421	-
19	Tb(DK ₁₂₋₁₄) ₃ Phen	G→I	423	-
20	Tb(CPDK ₃₋₅) ₃ Phen	G→I	398	-
21	Tb(CPDK ₃₋₇) ₃ Phen	G→I	403	-
22	Tb(CPDK ₅₋₇) ₃ Phen	G→I	393	-

Как было отмечено ранее, существующие β-дикетонатные соединения Ln(III) являются кристаллическими и поэтому на их основе затруднительно создавать пленочные материалы [100]. Благодаря анизотропной структуре (наличие в молекулярной структуре ароматических, циклогексановых колец и длинных углеводородных радикалов) комплексы Ln(III) имеют аморфное строение, низкие температуры плавления и обладают способностью образовывать однородные оптически прозрачные пленки без кристаллических дефектов (рисунок 37) [160, 96, 101, 158, 148, 151, 152].

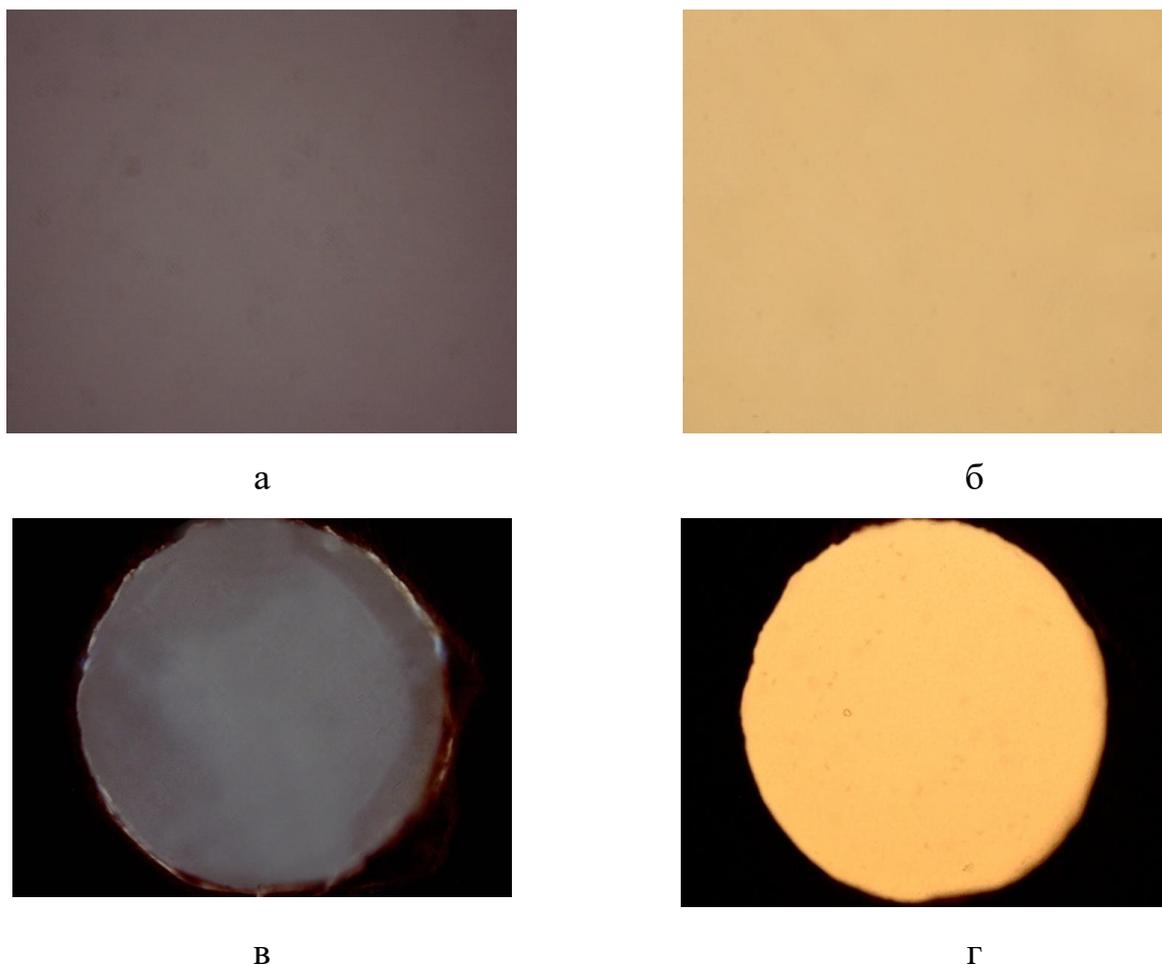


Рисунок 37 – Микрофотографии комплексов Ln(III) в поляризованном (а, в) и деполяризованном свете (б, г) на примере комплекса $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Phen}$

Комплексы $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Vru}_{17-17}$, $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-\text{ph}})_3\text{Vru}_{17-17}$ проявляли термостабильные нематическую и смектическую А мезофазы, что подтверждается совокупностью данных поляризационной оптической микроскопии (рисунок 38) и дифференциальной сканирующей калориметрией (рисунок 39). Микрофотографии текстур комплексов Ln(III) представлены на примере комплекса $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Vru}_{17-17}$, который проявлял как смектический А (рисунок 38 а), так и нематический мезоморфизм (рисунок 38 б).

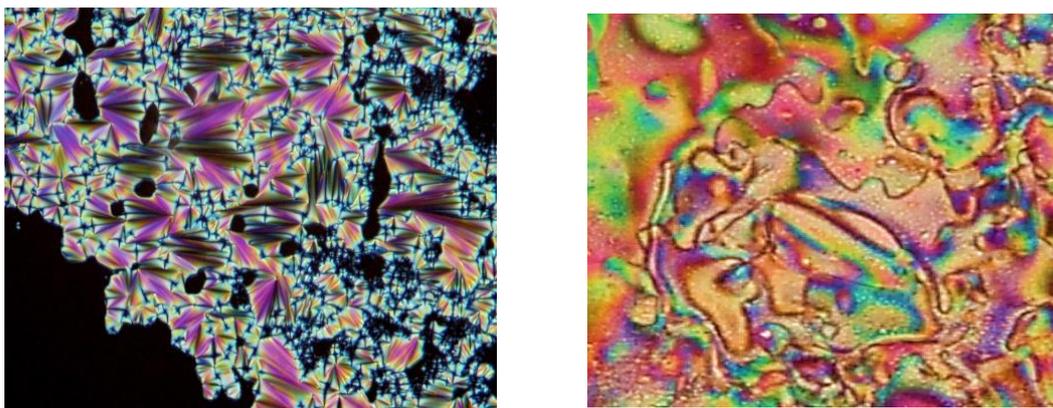


Рисунок 38 – Микрофотографии текстур при увеличении в 100 раз:
 а – веерная текстура смектической А мезофазы комплекса $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Vru}_{17-17}$
 при 353 К;
 б – шпирен текстура нематической мезофазы комплекса $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Vru}_{17-17}$
 при 387 К

Для определения термодинамических параметров фазовых переходов были проведены калориметрические исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии, представленные на примере некоторых мезоморфных и не мезоморфных комплексов $\text{Ln}(\text{III})$ (таблица 5).

Таблица 5 – Термодинамические параметры фазовых переходов на примере некоторых комплексов $\text{Ln}(\text{III})$

Соединение	Фазовый переход	$T_{\text{фп}}$, К	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль·К)	ΔT , К
1	2	3	4	5	6
$\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Phen}$	G→I	403	3,1	-	-
$\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{Phen}$	G→I	426	36,1	84,3	-
$\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-\text{ph}})_3\text{BPhen}$	G→I	412	-	-	-
$\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{vru}_{17-17}$	G→SmA	353	0,2	-	64
	SmA→N	387	0,1	-	
	N→I	417	1,9	4,6	

Продолжение таблицы 5

Tb(CPDK ₃₋₇) ₃ Phen	G→I	403	2,6	-	-
Tb(DK ₁₂₋₁₄) ₃ Phen	G→I	423	44,4	108,2	-

Как видно из таблицы 5, для жидкокристаллического комплекса Eu(CPDK₃₋₅)₃bpy₁₇₋₁₇ малые значения ΔH перехода SmA → N свидетельствуют о незначительном изменении молекулярной упаковки при переходе из смектической в нематическую фазы. Это говорит о том, что упаковка молекул в мезофазе имеет низкий порядок и фазы являются маловязкими. Подобные значения термодинамических параметров фазовых переходов являются характерными для лантанидомезогенов [88, 166]. Фазовый переход g → SmA зачастую невозможно идентифицировать методом ДСК вследствие того, что в твердом состоянии образец представляет собой аморфную пластичную массу. В свою очередь, для не мезоморфных комплексов лантаноидов замена алифатических углеводородных заместителей в структуре β -дикетона ароматическими или увеличение длины алкильного заместителя в структуре основания Льюиса, приводит к повышению температуры фазовых переходов и возрастанию ΔH .

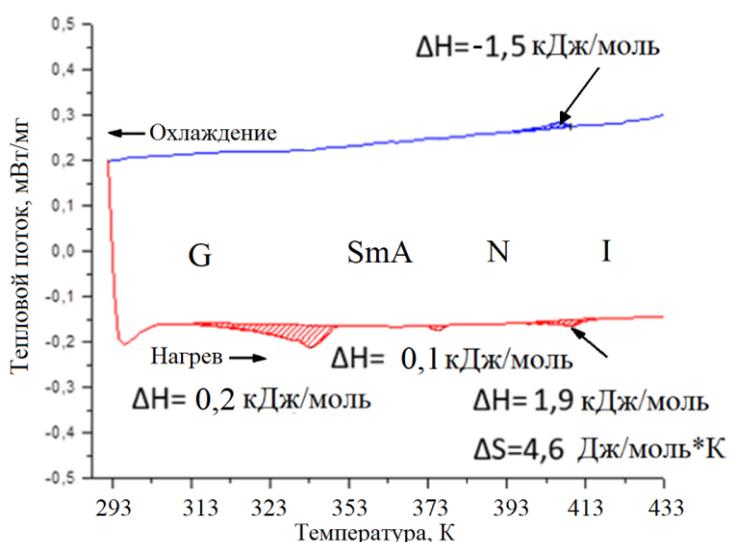


Рисунок 39 – Термограмма ДСК комплекса Eu(CPDK₃₋₅)₃bpy₁₇₋₁₇ при нагреве и охлаждении 10 °С/мин

ДСК термограммы мезоморфных комплексов Ln(III) представлены на примере комплекса Eu(CPDK₃₋₅)₃bpy₁₇₋₁₇ (рисунок 39). Особенностью данного соединения является то, что при охлаждении до комнатной температуры он постепенно стеклится с сохранением упаковки молекул, полученной в мезофазе. Это подтверждается сохранением

текстуры смектической А мезофазы, наблюдаемой методом ПОМ, при переходе в аморфное состояние и отсутствием пика кристаллизации комплекса на термограмме ДСК. Поэтому появляется возможность сохранять при комнатной температуре ориентацию, заданную в мезофазе [165, 167].

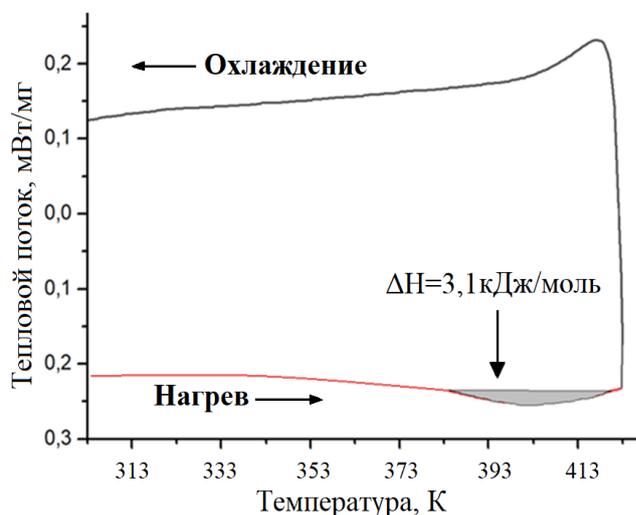


Рисунок 40 – Термограмма ДСК комплекса $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Phen}$ при нагреве и охлаждении $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$

Некоторые из предлагаемых соединений содержат в пленках кристаллические включения, как показано на примере комплекса $\text{Eu}(\text{CPDK}_{12-14})_3\text{Phen}$, которые не влияют на оптическое качество пленок [146]. Такой тип пленок хорошо описан в литературе [168]. Длительные эксперименты показали, что прозрачность пленок не меняется месяцами.

На основании данных ПОМ и ДСК исследований синтезированных комплексов $\text{Ln}(\text{III})$ были определены следующие закономерности:

Уникальным свойством предлагаемых соединений является их способность к стеклованию при охлаждении из изотропного расплава с образованием оптически прозрачных пленочных материалов. Это подтверждается (на примере диаграммы ДСК не мезоморфного комплекса $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Phen}$) отсутствием пика кристаллизации на кривой охлаждения (рисунок 40)[167].

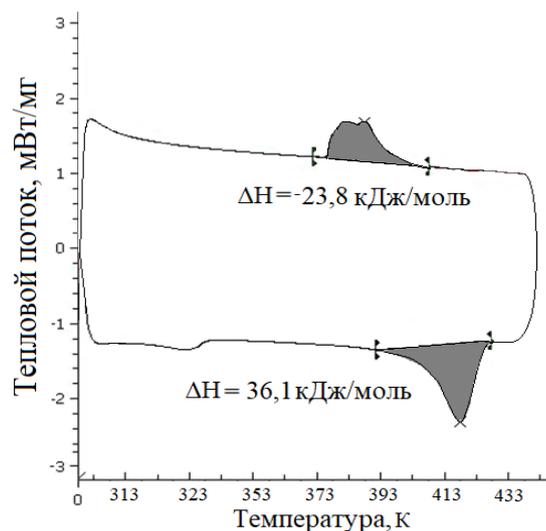


Рисунок 41 – Термограмма ДСК комплекса $\text{Eu}(\text{CPDK}_{12-14})_3\text{Phen}$ при нагреве и охлаждении $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$

- Благодаря анизотропной структуре, полученные комплексы являются аморфными, поэтому имеют низкие температуры плавления и обладают способностью образовывать однородные пленки без кристаллических дефектов.

- По данным поляризационной оптической микроскопии, было обнаружено, что при использовании замещенных 2,2'-бипиридинов в качестве оснований Льюиса комплексы проявляют смектический и нематический мезоморфизм, в то время как аддукты с 1,10-фенантролином, 4,7-дифенил-1,10-фенантролином или 2,2';6',2"-терпиридином не являются жидкокристаллическими.

- Для жидкокристаллического комплекса $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{bpy}_{17-17}$ малые значения ΔH и ΔS фазовых переходов $G - \text{SmA}$ и $N - I$ свидетельствуют о том, что упаковка молекул в мезофазе имеет низкий порядок и фазы являются маловязкими.

- Для немезоморфных комплексов $\text{Ln}(\text{III})$ замена алифатических углеводородных заместителей в структуре β -дикетона ароматическими или увеличение длины алкильного заместителя в структуре основания Льюиса, приводит к повышению температуры фазовых переходов и возрастанию ΔH .

ГЛАВА 4 РАСТВОРЫ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТРИС(В-ДИКЕТОНАТОВ) ЕВРОПИЯ(III)

4.1 Оптические свойства растворов комплексов Ln(III)

В связи с высокой склонностью к самоорганизации β -дикетонатов лантаноидов вызывает интерес спектральное поведение этого класса соединений в различных растворителях. В соответствии с целью работы было изучено влияние полярности растворителя на оптические и люминесцентные свойства растворов комплексов Ln(III), которые оказались весьма чувствительными к происходящим процессам ассоциации. Для оценки полярности растворителей, как правило, используют диэлектрическую проницаемость (ϵ) и дипольные моменты (μ). Теория диэлектрической проницаемости показывает, что это свойство (ϵ) связано с дипольным моментом растворителей (μ) и в общем случае наблюдается симбатность изменения этих величин.

Синтезированные ранее в научной группе Ю.Г. Галяметдинова неполярные β -дикетонатные соединения лантаноидов имели значения $\epsilon \sim 3-6$ [168]. Варьируя природу растворителя с различными значениями ϵ и μ , было оценено поведение комплексов Ln(III) в данных средах. В качестве физико-химических свойств для изучения сольватохромных процессов в комплексах Ln(III) были выбраны спектры поглощения и возбуждения. Данные свойства наглядно демонстрируют происходящие изменения строения супрамолекулярных агрегатов в зависимости от различных факторов.

Известно, что в растворах могут образовываться 2 вида ассоциатов J- и H-. В ассоциатах первого типа наблюдается смещение спектров поглощения и/или возбуждения в длинноволновую область, в ассоциатах второго типа проявляется коротковолновый сдвиг [47]. В агрегатах первого типа, центры молекул сильно смещены относительно друг друга, аналогично «кирпичной кладке». В агрегатах второго типа реализуется стекнинг или вертикальная упаковка молекул.

В связи с этим было изучено влияние концентрации растворов комплекса Eu(III) в различных растворителях (гексан, диоксан, четыреххлористый углерод, толуол, хлороформ, этилацетат, ТГФ, дихлорметан) на спектры поглощения. Характеристики растворителей представлены в таблице 6 [169].

Таблица 6 – Свойства растворителей

Наименование растворителей	Диэлектрическая проницаемость	Дипольный момент
Гексан	1,89	0 D
Диоксан	2,20	0,37 D
CCl ₄	2,23	0 D
Толуол	2,38	0,36 D
Хлороформ	4,72	1,06 D
Этилацетат	6,10	1,78 D
ТГФ	7,39	1,63 D
Дихлорметан	9,08	1,62 D

Интерпретация электронных спектров поглощения представлена на примере комплекса Eu(CPDK₃₋₅)₃Phen в толуоле [101, 167]. Спектр поглощения раствора β-дикетонатного лиганда CPDK₃₋₅ состоит из широкой полосы с максимумом на длине волны 314 нм. Спектр поглощения раствора комплекса Eu(CPDK₃₋₅)₃Phen подобен спектру поглощения раствора лиганда CPDK₃₋₅, однако его максимум сдвинут на 6 нм в длинноволновую область (рисунок 42), что объясняется координацией иона европия с лигандным окружением. Связывание ионов Eu(III) с выбранной комбинацией лигандов обеспечивает высокое оптическое поглощение в спектральном диапазоне 200-380 нм. Подобие спектров поглощения растворов Eu(CPDK₃₋₅)₃Phen и CPDK₃₋₅ указывает на то, что наблюдаемая полоса соответствует синглет-синглетным переходам в β-дикетонатных лигандах CPDK₃₋₅. Из спектра поглощения видно (рисунок 42), что лиганд Phen не поглощает свет

на длине волны 337 нм. Его основная роль состоит в замещении молекул воды во внутренней координационной сфере иона Eu(III) и стабилизации комплекса $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Phen}$, что замедляет скорость процессов безызлучательной релаксации и увеличивает интенсивность люминесценции ионов Eu(III) . Таким образом, рассмотренные факты свидетельствуют, что наблюдаемые синглет-синглетные переходы локализованы в β -дикетонатных лигандах CPDK_{3-5} . Из спектра поглощения раствора комплекса $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Phen}$ следует, что энергия S_1 состояния лигандов CPDK_{3-5} составляет величину 28980 см^{-1} .

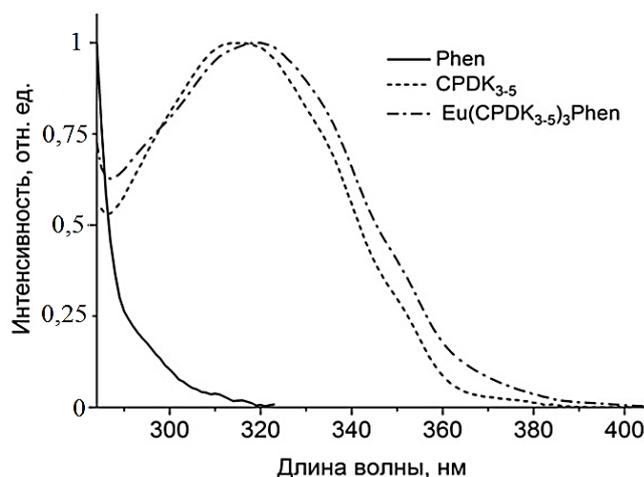


Рисунок 42 – Нормированные спектры поглощения растворов лигандов Phen (сплошная линия), CPDK_{3-5} (штриховая линия) и комплекса $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Phen}$ (штрихпунктирная линия) в толуоле с концентрацией $1,25 \times 10^{-5}$ моль/л

Следующим этапом было изучено влияние полярности растворителей на оптические свойства растворов. С этой целью были приготовлены растворы $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Phen}$ с концентрацией $C=10^{-3}$ моль/л в различных растворителях. Спектры оптического поглощения растворов комплексов можно рассматривать как суперпозицию отдельных спектров свободных лигандов. Из рисунка 43 видно, что максимумы поглощения незначительно зависят от вида растворителя.

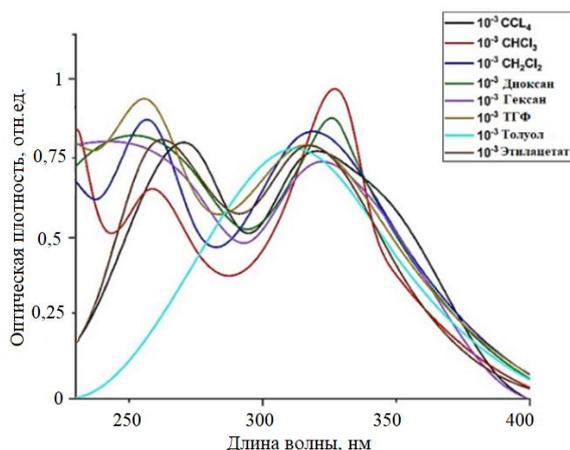


Рисунок 43 – Спектры поглощения раствора $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3.5})_3\text{Phen}$ во всех растворителях при $C=10^{-3}$ моль/л

Авторами [150] было показано, что увеличение концентрации растворов комплексов $\text{Ln}(\text{III})$ приводило к изменениям в спектрах поглощения, вызванное образованием агрегатов. В связи с этим, были приготовлены растворы различной концентрации ($C=10^{-5}$ - 10^{-2} М) комплекса $\text{Eu}(\text{III})$ в толуоле и исследованы их оптические свойства. Из параметров электронных спектров были вычислены молярные коэффициенты экстинкции и построены графики зависимости данных коэффициентов от концентрации растворов комплексов $\text{Eu}(\text{III})$ (рисунок 44 а).

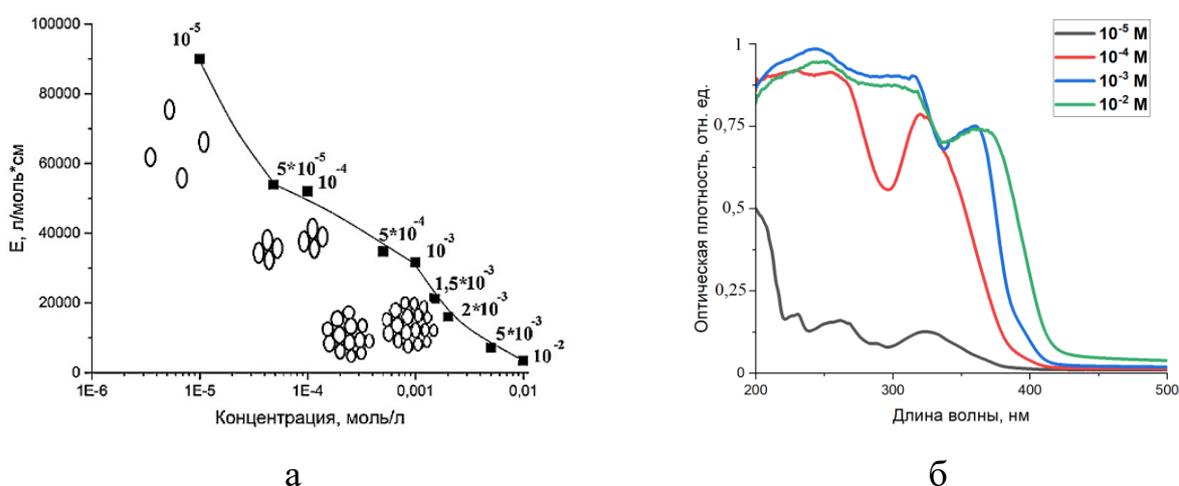


Рисунок 44 – Зависимость коэффициента экстинкции растворов комплекса $\text{Eu}(\text{III})$ при различной концентрации в толуоле (а); Спектры поглощения растворов комплекса $\text{Eu}(\text{III})$ в толуоле при различных концентрациях (б)

Таким образом, при исследовании концентрационной зависимости было установлено, что увеличение концентрации комплекса в растворе больше 10^{-3} М приводит к ассоциации комплекса, что подтверждается нелинейным характером прямой (а) и смещением максимумов поглощения в длинноволновую область (б) (рисунок 44)

4.2 Определение растворимости комплексов Ln(III) методом статического светорассеяния

Одним из наиболее эффективных методов оценки термодинамического сродства растворителей с соединениями лантаноидов является непосредственная оценка их взаимной растворимости, так называемого второго вириального коэффициента A_2 . Чем больше значение вириального коэффициента A_2 , тем лучше растворитель. Если, $A_2=0$, то такой растворитель является идеальным. В термодинамически «плохом» растворителе значения отрицательны [170].

Второй вириальный коэффициент определяли методом статического светорассеяния, который подчиняется уравнению Дебая (9):

Уравнение Дебая:

$$\frac{K c}{R_{\theta}} = \frac{1}{M_w} + 2A_2 c, \quad (9)$$

где c – концентрация раствора, K – оптическая постоянная, $K = \frac{2\pi^2 n^2 (\frac{dn}{dc})^2}{\lambda^4 N_A}$, n – показатель преломления растворителя, dn/dc – инкремент показателя преломления системы, λ -длина волны света, N_A -число Авогадро, M_w – средневесовая молекулярная масса исследуемого соединения, R_{θ} – избыточное рассеяние света под углом 90° и равное разности раствора и растворителя.

Для определения вириального коэффициента на первоначальном этапе нужно было получить инкремент из зависимости показателя преломления от

концентрации растворов комплекса Eu(III) в различных растворителях. Для этой цели были приготовлены растворы комплексов Eu(III) различной концентрации $C = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$, $2 \times 10^{-5} \text{ M}$, $1 \times 10^{-4} \text{ M}$, 2×10^{-4} , $1 \times 10^{-3} \text{ M}$, $2 \times 10^{-3} \text{ M}$, $5 \times 10^{-3} \text{ M}$, $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ в различных растворителях. В данной работе для оценки растворимости использовали неполярный толуол и более полярный дихлорметан.

Для определения показателя преломления каплю раствора помещали между призмами рефрактометра RL-2. Точность термостатирования растворов составляла $\pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$. На основе полученных данных была построена зависимость показателя преломления от концентрации растворов в различных растворителях (рисунок 45). Инкремент показателя dn/dc преломления вычисляли как тангенс угла наклона прямой зависимости показателя преломления от концентрации растворов комплекса Eu(III). Таким образом dn/dc для растворов комплекса Eu(III) в толуоле составил 0,106 (рисунок 45 а), а в дихлорметане 0,175 (рисунок 45 б), соответственно.

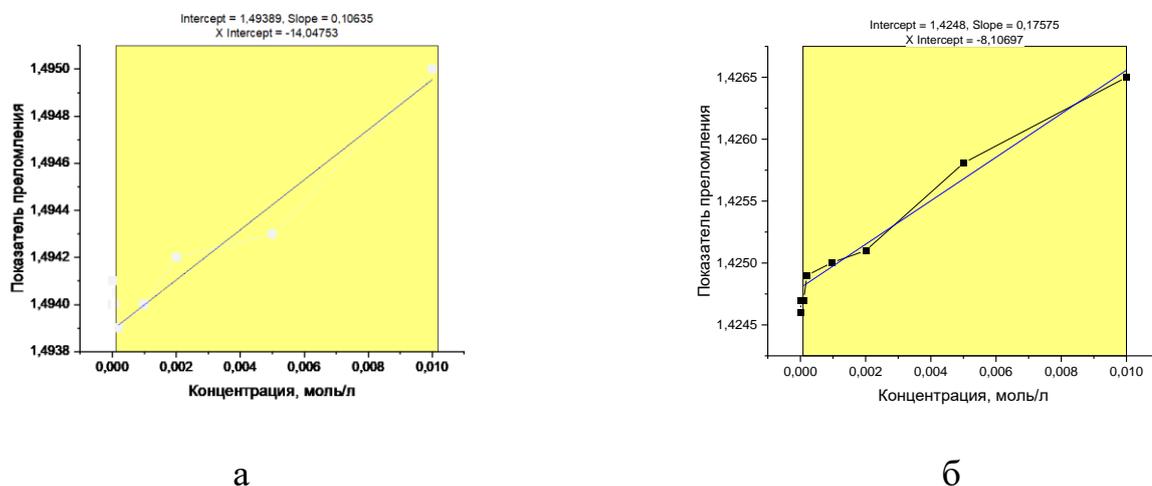


Рисунок 45 – Зависимость показателя преломления раствора комплекса Eu(CPDK₃₋₅)₃Phen от концентрации в толуоле (а), в дихлорметане (б)

На следующем этапе необходимо было получить второй вириальный коэффициент A_2 , который определялся как тангенс угла наклона прямой из зависимости KC/R_0P от концентрации растворов комплекса Eu(CPDK₃₋₅)₃Phen в

толуоле и дихлорметане. Было определено, что комплексы лучше растворяются в неполярных и слабополярных растворителях, что подтверждено значениями вириального коэффициента A_2 , определенного методом статического рассеяния света (таблица 7).

Таблица 7 – Значения вириального коэффициента для растворов комплекса Eu(III) в различных растворителях

Растворитель	Вириальный коэффициент A_2 , мл·моль/г ²
Толуол	$8,5 \cdot 10^{-4}$
Дихлорметан	$-4,1 \cdot 10^{-4}$

Поскольку значение вириального коэффициента A_2 для раствора комплекса Eu(CPDK₃₋₅)₃Phen в толуоле > 0 , то растворитель является термодинамически «хорошим». В свою очередь, значение вириального коэффициента A_2 для раствора комплекса Eu(CPDK₃₋₅)₃Phen в дихлорметане < 0 , следовательно, растворитель для данных комплексов является термодинамически «плохим».

4.3 Люминесцентные свойства растворов комплексов Ln(III)

На следующем этапе были исследованы люминесцентные свойства растворов комплекса Eu(CPDK₃₋₅)₃Phen различной концентрации. Установление влияния полярности растворителей на люминесцентные свойства растворов комплекса Eu(III) было показано на примере неполярного растворителя толуола (а) и более полярного дихлорметана (б) (рисунок 46). При облучении УФ-светом на длине волны 330 нм при комнатной температуре раствор синтезированного комплекса Eu(III) в толуоле ($C = 1 \times 10^{-5}$ М, 2×10^{-5} М, 1×10^{-4} М, 2×10^{-4} , 1×10^{-3} М) демонстрирует характеристические полосы переходов иона Eu^{3+} в диапазоне 400-

750 нм, что согласуется с литературными данными (рисунок 46 а) [171]. Узкие пики, наблюдаемые в спектрах излучения, соответствуют переходам между возбужденным уровнем 5D_0 и J-подуровнями основного мультиплета 7F (7F_J , $J = 0-4$), характерным для иона Eu^{3+} [171]. Наиболее интенсивной линией является сверхчувствительный электродипольный переход $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ около 612 нм. MD-переход $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (в области спектра 585-600 нм) слабо зависит от локального окружения ионов Eu^{3+} в отличие от электродипольного перехода $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (в области спектра (610-630 нм)). Вследствие координации ионов лантаноидов с лигандным окружением, электродипольный переход $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ становится самым интенсивным в спектре люминесценции. Чем ниже симметрия координационного полиэдра комплекса Eu^{3+} , тем интенсивнее сверхчувствительный переход $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, и коэффициент асимметрии $I(ED)/I(MD)$ больше. Таким образом, отношение интенсивности электро-дипольного перехода к магнитно-дипольному ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2/{}^5D_0 \rightarrow ^7F_1$) составило 16,2, что характерно для β -дикетонатных комплексов $Eu(III)$ [171].

Ранее методом статического рассеяния света (разд. 4.2) было установлено, что хорошей растворимостью обладал комплекс $Eu(III)$ в толуоле. Эти данные были сопряжены с методом спектрофлуориметрии, исходя из которых, было показано, что растворимость комплексов напрямую связана с эффективностью люминесценции. Из полученных данных было определено, что наибольшей интенсивностью люминесценции обладал раствор комплекса $Eu(III)$ в толуоле (рисунок 46 а). В свою очередь, при регистрации спектров возбуждения и люминесценции растворов комплекса $Eu(III)$ в более полярном дихлорметане наблюдались более низкие значения интенсивности люминесценции (рисунок 46 б). Кроме того, в спектрах возбуждения растворов комплексов $Eu(III)$ (рисунок 46), аналогично спектрам поглощения (рисунок 44 б), с увеличением концентрации также происходит смещение в длинноволновую область [172]. Таким образом, было установлено, что образуются J-ассоциаты [47, 53].

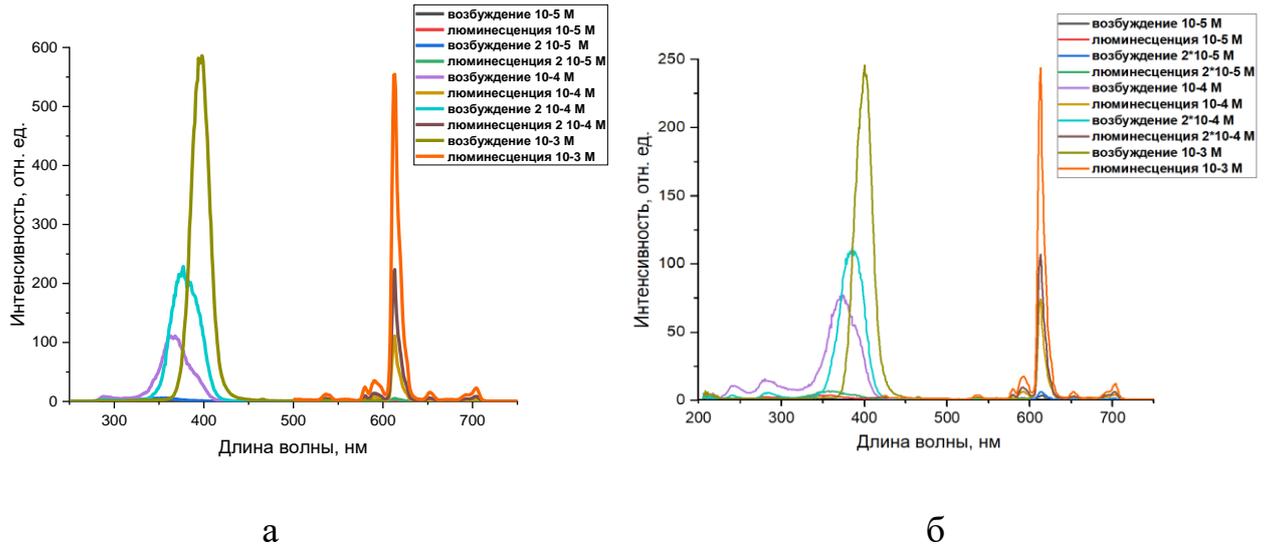


Рисунок 46 – Спектры возбуждения и люминесценции растворов комплекса Eu(III) в толуоле (а) и дихлорметане (б)

С целью установления растворимости и эффективности люминесценции, были исследованы люминесцентные свойства растворов комплекса Eu(III) в других растворителях. Из полученных данных (рисунок 47), можно заметить, что увеличение полярности растворителя приводит к низким значениям интенсивности люминесценции комплексов Eu(III) и, следовательно, плохой растворимости, как в случае CH_2Cl_2 .

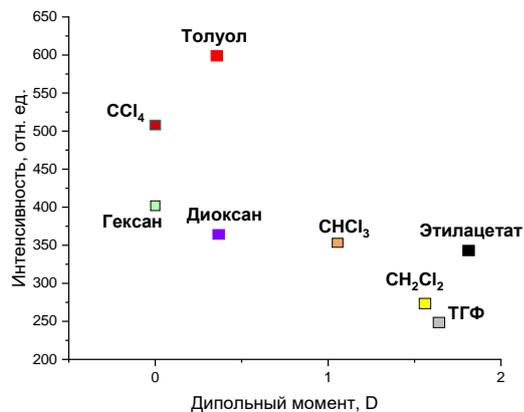


Рисунок 47 – Зависимость интенсивности люминесценции от дипольного момента растворов комплекса Eu(III) в различных растворителях

Таким образом, полярные растворители с большими значениями диэлектрической проницаемости и дипольного момента вносят существенный вклад в тушение люминесценции ионов Eu^{3+} .

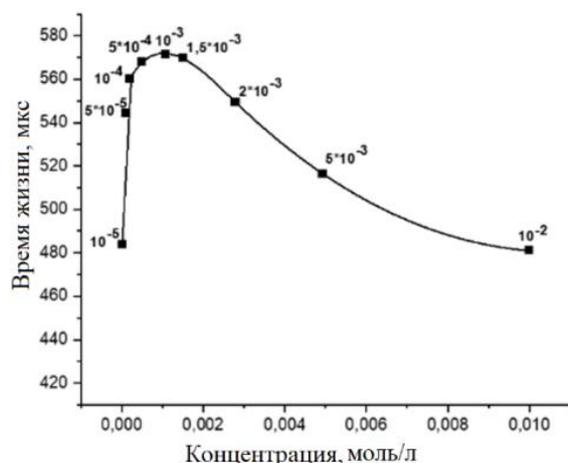


Рисунок 48 – Зависимость времени жизни люминесценции растворов комплекса $\text{Eu}(\text{III})$ от их концентрации

более 10^{-3} М, при которой наблюдалось концентрационное тушение люминесценции ионов Eu^{3+} (рисунок 48).

4.4 Определение гидродинамического радиуса ассоциатов комплексов $\text{Ln}(\text{III})$ методом динамического светорассеяния

С целью установления корреляции образуемых J-ассоциатов с их размером были проведены исследования гидродинамического радиуса частиц на примере комплекса $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3.5})_3\text{Phen}$ в толуоле методом динамического рассеяния света. Было определено, что гидродинамический радиус ассоциатов при концентрации до $C=10^{-3}$ М варьируется от 200 до 500 нм [172], при концентрации выше 10^{-3} М гидродинамический радиус составил 600-1200 нм, соответственно (рисунок 49).

Концентрационное тушение люминесценции ионов $\text{Ln}(\text{III})$ является одним из главных факторов безызлучательной релаксации в результате ассоциации комплексов лантаноидов [12]. Существенным оказывается влияние концентрации на время жизни возбужденного состояния ионов Eu^{3+} . При исследовании времени жизни люминесценции растворов комплекса $\text{Eu}(\text{III})$ в толуоле различной концентрации было подтверждено образование ассоциатов комплекса при концентрации

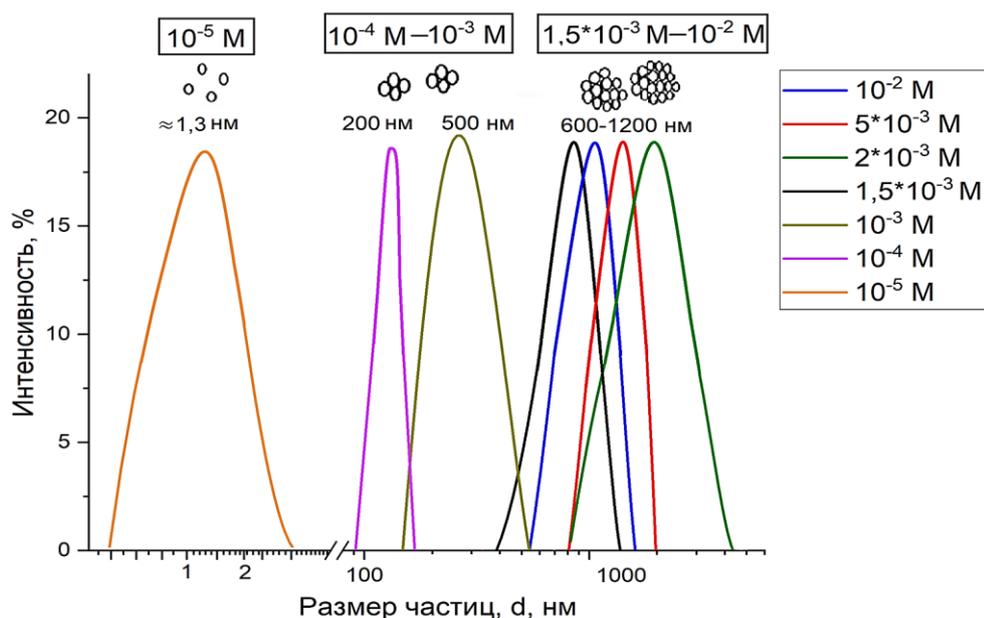


Рисунок 49 – Логарифмическая зависимость интенсивности рассеяния от размера частиц комплекса $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3.5})_3\text{Phen}$ в толуоле

Таким образом, по результатам исследований синтезированных координационных соединений лантаноидов комплексом физико-химических методов были установлены следующие закономерности:

- Определено, что комплексы $\text{Ln}(\text{III})$ хорошо растворяются в слабополярных и неполярных растворителях; хорошая растворимость комплексов $\text{Ln}(\text{III})$ связана симбатно с эффективностью люминесценции. Показано, что наибольшей интенсивностью люминесценции обладал раствор комплекса $\text{Ln}(\text{III})$ в толуоле.
- В спектрах возбуждения, аналогично спектрам поглощения, с ростом концентрации растворов наблюдается батохромный сдвиг полос, обусловленный образованием J-ассоциатов комплекса $\text{Ln}(\text{III})$.
- Установлено, что гидродинамический радиус ассоциатов при концентрации до $C=10^{-3}$ M варьируется от 200 до 500 нм, при концентрации более 10^{-3} M гидродинамический радиус составил 600-1200 нм, соответственно.

ГЛАВА 5 ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТРИС(В-ДИКЕТОНАТОВ) ЕВРОПИЯ(III) И ТЕРБИЯ(III)

5.1 Исследование оптических и люминесцентных свойств пленок на основе комплексов Eu(III) и Tb(III)

Синтезированные комплексы, благодаря особенностям строения (анизотропная геометрия, наличие длинных алкильных цепей в торцевых частях молекул), обладают высокой термостабильностью и низкими температурами плавления, что позволяет создавать на их основе оптически прозрачные пленки без кристаллических дефектов [101, 146, 147, 154, 165, 173, 174, 151]. В связи с этим на следующем этапе на основе комплексов Ln(III) были получены пленки тремя способами: напылением при вращении, выпариванием растворителя и стеклованием из расплава. Надмолекулярная организация и оптические свойства пленок имели существенные различия (рисунок 50 а, б).

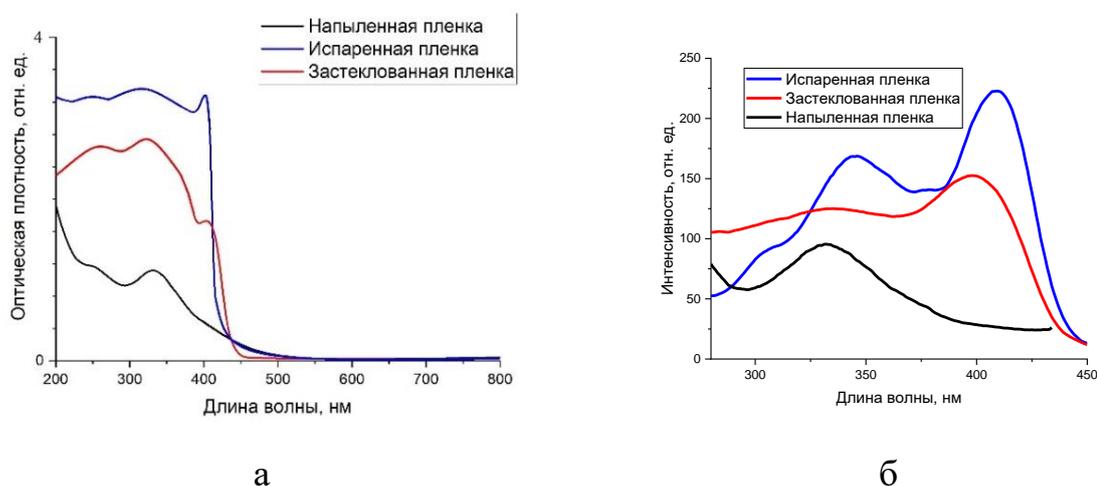


Рисунок 50 – Спектры поглощения (а) и возбуждения (б) пленок комплекса Eu(III)

Исходя из спектров поглощения видно, что в пленках, полученных путем стеклования и испарения (рисунок 50 а), образуются агрегаты по аналогии с концентрированными растворами ($C=10^{-3}$ М) с максимумом на длине волны $\lambda=400$

нм (рисунок 44 б). В пленках, полученных методом спин-коутинг (рисунок 50 а), агрегаты не образуются и их спектры схожи со спектрами разбавленных растворов ($C=10^{-5}$ М) с максимумом на длине волны $\lambda=330$ нм (рисунок 44 б). Это же подтверждается сопоставлением спектров возбуждения пленок (рисунок 50 б) и растворов (рисунок 46).

Исследование оптических и люминесцентных свойств пленок показано на примере пленок, полученных путем стеклования из расплава. Предлагаемый способ получения пленок позволяет изолировать комплекс от содержащегося в атмосфере кислорода и тем самым избежать процессов фотодеградациии под действием длительного воздействия УФ излучения [146, 154, 167]. Результаты исследования спектров светопропускания пленок в диапазоне 200-1000 нм представлены на примере комплексов Eu(III) (рисунок 51).

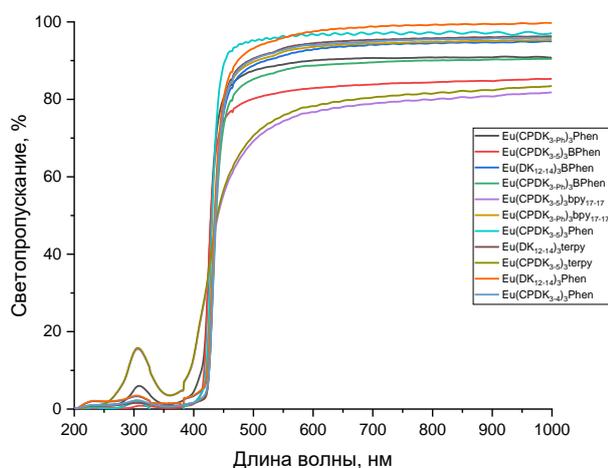


Рисунок 51 – Спектры пропускания пленок комплексов Eu(III)

Из данных УФ-спектроскопии видно, что полученные пленки на основе комплексов Eu(III), за исключением ЖК комплексов $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{bpy}_{17-17}$ и $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-\text{ph}})_3\text{bpy}_{17-17}$, обладают высокой светопропускающей способностью (более 80 %) во всем видимом и ближнем ИК диапазоне длин волн (450-800 нм) и эффективно поглощают свет в области 385-405 нм. Низкое светопропускание ЖК

комплексов обусловлено сохранением упаковки молекул приобретенной в мезофазе при охлаждении и, как следствие, происходит рассеяние света жидкокристаллическими доменами [175, 176].

На следующем этапе были исследованы люминесцентные свойства застеклованных пленок синтезированных комплексов лантаноидов (рисунок 52). Спектры люминесценции пленок комплексов Eu(III) показаны на рисунке 52 а. Синтезированные комплексы европия(III) при облучении ультрафиолетовым светом на длине волны максимумов возбуждения дикетонов, показали сильную «красную» фотолюминесценцию, состоящую из узких эмиссионных полос, соответствующих $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (579 нм), $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (592 нм), $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (612 нм) и $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ (652 нм) переходам иона Eu(III). При этом наибольшей интенсивностью люминесценции обладала пленка на основе комплекса Eu(DK₁₂₋₁₄)₃Phen. Это обусловлено наличием сопряженных колец, располагающихся в структуре, которые обеспечивают эффективный перенос энергии с лиганда на ион лантаноида.

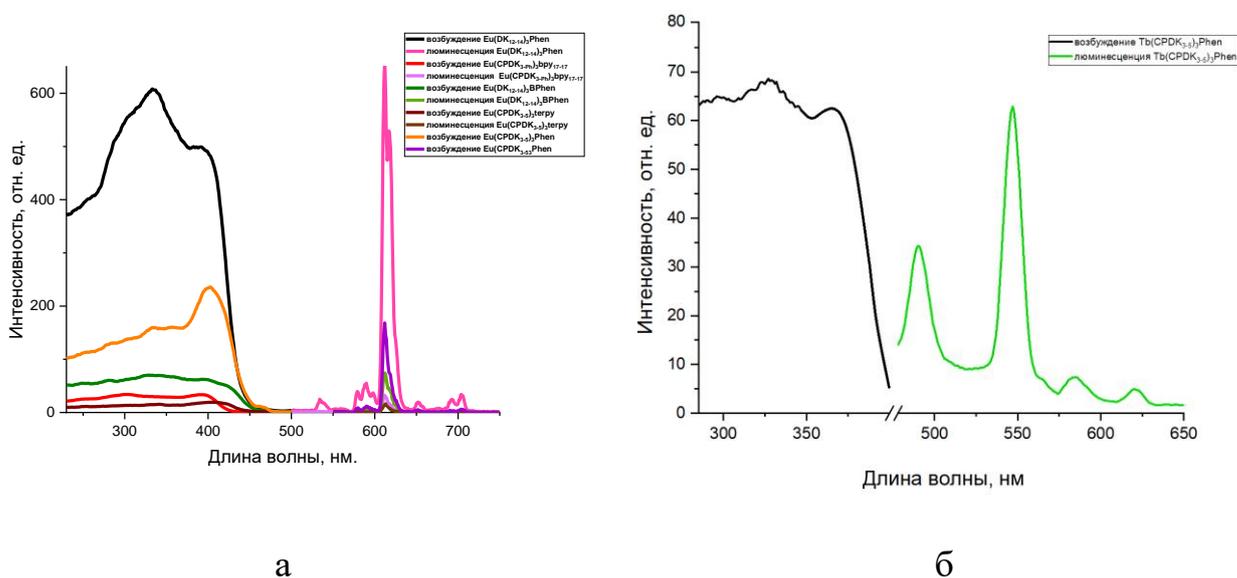


Рисунок 52 – Спектры возбуждения и люминесценции пленок на основе некоторых комплексов Eu(III) (а) и Tb(III) (б)

В свою очередь, синтезированные комплексы тербия(III) при облучении ультрафиолетовым светом на длине волны максимумов возбуждения дикетонов,

показали сильную «зеленую» фотолюминесценцию, состоящую из узких эмиссионных полос, соответствующих ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ (490 нм), ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ (545 нм), ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$ (582 нм) и ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$ (620 нм) переходам иона Tb^{3+} . При этом наибольшей интенсивностью люминесценции среди комплексов тербия обладала пленка на основе комплекса $Tb(CPDK_{3-5})_3Phen$ (рисунок 52 б). В спектрах возбуждения пленок, практически для всех комплексов $Eu(III)$ и $Tb(III)$, наблюдалось длинноволновое крыло, приписанное ранее к агрегатам [146, 147, 167].

Для оценки влияния основания Льюиса на эффективность переноса энергии с лигандов на излучающий ион $Eu(III)$ были проведены измерения времени жизни, внутреннего и относительного квантовых выходов люминесценции синтезированных комплексов (таблица 8).

Кривые затухания люминесценции комплексов $Eu(III)$ хорошо описываются одноэкспоненциальной функцией (17):

$$I(t) = A \times e^{-t/\tau}, \quad (17)$$

где $I(t)$ – интенсивность люминесценции; A – предэкспоненциальный множитель; τ – наблюдаемое время жизни люминесценции.

В свою очередь, для комплексов $Tb(III)$ кинетическая кривая затухания лучше описывается биэкспоненциальной зависимостью (18):

$$I(t) = A_1 \times e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 \times e^{-\frac{t}{\tau_2}}, \quad (18)$$

где $I(t)$ – интенсивность люминесценции; A_1 , A_2 – предэкспоненциальные множители; τ_1 и τ_2 – короткоживущие и долгоживущие компоненты времени затухания люминесценции.

Были определены времена жизни люминесценции, которые составили от 900 до 100 мкс для синтезированных комплексов $Eu(III)$ (рисунок 53). Для комплексов $Tb(III)$ время жизни люминесценции составило от 300 до 10 мкс, соответственно. Полученные времена жизни люминесценции синтезированных комплексов $Eu(III)$

и Tb(III) являются характерными для β -дикетонатных комплексов лантаноидов [136].

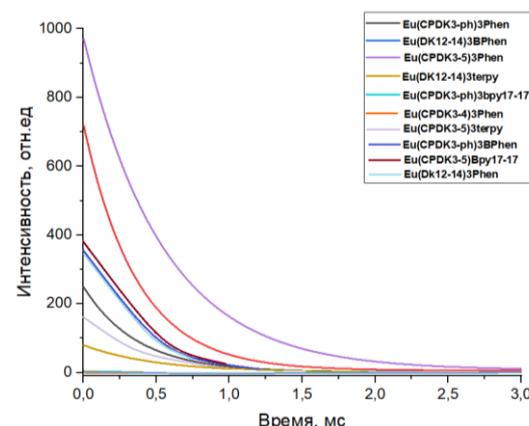


Рисунок 53 – Кинетика затухания люминесценции комплексов Eu(III)

Таблица 8 – Наблюдаемое время жизни τ_{obs} , излучательное время жизни τ_{rad} , относительный квантовый выход $Q_{Eu}^{Eu_L}$, внутренний квантовый выход Q_{Eu}^{Eu} и эффективность переноса энергии η_{sens} некоторых комплексов Eu(III) с различными основаниями Льюиса

№	Комплекс	τ_{obs} (μ s)	τ_{rad} (μ s)	Q_{Eu}^{Eu} (%)	η_{sens} (%)	$Q_{Eu}^{Eu_L}$ (%)
1	Eu(DK ₁₂₋₁₄) ₃ terpy	130	900	11,7	29,9	3,5
2	Eu(CPDk ₃₋₅) ₃ terpy	170	805	13,7	32,1	4,4
3	Eu(CPDk _{3-Ph}) ₃ BPhen	347	841	29	53,4	15,5
4	Eu(CPDk ₃₋₅) ₃ Bpy ₁₇₋₁₇	394	1040	41	40	16,4
5	Eu(CPDk _{3-Ph}) ₃ Phen	380	868	33	53	17,5
6	Eu(DK ₁₂₋₁₄) ₃ Phen	350	1200	42	73,1	30,7
Относительная погрешность: τ_{obs} , ± 2 %; τ_{rad} , ± 10 %; Q_{Eu}^{Eu} , ± 12 %; $Q_{Eu}^{Eu_L}$, ± 10 %; η_{sens} , ± 22 %						

В ряду комплексов Eu(III) относительный квантовый выход варьировался от 3-30 %. Анализ данных позволяет сделать вывод, что эффективность сенсбилизации комплексов Eu(III) с различными основаниями Льюиса уменьшается в ряду: 1,10-фенантролины > замещенные 2,2'-бипиридины > батофенантролины > терпиридины. Короткое время жизни и низкий квантовый выход люминесценции комплексов Eu(III) с терпиридинами возможно связаны с безызлучательной дезактивацией возбужденного состояния через триплетные уровни терпиридинов.

Установлено, что наибольшие значения квантового выхода (>17 %) и эффективности внутримолекулярного переноса энергии (> 50 %) наблюдается для комплексов Eu(III) с 1,10-фенантролинами. Данный результат связан с наиболее оптимальной разницей энергии триплетных уровней лигандов и излучающего уровня иона европия ($\Delta E = 1800 - 5000 \text{ см}^{-1}$). В остальных случаях пониженные значения квантовых выходов люминесценции комплексов Eu(III) можно объяснить снижением потерь энергии вследствие тепловых колебаний.

Фотостабильность является наиболее важной характеристикой, которая определяется устойчивостью материалов к длительному воздействию УФ света.

Известные на сегодняшний день подходы, основанные на допировании комплексов Ln(III) в различные матрицы, так и не привели к существенному повышению фотостабильности таких материалов [97, 98, 99]. В связи с этим были проведены исследования фотостабильности пленочных материалов. В качестве источника ультрафиолетового света была выбрана ультрафиолетовая лампа UVGL-58 Handheld UV Lamp с длиной волны излучения 365 нм

и мощностью 6 Ватт. Предлагаемый способ получения пленок путем стеклования

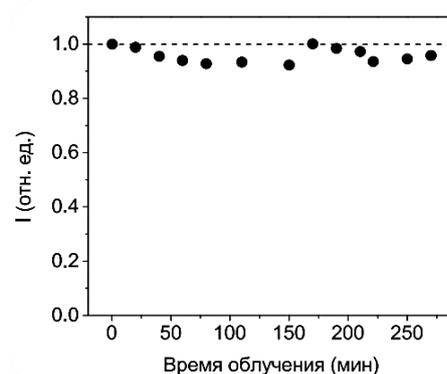


Рисунок 54 – Зависимость интенсивности люминесценции от продолжительности лазерного облучения для плёнки Eu(III)

из расплава позволяет изолировать комплекс от содержащегося в атмосфере кислорода и тем самым избежать процессов фотодеградациии под действием УФ излучения, что подтверждено неизменностью интенсивности люминесценции при длительном воздействии УФ света (рисунок 54) [146, 154, 167].

5.2 Определение размеров агрегатов, образуемых в пленках

5.2.1 Исследование агрегатов методом атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии

Как было показано выше, при увеличении размеров кластеров (рисунок 55 а, б), происходит смещение спектров поглощения и возбуждения в видимую область, что, в перспективе, позволяет использовать для их возбуждения недорогие источники видимого света с длиной волны, попадающей в область поглощения 390-425 нм [146, 147, 167, 172, 173, 174].

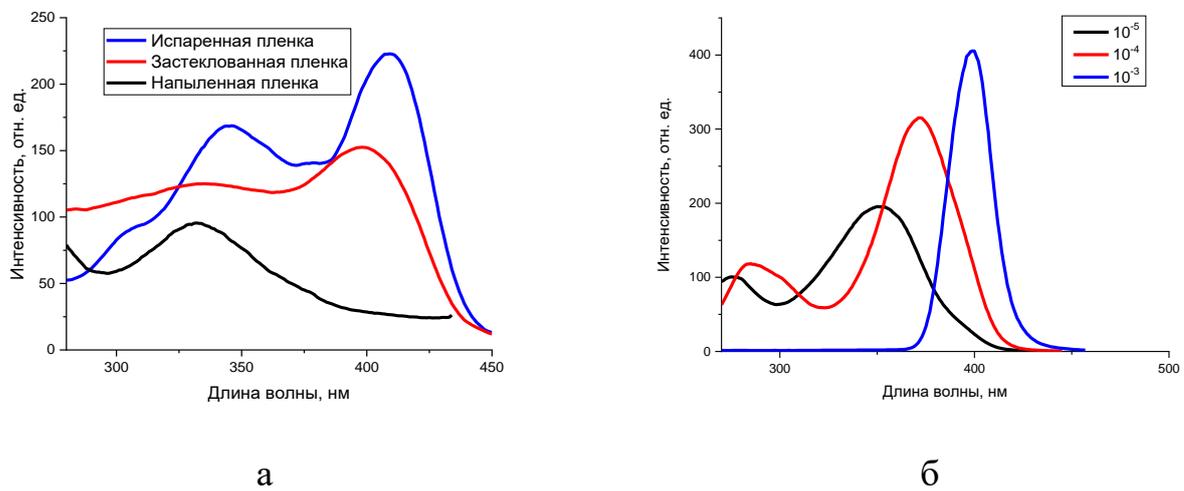


Рисунок 55 – Спектры возбуждения пленок (а) и растворов (б) комплекса Eu(III)

Наличие агрегатов в пленках на основе комплексов Eu(III) было подтверждено с помощью сканирующей электронной микроскопии (рисунок 56).

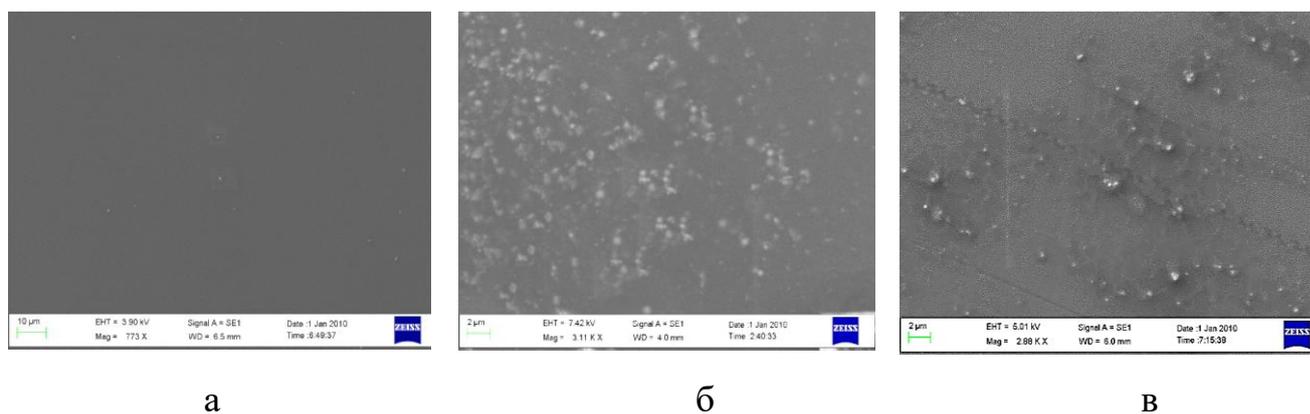


Рисунок 56 – Изображения поверхности пленочных образцов, полученные методом СЭМ

Сравнение спектров возбуждения (рисунок 55) с микрофотографиями (рисунок 56) показывает, что в пленках, полученных методом напыления при вращении (рисунок 55 а), агрегаты практически не образуются (рисунок 56 а) и их спектры схожи со спектрами разбавленных растворов (рисунок 55 б). В пленках, полученных путем стеклования и испарения (рисунок 55 а), образуются агрегаты (рисунок 56 б, в) и их оптические спектры (рисунок 55 а) схожи с концентрированными растворами (рисунок 55 б). Это же подтверждается сопоставлением приведенных ранее спектров поглощения пленок (рисунок 50 а) и растворов комплексов Ln(III) (рисунок 44 б).

Исходя из данных, полученных методом СЭМ, видно, что в застеклованных пленках равномерно образуются агрегаты размером до 700 нм (рисунок 56 б). В выпаренных пленках образуются агрегаты большего размера и происходит частичная кристаллизация (рисунок 56 в).

Методом атомно-силовой микроскопии были определены размеры агрегатов, образуемых в пленках, полученных путем стеклования из расплава. С этой целью была предварительно подготовлена токопроводящая подложка на основе ИТО. На поверхность подложки наносили небольшое количество порошка комплекса $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3.5})_3\text{Phen}$ и нагревали до температуры изотропного расплава с

последующим охлаждением пленки. Топографическое изображение поверхности застеклованной пленки комплекса Eu(III) представлено на рисунке 57.

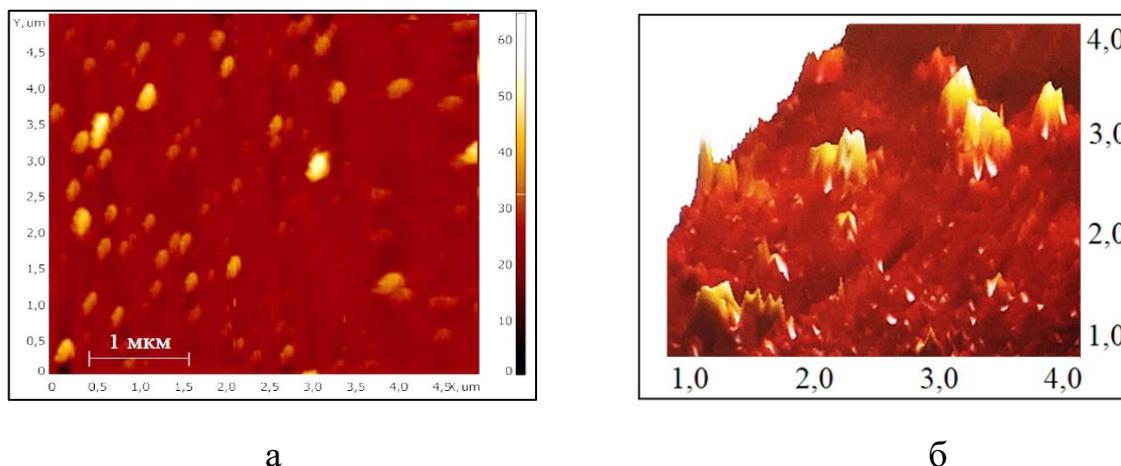


Рисунок 57 – АСМ изображение (а) и 3D изображение АСМ-топографии поверхности застеклованной пленки комплекса Eu(III)

Исходя из полученных данных АСМ, были определены размеры агрегатов, которые составили от 200 до 500 нм, соответственно.

5.2.2 Исследование агрегатов методом рентгеноструктурного и рентенофазового анализа

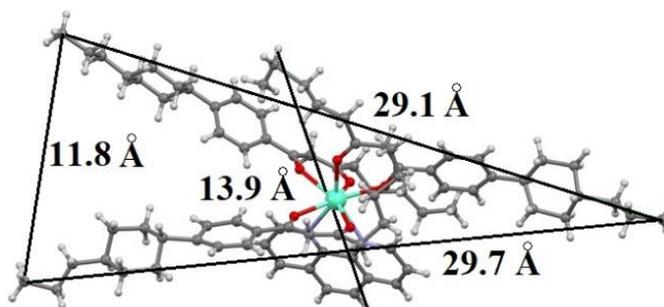


Рисунок 58 – Структура комплекса Eu(CPDK_{3.5})₃Phen

структуры в различных направлениях.

Методом рентгеноструктурного анализа были установлены размер и структура молекулы комплекса Eu(CPDK_{3.5})₃Phen и определено, что она имеет триклинную сингонию. На рисунке 58 представлена проекция комплекса Eu(III) и приведены размеры от крайних атомов углерода

Следует отметить, что все атомы кислорода и азота вовлечены в координационные связи с атомом европия. Основными типами межмолекулярных взаимодействий в кристалле являются водородные связи C-H...O и C-H...N типов, а также множественные контакты π ... π и C-H... π типов. На рисунке 59 C-H...O и C-H...N связи показаны пунктирными линиями красного цвета. Синтон –

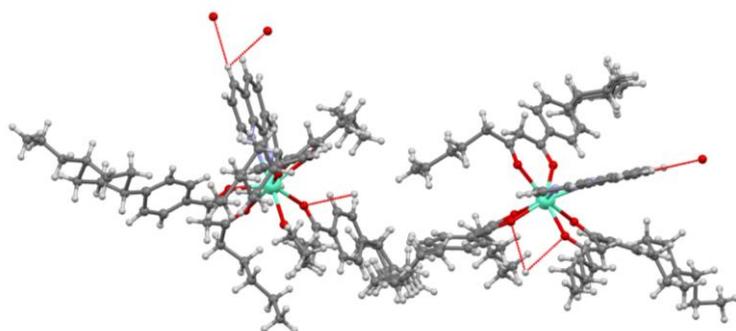


Рисунок 59 – Водородные C-H...O и C-H...N связи в кристалле

определяет тип связывания между функциональными группами молекул. Реализация C-H...O и C-H...N взаимодействий в кристалле приводит к образованию 0-мерного супрамолекулярного H-синтона-кластера, состоящего из 4 молекулярных комплексов, по

две пары двух симметрически независимых комплексов европия Eu1 и Eu2 (водородные связи C-H...O и C-H...N показаны пунктирными линиями голубого цвета). Других взаимодействий подобного типа в кристалле не наблюдается.

Вид образующегося кластера из 4 комплексов показан на рисунке 60 и оценены его геометрические размеры.

Вид кластера из 4 комплексов в ван-дер-ваальсовом представлении атомов показан на рисунке 61. В целом строение кристаллов данного комплекса представляет собой плотную упаковку подобных H-кластеров, при этом между такими кластерами в основном реализуются только контакты π ... π и C-H... π типов. На рисунке 61 отдельный кластер выделен голубым цветом.

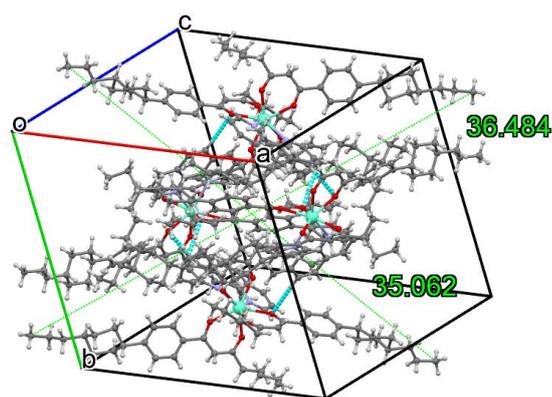


Рисунок 60 – Вид образующегося кластера из 4 комплексов Eu(III)

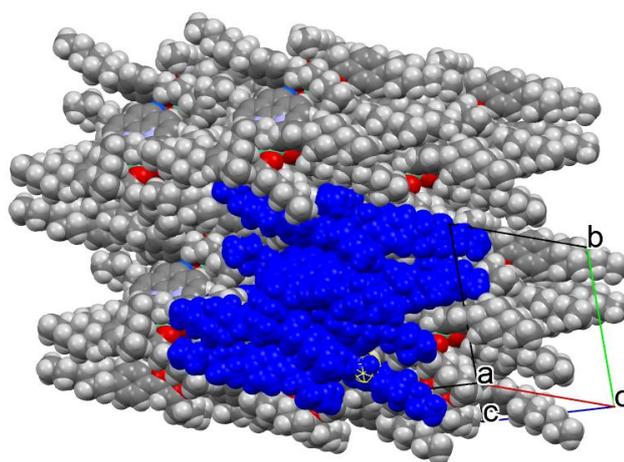
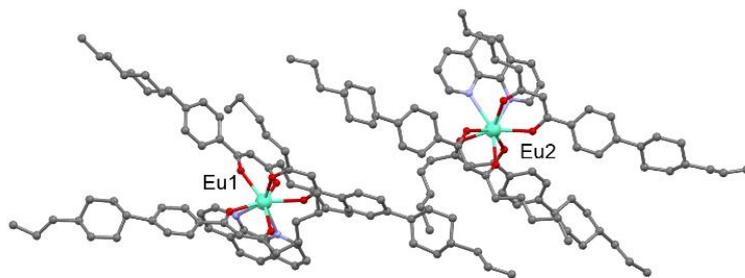


Рисунок 61 – Вид кластера комплексов Eu(III) в Ван-дер-Ваальсовом представлении

Учитывая, что в элементарной ячейке содержится 4 молекулярных комплекса (два независимых комплекса и два их centrosymmetric эквивалента), можно условно полагать, что объем ячейки соответствует объему одного H-кластера. Упаковка молекул комплекса в кристалле достаточно рыхлая и имеется значительный свободный объем ячейки, потенциально доступный для молекул растворителя, равный 1141.3 \AA^3 , а рассчитанный коэффициент упаковки равен 59.7 %, что значительно меньше нижнего предела диапазона значений, характерных для кристаллов органических соединений. На неплотную упаковку молекул указывает также и наблюдаемая в кристалле разупорядоченность концевых фрагментов лигандов даже при низких температурах эксперимента (150 К). Имея объем элементарной ячейки, равный 8023.8 \AA^3 , можно вычислить, что примерный объем одного H-кластера, состоящего из 4 молекулярных комплексов, равен 6882.5 \AA^3 , при средних размерах H-кластера в трех направлениях 26, 35 и 36 \AA .

Из рисунка 62 также видно, что расположение молекул представляет собой «кирпичную кладку», что подтверждает образование J-ассоциатов.



Сопоставление данных Рисунок 62 – Расположение двух молекулярных комплексов Eu(III) величин с размерами и объемами частиц, полученными согласно расчетам и моделирования данных малоуглового рентгеновского рассеяния образцов, можно сделать выводы о процессах агрегации кластеров и степени агрегации.

Методом РФА были определены размеры и форма агрегатов в пленках. С этой целью были приготовлены напыленные пленки, полученные из раствора $C=10^{-3}$ М комплекса Eu(III) в гексане, и микроразмерные пленки полученные путем стеклования из расплава. Пленочные материалы наносились на Mylar. Из полученных кривых малоуглового рассеяния в масштабе интенсивность $I(s)$, где s – волновой вектор, $s = 4\pi \sin\theta/\lambda$ (\AA^{-1}), удалось только рассчитать спектр для микроразмерной пленки (рисунок 63), поскольку наноразмерные пленки обладали незначительной рассеивающей способностью.

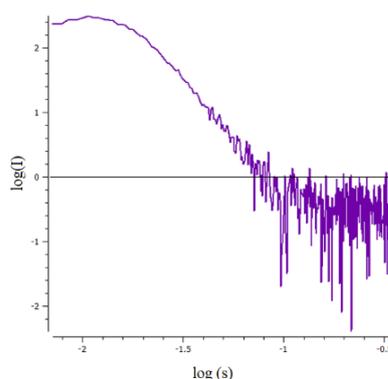


Рисунок 63 – Кривые малоуглового рассеяния образца после вычета фонового рассеяния пленкой в двойном логарифмическом масштабе $\log(I)$ vs. $\log(s)$, где s – волновой вектор, $s = 4\pi \sin\theta/\lambda$ (\AA^{-1})

На первоначальном этапе осуществлялся анализ для сферического приближения частиц. Определение радиуса инерции частиц R_g в образце может быть определено двумя способами: путем моделирования кривой малоуглового рассеяния от системы сферических монодисперсных частиц однородной плотности из графика Гинье (рисунок 64) и с помощью функции распределения расстояний в частице (так называемое преобразование Фурье) (рисунок 65).

Определение радиуса инерции частиц R_g в образце из графика Гинье $\ln(I)$ vs. s^2 (рисунок 64) производится с помощью уравнения:

$$R_{сф} = (5/3)^{1/2} R_g = 1.291 \times 85.3 = 110.1 \text{ \AA}, \text{ следовательно, } D_{сф} = 220.2 \text{ \AA}.$$

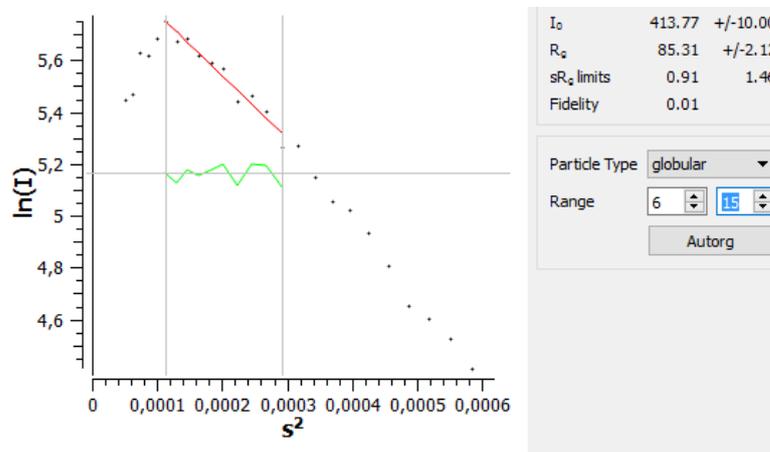


Рисунок 64 – Ренгенограмма МУРР в координатах графика Гинье $\ln(I)$ vs s^2

В свою очередь, расчет функции распределения расстояний (рисунок 65) в частице дает следующие результаты:

$$R_{сф}' = (5/3)^{1/2} R_g = 1.291 \times 92.6 = 119.5 \text{ \AA}, \text{ следовательно, } D_{сф} = 239 \text{ \AA}.$$

При этом максимальный диаметр частиц составил $D_{\max} = 288.49 \text{ \AA}$ (рисунок 65). Поскольку диаметр частиц, полученный по методу Гинье, отклоняется от максимального диаметра частиц, полученного преобразованием Фурье (который является наиболее точным методом), то имеет место отклонение формы частиц от сферической.

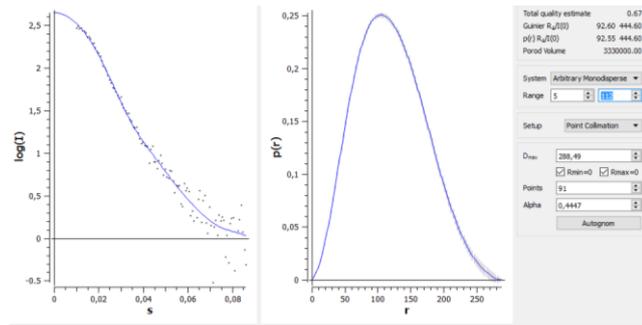


Рисунок 65 – Функция распределения расстояний в сферической частице

Следовательно, анализ модифицированного графика Гинье проводили уже для анизотропных частиц (вытянутых).

Из модифицированного графика Гинье (рисунок 66) радиус поперечного сечения $R_c = 60.9 \text{ \AA}$, это соответствует $r_c = (5/3)^{1/2} R_c = 1.291 \times 60.9 = 78.6 \text{ \AA}$, а диаметр $= 157.2 \text{ \AA}$.

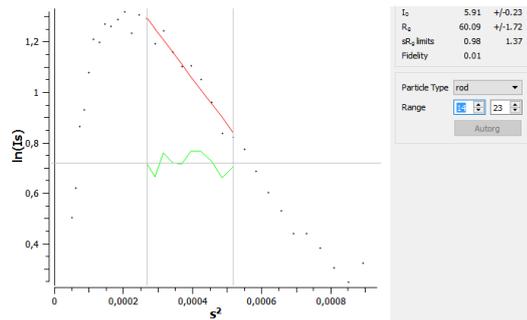


Рисунок 66 – Ренгенограмма МУРР в координатах графика Гинье $\ln(I) \text{ vs } s^2$

Из функции распределения расстояний (рисунок 67) максимальный размер частицы $D_{\max} = 206.5 \text{ \AA}$. Радиус инерции был получен также 2 способами,

Если $R_g = 85.3 \text{ \AA}$, это соответствует $R_{cf} = 110.1 \text{ \AA}$, и диаметру 220.2 \AA

Если $R_g = 92.6 \text{ \AA}$, это соответствует $R_{cf} = 119.5 \text{ \AA}$, и диаметру 239 \AA

Длина вытянутой частицы:

Если $R_g = 85.3 \text{ \AA}$, то $L = \sqrt{12 \times (R_g^2 - R_c^2)} = 12 \times (7276.09 - 3708.81) = 206 \text{ \AA}$

Если $R_g = 92.6 \text{ \AA}$, то $L = \sqrt{12 \times (R_g^2 - R_c^2)} = 12 \times (8574.76 - 3708.81) = 241.64 \text{ \AA}$

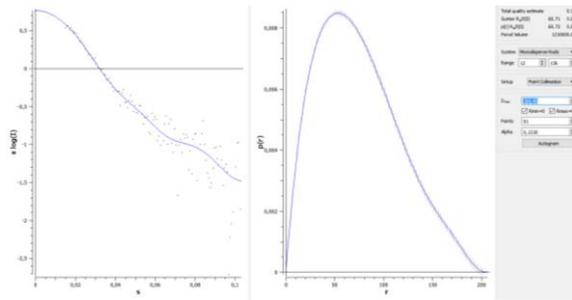


Рисунок 67 – Функция распределения расстояний в анизотропной вытянутой частице

Ввиду ограничения прибора, радиус инерции частиц R_g более 300 \AA определить не удалось. Сопоставлением моделей Гинье и преобразования Фурье было установлено, что форма агрегатов комплексов, образуемых в пленках, является несферической, а представляет собой эллипсоид (таблица 9).

Таблица 9 – Расчет размеров частиц с использованием модели Гинье и преобразование Фурье

Сфера	
<i>Метод Гинье</i>	<i>Метод Фурье</i>
$D_{\max}=220.2 \text{ \AA}$	$D_{\max}=239 \text{ \AA}$
Эллипс	
<i>Метод Гинье</i>	<i>Метод Фурье</i>
$L=206 \text{ \AA}$	$L=241 \text{ \AA}$

Зная объем одного молекулярного комплекса, полученного методом РСА, можно определить общий объем и количество занимаемых молекул в агрегате. С учётом разрешающей способности прибора, количество молекул комплекса в агрегате составило 4.

$$V_{\text{ячейки}} = \frac{4}{3} \pi R^3 = \frac{4}{3} \times 3,14 \times 12^3 = 7234 \text{ \AA}^3;$$

$$\text{Количество молекул} = \frac{7234 \text{ \AA}^3}{1720 \text{ \AA}^3} = 4 \text{ молекулы}$$

5.2.3 Исследование агрегатов методом инфракрасной спектроскопии

Из литературы известно, что образование агрегатов в β -дикетонатных соединениях лантаноидов может быть обусловлено возникновением межмолекулярных водородных связей между карбонильной группой C=O с атомами Н углеводородного радикала другой молекулы [177, 178]. Поскольку водородные связи C-H...O и C-H...N характеризуются слабым типом межмолекулярного взаимодействия, то в ИК спектрах они, как правило, не проявляются. Наличие в структуре комплексов Ln(III) связей C=C, C=N, C-H, относящихся к Phen, бензольным кольцам и углеводородным радикалам, как известно из литературы, может приводить к межмолекулярному π ... π и C-H... π взаимодействию [178, 179].

В ранее проведенных исследованиях (разд. 5.2.2) нами методом рентгеноструктурного анализа было установлено, что основными типами межмолекулярных взаимодействий являются связи C-H...O и C-H...N типов, а также множественные контакты π ... π и C-H... π типов (рисунок 68). В

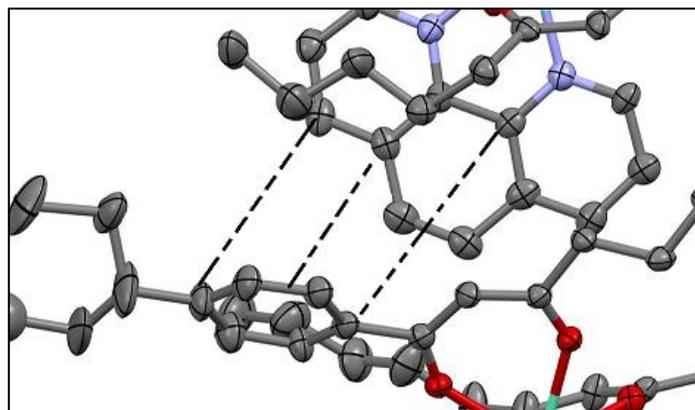


Рисунок 68 – Фрагмент молекулярной упаковки в кристалле комплекса Eu(III) (π - π стэкинг взаимодействия)

связи с этим, были исследованы ИК спектры напыленной пленки из раствора комплекса Eu(III) в CCl₄ с концентрацией C=10⁻³ М (рисунок 69).

Ароматическое кольцо проявляется в ИК-спектре умеренным пиком валентных колебаний C-H в районе 3010-3100 см⁻¹. Валентные колебания ароматических -C=C- связей проявляются при 1600 и 1460 см⁻¹. Ароматические C=N, отнесенные к Phen, соответствуют 1615 см⁻¹. Наконец, ароматическое кольцо обнаруживает интенсивное поглощение в диапазоне 698, 1040 см⁻¹, обусловленное внеплоскостными и плоскостными деформационными колебаниями C-H.

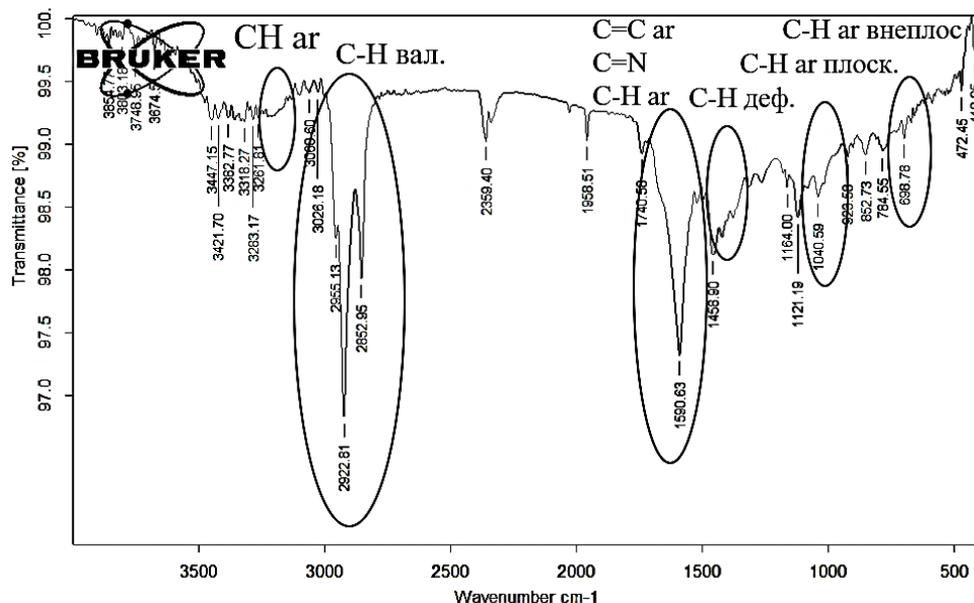


Рисунок 69 – ИК спектр напыленной пленки комплекса Eu(III) (область частот, ответственных за $\pi - \pi$ стэкинг взаимодействия)

О присутствии углеводородных заместителей свидетельствуют полосы поглощения, обусловленные валентными колебаниями C-H при частоте 2955 см^{-1} , 2852 см^{-1} и деформационными колебаниями C-H при 1435 см^{-1} .

Таким образом, совокупностью методов динамического рассеяния света, рентгенофазового анализа, сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии были установлены размеры и форма агрегатов, образуемых в пленках, полученных различными способами.

5.3 Исследование влияния температуры на люминесцентные свойства пленок на основе комплексов Eu(III) и Tb(III)

Из литературы известно, что снижение интенсивности люминесценции и времени жизни люминесценции с увеличением температуры в соединениях Ln(III) обусловлено температурным тушением в результате безызлучательной релаксации [103, 100]. Причем температурное тушение люминесценции ионов Eu^{3+} обусловлено релаксацией уровня $^5\text{D}_0$, в котором электрон с лиганда переносится на

ион Eu^{3+} . На энергию активации, обусловленную зазором между $^5\text{D}_0$ -уровнем и состоянием с переносом заряда, влияют внутримолекулярные колебания, чем и обеспечивается температурная зависимость люминесценции комплексов $\text{Eu}(\text{III})$ [101, 146, 167]. В свою очередь, основным каналом тушения люминесценции для комплексов тербия является обратный перенос энергии (ВЕТ) из эмиссионного $^5\text{D}_4$ -уровня иона Tb^{3+} в состояние T_1 триплетного уровня лиганда ввиду небольшой величины энергетического зазора [103]. С этой целью было проведено исследование температурной зависимости люминесцентных свойств застеклованных пленок синтезированных комплексов $\text{Eu}(\text{III})$ и $\text{Tb}(\text{III})$.

Фотолюминесцентные свойства застеклованной плёнки на длине волны возбуждения 330 нм при различных температурах в диапазоне 298-348 К проанализированы на примере комплекса $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Phen}$ (рисунок 70 а, б). Поведение спектров люминесценции в зависимости от температуры проиллюстрировано на рисунке 70 а, из которого видно, что интенсивность полос, соответствующих переходам иона Eu^{3+} $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_J$ ($J = 0-6$), резко зависит от температуры.

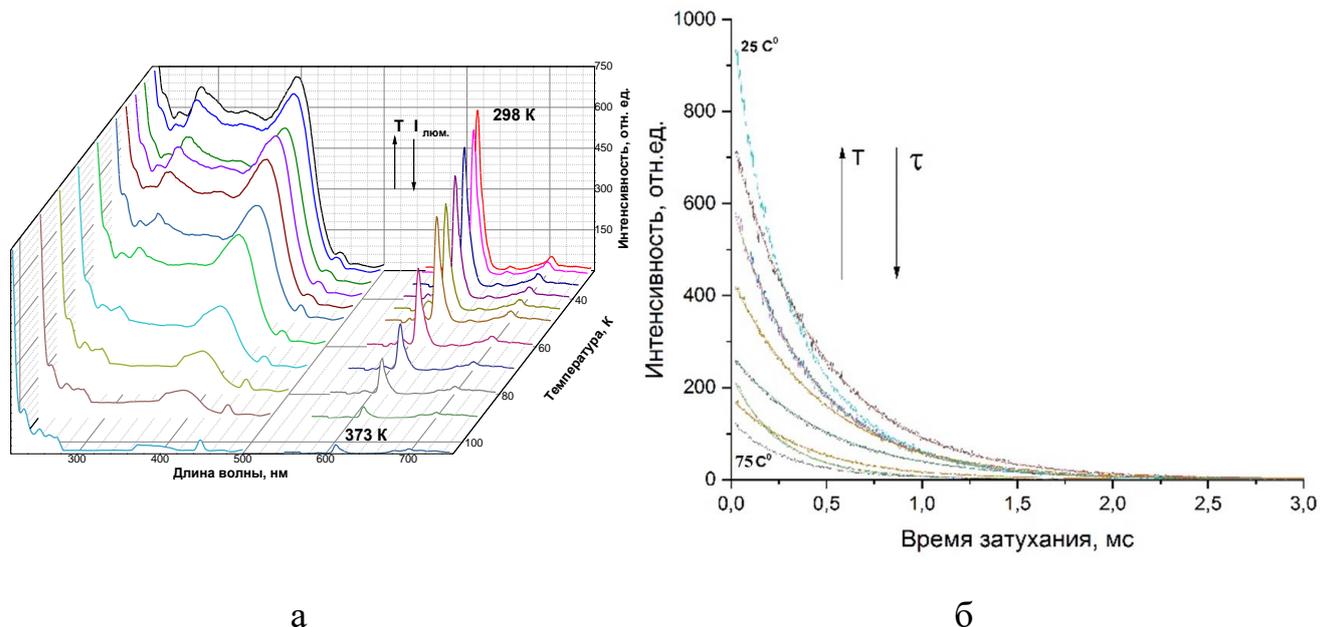


Рисунок 70 – Зависимость интенсивности люминесценции от длины волны при различных температурах (а) и от времени жизни (б) на 612 нм для застеклованной плёнки $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Phen}$

Как видно из рисунка 70 а наибольшая интенсивность люминесценции наблюдалась при комнатной температуре (298 К). Последующее увеличение температуры приводило к уменьшению интенсивности люминесценции. При измерении времени жизни также было замечено монотонное снижение интенсивности люминесценции с увеличением температуры в диапазоне 298-348 К (рисунок 70 б). Таким образом, анализ полученных данных показал, что при температурах выше комнатной в пленке $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Phen}$ помимо излучательной релаксации $^5\text{D}_0$ уровня, существуют также безызлучательные каналы релаксации, которые сильно зависят от температуры.

В свою очередь, фотолюминесцентные свойства застеклованной плёнки на основе комплексов тербия на длине волны возбуждения 337 нм были проанализированы при различных температурах в диапазоне 143-284 К на примере комплекса $\text{Tb}(\text{CPDK}_{3-7})_3\text{Phen}$ (рисунок 71 а, б). Поведение спектров люминесценции в зависимости от температуры проиллюстрировано на рисунке 71 а, из которого видно, что интенсивность полос, соответствующих переходам иона $\text{Tb}^{3+} \ ^5\text{D}_4 - \ ^7\text{F}_J$ ($J = 6-3$ в этих опытах), также резко зависит от температуры.

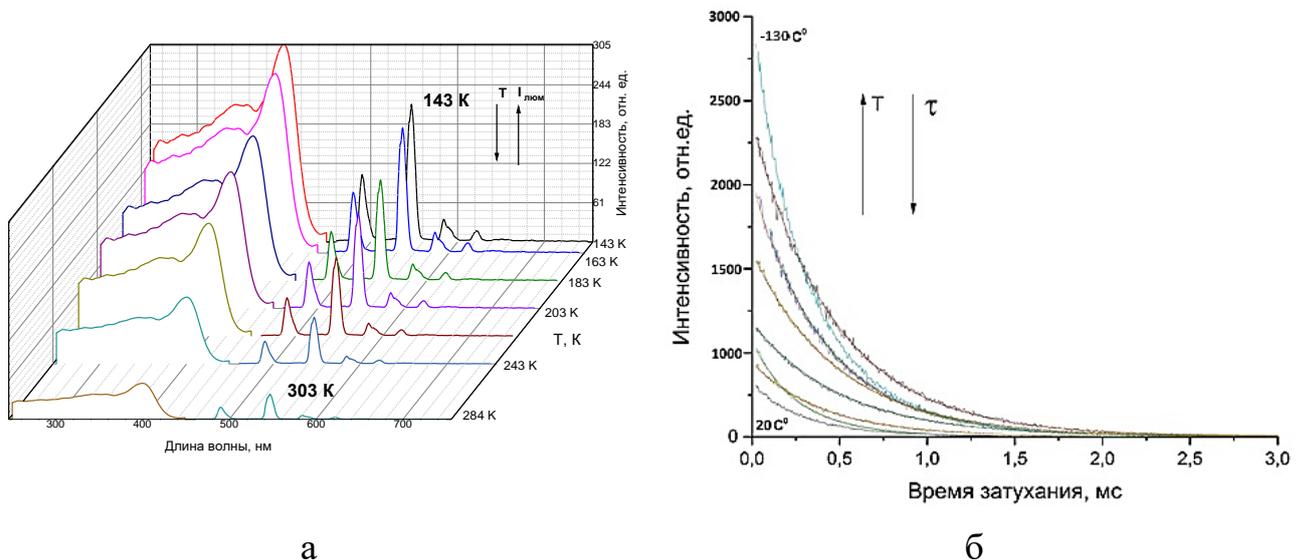


Рисунок 71 – Зависимость интенсивности люминесценции от длины волны (а) и от времени жизни (б) на 545 нм для застеклованной плёнки



Наибольшая интенсивность люминесценции наблюдалась при температуре 143 К (рисунок 71 а). Последующее увеличение температуры приводило к уменьшению интенсивности люминесценции. При измерении времени жизни также было замечено монотонное снижение интенсивности люминесценции с увеличением температуры в диапазоне 143-284 К (рис 71 б). Температурное тушение люминесценции в данном случае реализуется за счет обратного переноса энергии ввиду небольшой величины энергетического зазора между нижним триплетным состоянием лигандов T_1 и 5D_4 резонансным уровнем иона Tb(III) при комнатной температуре [146]. В свою очередь, при понижении температуры интенсивность люминесценции комплекса Tb(III) возрастает за счет блокирования обратного переноса энергии. Диаграмма энергетических уровней для пленок В-дикетонатных комплексов Eu(III) (а) и Tb(III) (б) представлена на рисунке 72, которая наглядно демонстрирует пути температурного тушения для комплексов Eu(III) (а) и Tb(III) (б), соответственно.

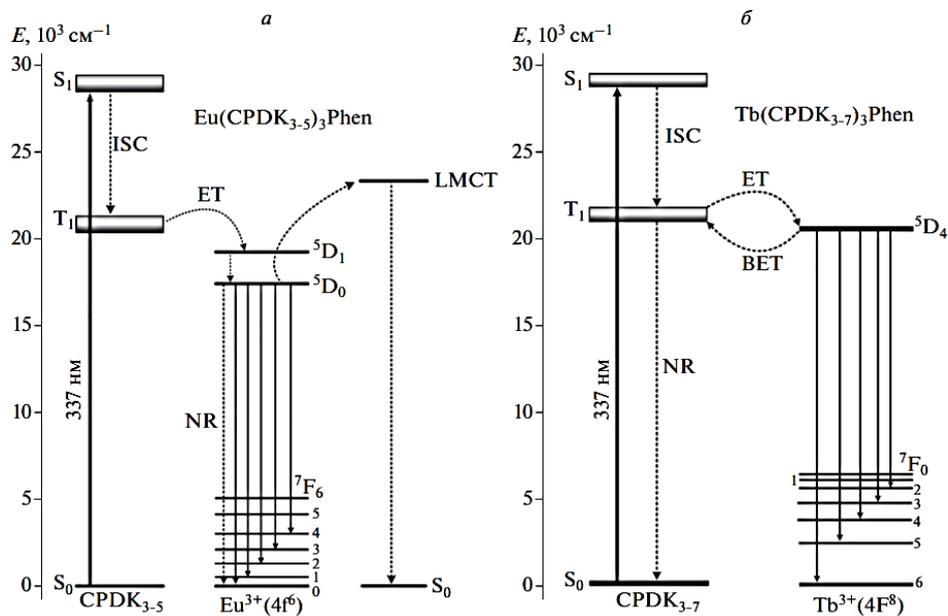


Рисунок 72 – Диаграммы энергетических уровней для пленок В-дикетонатных комплексов Eu(III) (а) и Tb(III) (б)

Из литературных данных известно, что интенсивность люминесценции зависит от условий эксперимента и от характеристик образца [146, 167]. Существенный вклад в погрешности и ошибки измерения температуры может вносить коэффициент

деградации под действием облучения. Время жизни, в отличие от интенсивности люминесценции, не зависит от условий измерения и коэффициента деградации и поэтому может использоваться для более надежного и точного определения температуры [106, 147]. Поэтому в данной работе были определены значения абсолютной и относительной чувствительностей по времени жизни люминесценции. В работе были получены пленки на основе комплексов Eu(III), термочувствительные в интервале от 298-373 К, в которых, в отличие от известных аналогов, отсутствовала фотодеградация. На рисунке 73 показана температурная зависимость интенсивности люминесценции и времени жизни люминесценции ионов Eu^{3+} на длине волны 612 нм от температуры для пленки $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Phen}$. Температурные зависимости интенсивности люминесценции и времени жизни люминесценции полученной плёнки убывают нелинейно и хорошо описываются экспоненциальной функцией с коэффициентами корреляции $R^2 > 0,99$ в интервале 298-348 К.

На рисунке 74 показана чувствительность времени жизни люминесценции пленки комплекса Eu(III) на длине волны 612 нм к изменению температуры в

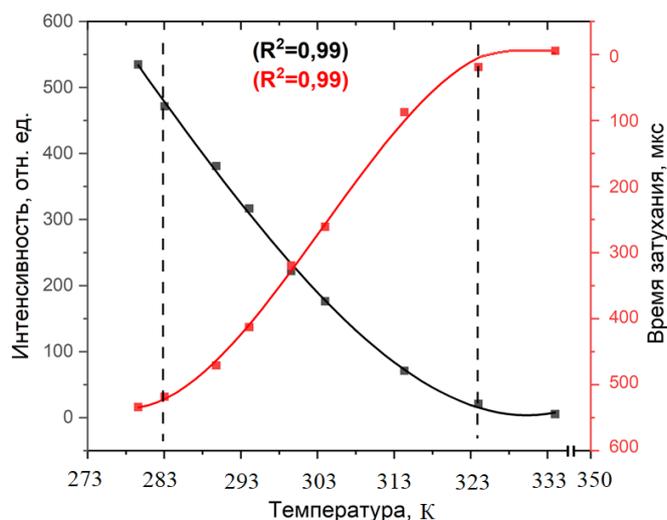


Рисунок 73 – Температурная зависимость средней интенсивности люминесценции и времени жизни на 612 нм для застеклованной пленки $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3.5})_3\text{Phen}$

области 298-348 К. Плёнка демонстрирует высокую абсолютную температурную чувствительность времени жизни люминесценции $S\tau(a)$.

Величина $S\tau(a)$ варьируется от $-1.5 \text{ мкс} \cdot \text{К}^{-1}$ при температуре 298 К до $-8.8 \text{ мкс} \cdot \text{К}^{-1}$ при температуре 348 К со средним значением $-6.5 \text{ мкс} \cdot \text{К}^{-1}$. Величина относительной температурной чувствительности времени жизни люминесценции $S\tau(r)$ изменяется от $-0.28 \text{ \%} \cdot \text{К}^{-1}$ при температуре 298 К до $-1.6 \text{ \%} \cdot \text{К}^{-1}$ при температуре 348 К с $\tau_{\text{ref}} = 537 \text{ мкс}$. Среднее значение величины $S\tau(r)$ составило $-1.2 \text{ \%} \cdot \text{К}^{-1}$, соответственно [146, 167, 173].

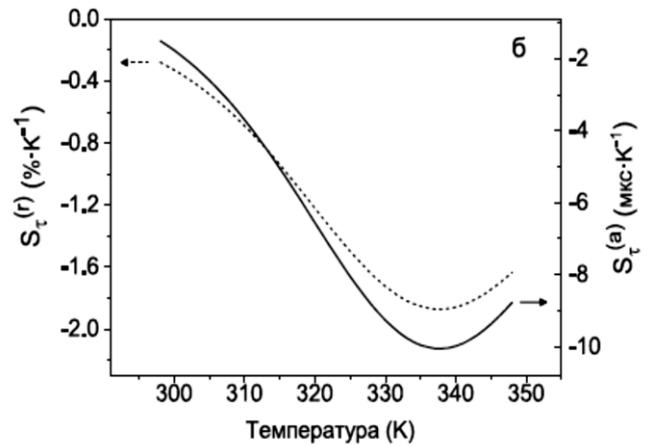


Рисунок 74 – Абсолютная (сплошная линия) и относительная (штрих) температурная чувствительность времени жизни люминесценции для плёнки $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Phen}$

Температурная зависимость наблюдаемого времени жизни люминесценции $\tau_{\text{obs}}(T)$ основана на следующей функции (10):

$$\tau_{\text{obs}}(T) = \left(\frac{1}{\tau_{\text{rad}}} + C \times e^{\frac{-\Delta E_A}{kT}} \right) \quad (10)$$

где C – предэкспоненциальный множитель, ΔE_A – энергия активации, а k – постоянная Больцмана.

Используя уравнение Аррениуса для параметров излучения, зависящих от температуры (интенсивность излучения, время жизни люминесценции, квантовый выход и т. д.), можно рассчитать энергию активации и частотный коэффициент. Были определены интервалы измеряемых температур, энергия активации и значения температурных чувствительностей для комплексов $\text{Eu}(\text{III})$ (таблица 10).

Таблица 10 – Значения энергии активации некоторых комплексов Eu(III)

Название комплекса	Рабочий интервал температур, К	ΔE_A , см ⁻¹	S_τ^a , мкс/К	S_τ^r , %/К
Eu(DK ₁₂₋₁₄) ₃ Phen [146]	270-370 К	5690	-5,4	-1
Eu(CPDK ₃₋₅) ₃ Phen [167, 173]	298-348 К	5870	-6,5	-1,2
Eu(CPDK _{3-ph}) ₃ bpy ₁₇₋₁₇	300-393 К	6105	-7,5	-9,3
Eu(CPDK _{3-ph}) ₃ Phen	298-363 К	6588	-9,4	-11,1
Eu(DK ₁₂₋₁₄) ₃ BPhen	301-343 К	15286	-12,5	-11,7
Известные аналоги				
Eu(TTA) ₃ DEADIT в матрице PMAN [142]	274-323 К	-	-4,7	-1,3
Eu(TTA) ₃ в матрице PS-A [179]	273-363	-	-2,5	-0,7
<i>Относительная погрешность: S_τ^a; $S_\tau^r \pm 5\%$;</i>				

С помощью уравнения Аррениуса определены значения энергии активации процесса температурного тушения люминесценции ΔE_A , равное 5690 см⁻¹ для комплекса Eu(DK₁₂₋₁₄)₃Phen [146]. Для сравнения, значения ΔE_A для β -дикетонатных комплексов Eu(III), таких как Eu(NTA)₃H₂O в матрице ПММА, Eu(thd)₃ и Eu-(tta)₃dapm в матрице из триацетата целлюлозы, составляют 6300 см⁻¹, 4120 см⁻¹ и 7070 см⁻¹, соответственно. Значение частотного коэффициента С для комплекса Eu(DK₁₂₋₁₄)₃phen составило $1,4 \times 10^{14}$ с⁻¹. Для аналогов Eu(NTA)₃H₂O, Eu(thd)₃, Eu-(tta)₃dapm значения С составили $1,8 \times 10^{14}$ с⁻¹, $1,2 \times 10^{13}$ с⁻¹ и 7×10^{16} с⁻¹, соответственно. Из таблицы 10 видно, что значение энергии активации 5870 см⁻¹ для пленки комплекса Eu(CPDK₃₋₅)₃phen примерно на 200 см⁻¹ больше, чем у пленки комплекса Eu(DK₁₂₋₁₄)₃phen. Разница энергий активации в 200 см⁻¹ может быть ключевым фактором температурной чувствительности времени жизни люминесценции в диапазоне 270-299 К [146, 173].

В работе показано, что более высокая энергия активации процесса тушения люминесценции в ряду аморфных комплексов Ln(III) приводит к большему влиянию температуры на константу переноса энергии k_{ET} и время жизни, и, следовательно, значения абсолютной и относительной чувствительностей увеличиваются (таблица 10). При этом максимальное значение абсолютной чувствительности наблюдается для комплекса $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{Vphen}$ (таблица 10). Обнаруженная вариация зависимости параметров люминесценции от температуры связана с различием локальных структур пленок, которые возникают благодаря межмолекулярным взаимодействиям разных ароматических, алициклических и алифатических заместителей. В свою очередь, это влияет на геометрию координационного узла и, как следствие, изменяет параметры процессов релаксации и переноса энергии между лигандами и ионами Eu^{3+} [146, 173]. Следовательно, варьирование молекулярной структуры лигандного окружения оказывает существенное влияние на температурную чувствительность люминесценции [146, 173]. Полученные застеклованные пленки на основе комплексов Eu(III) являются перспективными высокочувствительными рабочими элементами для люминесцентных термометров, пригодных для длительного мониторинга температуры в высокотемпературном интервале.

В свою очередь, способность комплексов Tb(III) увеличивать люминесценцию при понижении температуры может быть использована при создании термометров, которые могут работать в низкотемпературном интервале. В работе были получены пленки на основе комплексов Tb(III), термочувствительные в интервале от 143-303 К, в которых также отсутствовала фотодеградация в отличие от известных аналогов. Исследование влияния температуры на люминесцентные свойства показано на примере застеклованной пленки $\text{Tb}(\text{CPDK}_{3-7})_3\text{Phen}$.

На рисунке 75 показана температурная зависимость интенсивности люминесценции и времени жизни люминесценции ионов Tb^{3+} на длине волны 545 нм от температуры для пленки $Tb(CPDK_{3-7})_3Phen$. Температурные зависимости интенсивности люминесценции и времени жизни полученной плёнки убывают нелинейно и хорошо описываются экспоненциальной функцией с коэффициентами корреляции $R^2 > 0,99$ в интервале 143-284 К.

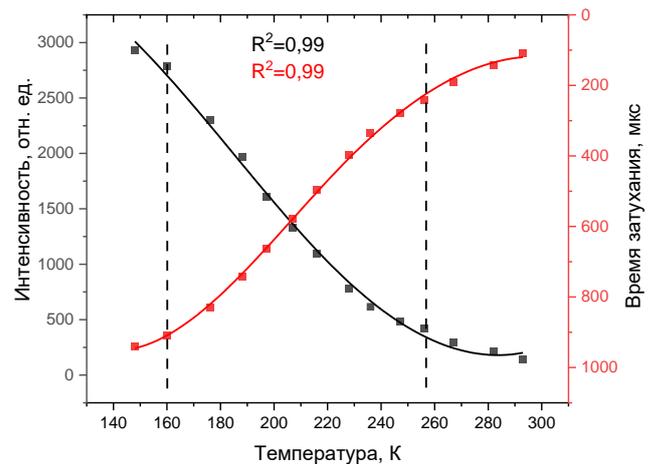


Рисунок 75 – Температурная зависимость средней интенсивности люминесценции и времени жизни на 545 нм для застеклованной пленки $Tb(CPDK_{3-7})_3Phen$

Температурная чувствительность времени жизни люминесценции пленки комплекса $Tb(CPDK_{3-7})_3Phen$ на длине волны 545 нм была определена в интервале 143-284 К. Абсолютная температурная чувствительность среднего времени жизни люминесценции $S(a)\tau$ изменяется от $-1,4 \text{ мкс} \cdot \text{К}^{-1}$ при 253 К до $-5,3 \text{ мкс} \cdot \text{К}^{-1}$ при 143 К при среднем значении $-3,3 \text{ мкс} \cdot \text{К}^{-1}$ (рисунок 76). Относительная температурная чувствительность среднего времени жизни люминесценции $S(r)\tau$ составляет $-0,4 \% \cdot \text{К}^{-1}$ при 253 К и $-1,4 \% \cdot \text{К}^{-1}$ при 143 К с $\tau_{ref} = 373 \text{ мкс}$. Его среднее значение составляет $-0,9 \% \cdot \text{К}^{-1}$ (рисунок 76).

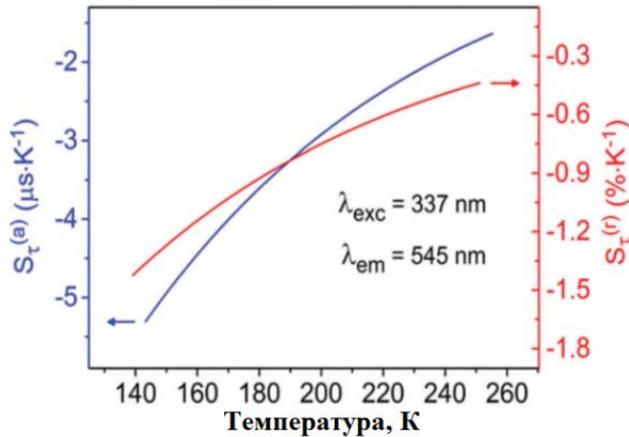


Рисунок 76 – Абсолютная (синяя) и относительная (красная) температурная чувствительность времени жизни люминесценции для плёнки $\text{Tb}(\text{CPDK}_{3-7})_3\text{Phen}$

(таблица 11). Пленка на основе комплекса $\text{Tb}(\text{DK}_{12-14})_3\text{Phen}$, ввиду короткого времени жизни люминесценции, не является пригодной для термосенсора в данном температурном диапазоне.

Также были изучены пленки на основе остальных синтезированных комплексов $\text{Tb}(\text{III})$, термочувствительных в интервале температур 143-303 К (таблица 11). Было показано, что в полученных пленках, в отличие от известных аналогов, отсутствует фотодеградация [154]. При этом установлено, что относительная чувствительность времени жизни люминесценции пленки комплекса $\text{Tb}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Phen}$ в 4,5 раза выше известных аналогов

Таблица 11 – Рабочие характеристики застеклованных пленок на основе комплексов $\text{Tb}(\text{III})$

Сенсорная пленка	Рабочий интервал температур, К	Диапазон времени жизни, мкс	$S\tau^{(a)}$, мкс/К	$S\tau^{(r)}$ %/К	Фотодеградация, %/час
$\text{Tb}(\text{CPDK}_{3-7})_3\text{Phen}$	143-253	373-33	-3,3	-0,9	Нет [154]
$\text{Tb}(\text{DK}_{12-14})_3\text{Phen}$	-	-	-	-	-
$\text{Tb}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Phen}$	148-293	2930-141	-8,8	-2,7	Нет
Аналог: $\text{Tb}(\text{hfa})_3(\text{dpbp})$ [138]	200-300	-	-	-0,6	<u>$T_{\text{decomp.}} = 317 \text{ K}$</u>

Следовательно, подбор оптимального лигандного окружения иону Tb^{3+} , является практически важной и актуальной задачей для обеспечения длительного мониторинга температуры в низкотемпературном интервале.

С точки зрения прикладного использования важным свойством является обратимость изменения времени жизни люминесценции в застеклованных пленках, что определяет перспективность их использования в разработке многоразовых сенсоров для люминесцентных термометров.

Путем проведения многократных циклов нагрева и охлаждения была показана воспроизводимость полученных

результатов и доказана термостабильность материалов на примере пленок комплекса $Eu(CPDK_{3-5})_3Phen$ [173] (рисунок 77).

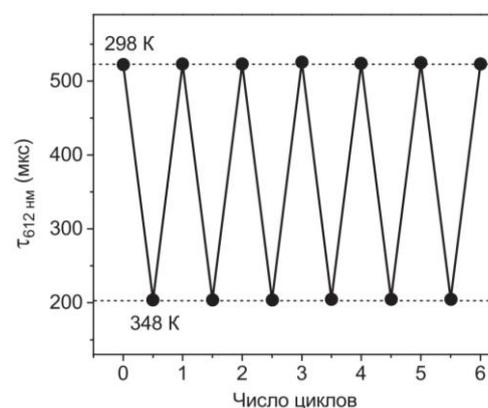


Рисунок 77 – Изменение времени жизни люминесценции ионов $Eu(III)$ в течение 6 циклов нагрева и охлаждения

5.4 Исследование влияния температуры на люминесцентные свойства пленок на основе смеси комплексов $Eu(III)$ и $Tb(III)$

Для люминесцентной термометрии особый интерес представляют ратиометрические сенсорные системы, в которых аналитическим сигналом выступает соотношение наиболее интенсивных полос ионов Tb^{3+} и Eu^{3+} , что позволяет измерять температуру с большой точностью без дополнительной калибровки прибора [106, 151]. Существующие на сегодняшний день люминофоры допированы в различные виды матриц ввиду высокой склонности к кристаллизации [100, 139]. Предлагаемые соединения благодаря аморфному строению способны образовывать однородные прозрачные пленочные материалы [101, 146, 147, 154, 167, 173, 174, 151]. Кроме того, синтезированные соединения

обладают хорошей смешиваемостью друг с другом. В связи с этим был разработан лабораторный прототип термосенсора, представляющий собой пленку на основе смеси комплексов $Tb(CPDK_{3-5})_3Phen/Eu(CPDK_{3-5})_3Phen$ в %-ном соотношении $Eu:Tb$ 10:90, 15:85, 20:80 и исследованы его люминесцентные свойства.

Спектры люминесценции пленки на основе смеси комплексов $Tb(CPDK_{3-5})_3Phen/Eu(CPDK_{3-5})_3Phen$ были проанализированы на длине волны возбуждения 330 нм (рисунок 78). Узкие пики, наблюдаемые в спектре люминесценции, представляют собой переходы между возбужденным уровнем 5D_0 и различными J-уровнями основного члена 7F (7F_J , $J = 0-4$). Наиболее интенсивными линиями являются сверхчувствительные переходы ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ около 612 нм для комплексов $Eu(III)$, а также ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ около 545 нм для комплексов $Tb(III)$, соответственно.

Из рисунка 78 видно, что с увеличением содержания комплекса $Tb(III)$ возрастает интенсивность люминесценции обоих ионов, что обусловлено эффективным межмолекулярным переносом энергии с $Tb(III)$ на ион $Eu(III)$. При этом показано, что повышение содержания (в диапазоне 10-20 %) комплекса $Eu(III)$ интенсивность люминесценции монотонно возрастает, а при 20 % резко уменьшается. Данный факт говорит о том, что происходит концентрационное тушение люминесценции.

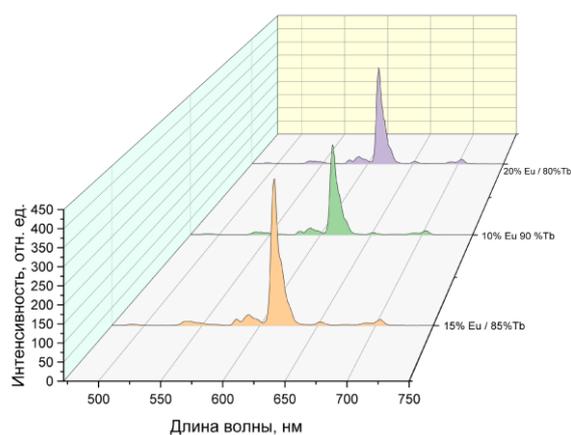


Рисунок 78 – Спектры люминесценции застеклованной пленки на основе смеси $Eu(III)/Tb(III)$

Термометрическую оценку смешанной пленки на основе комплексов $Tb(CPDK_{3-5})_3Phen/Eu(CPDK_{3-5})_3Phen$ проводили с использованием ратиометрического метода, состоящего из определения соотношения двух относительных интенсивностей при каждой температуре (рисунок 79 а). На рисунке 79 а представлены температурные зависимости интенсивности

люминесценции пленок на основе смеси комплексов Eu(III)/Tb(III). Температурные зависимости интенсивности люминесценции пленок убывают нелинейно и хорошо описываются экспоненциальной функцией с коэффициентами корреляции $R^2 > 0,99$ (рисунок 79 а).

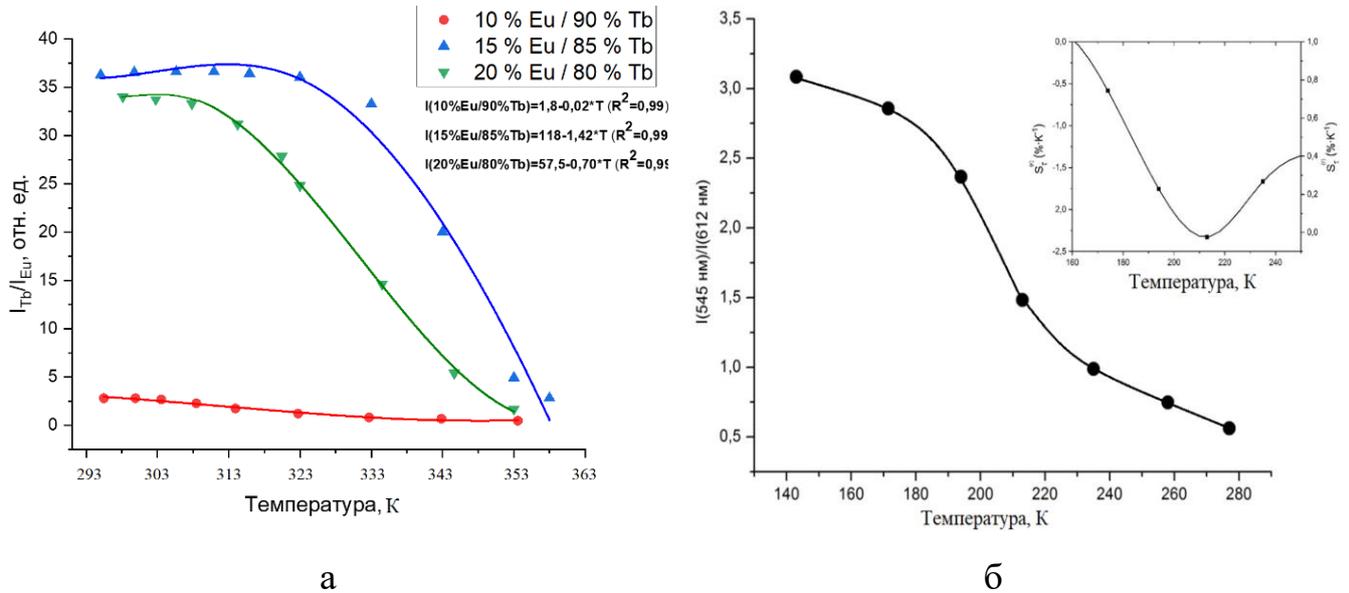


Рисунок 79 – Температурная зависимость соотношения интенсивностей 5D_4 - 7F_5 (545 нм) и 5D_0 - 7F_2 (612 нм) переходов пленки на основе смеси Eu(III)/Tb(III) (а) и относительная чувствительность пленки на примере смеси Eu(III):Tb(III) 10:90 мас.% от температуры (б)

Определение температурной чувствительности показано на примере смеси Eu(III):Tb(III) 10:90 масс. % (рисунок 79 б). Из рисунка 79 б видно, что значение относительной температурной чувствительности $S(r)_{II}$ изменяется от 0,01 % K^{-1} при 143 К до -1,73 % K^{-1} при 277 К. Среднее значение $S(r)_{II}$ составило около -2,3 % K^{-1} в диапазоне от 143 до 277 К, что является максимальным среди известных аналогов на основе комплексов европия и тербия [106, 151].

Предлагаемый лабораторный прототип термосенсора, ввиду наличия ионов Eu(III) и Tb(III) способен изменять цвет излучения от зеленого к красному в широком диапазоне температур, как показано на диаграмме CIE (рисунок 80).

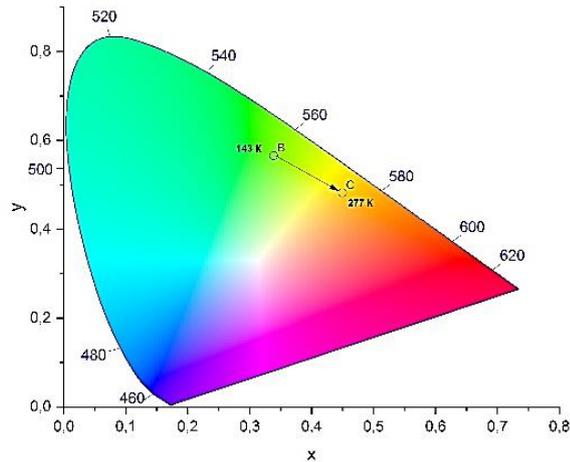


Рисунок 80 – CIE-diagram смешанной пленки на основе смеси Eu(III)/Tb(III)

Исследование термостабильности полученных лабораторных прототипов проводили путём мониторинга изменения величины интенсивности люминесценции на длине волны 613 нм и 545 нм в течении пяти последовательных циклов нагрева плёнки до температуры 343 К и охлаждения до температуры 298 К (рисунок 81).

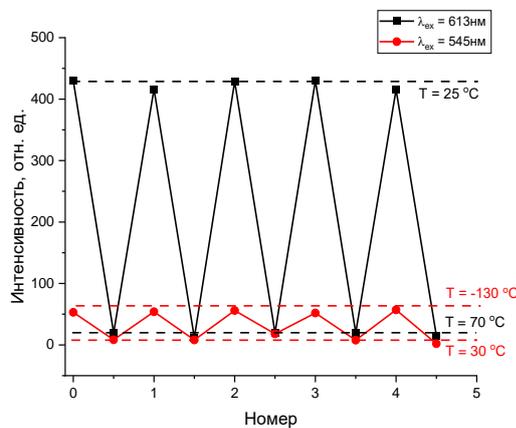


Рисунок 81 – Изменение интенсивности люминесценции пленки на основе смеси Eu(III)/Tb(III) в течение пяти последовательных циклах нагрева и охлаждения

Эксперименты показали, что данные пленки выдержали 5 циклов нагрева до 343 К и охлаждения до 298 К при облучении на длине волны $\lambda_{ex}=330$ нм с относительно малыми потерями по интенсивности (менее 5 %) (рисунок 81).

Исследование фотостабильности лабораторного прототипа термосенсора на основе смешанной пленки комплекса Eu(III)/Tb(III) проводилось путем измерения люминесцентных характеристик после различного времени облучения УФ светом полученных материалов. В качестве источника ультрафиолетового света была выбрана ультрафиолетовая лампа UVGL-58 Handheld UV Lamp с длиной волны излучения 365 нм и мощностью 6 Ватт. Зависимости интенсивностей люминесценции ратиометрического индикатора температуры на основе смешанной пленки комплекса Eu(III) и Tb(III) , полученных стеклованием из расплава между кварцевыми подложками от времени облучения, представлены на рисунок 82, соответственно. Во время регистрации спектра при возбуждении образца лазерным пучком со средней мощностью 0,17 мВт изменений фотофизических свойств пленки не наблюдалось, что свидетельствует о фотостабильности полученного термочувствительного материала.

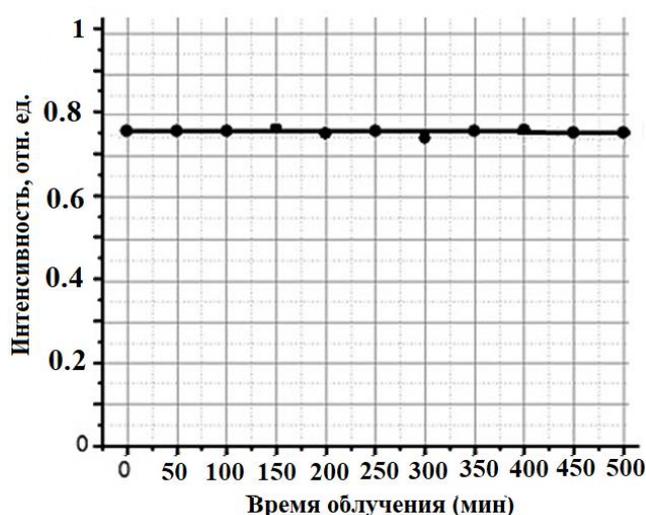


Рисунок 82 – Зависимость интенсивности люминесценции пленки на основе смеси Eu(III)/Tb(III) от времени облучения

Таким образом, на основе смеси комплексов Eu(III) и Tb(III) , без использования дополнительных компонентов в качестве матрицы, были получены фотостабильные ратиометрические сенсоры температуры, работающие в расширенном интервале температур с чувствительностью, превышающей

известные аналоги и с возможностью визуализации цвета излучения от зеленого к красному.

5.5 Исследование влияние температуры на люминесцентные свойства пленок на основе жидкокристаллических комплексов Eu(III)

Интересной особенностью являлся характер изменения интенсивности люминесценции пленок жидкокристаллических комплексов в зависимости от температуры (рисунок 83).

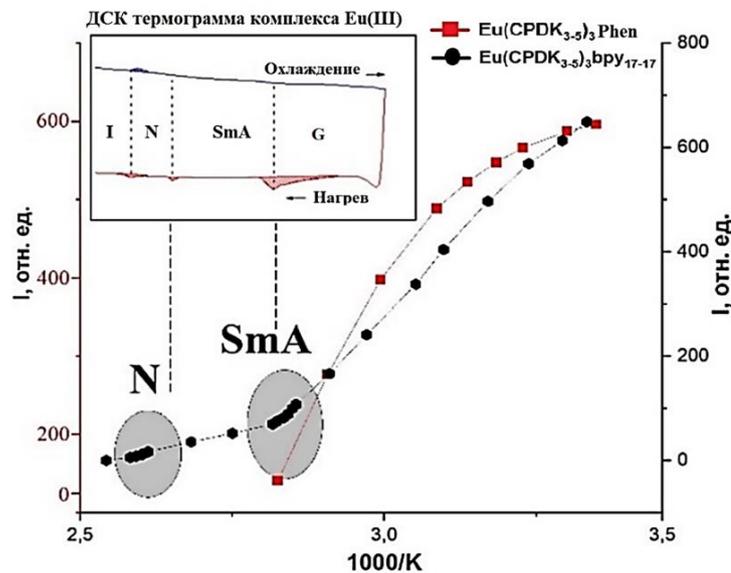


Рисунок 83 – Температурная зависимость интенсивности люминесценции от температуры пленки комплексов Eu(III)

Было установлено, что ЖК комплексы в отличие от не ЖК проявляют повышенную чувствительность люминесценции к температуре $S_r^I = -20 \text{ \%} \cdot \text{K}^{-1}$ в интервале температур 298-383 К, что предположительно обусловлено изменением межмолекулярных взаимодействий и характером взаимной ориентации, с упорядочением молекул в процессе нагревания в ЖК фазе (рисунок 84).

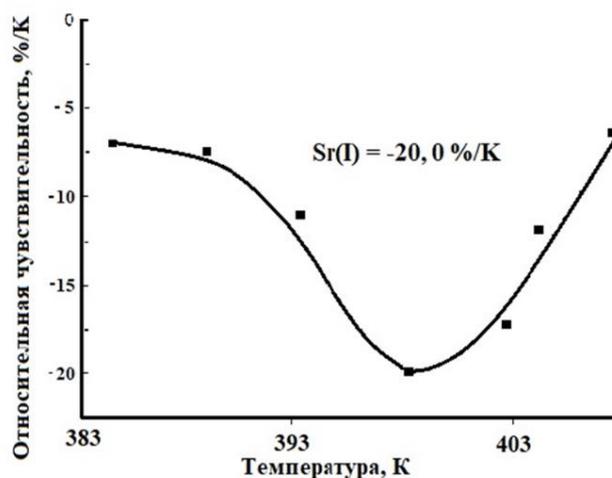


Рисунок 84 – Относительная чувствительность интенсивности люминесценции пленки комплекса $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3.5})_3\text{bpy}_{17-17}$

В таблице 12 представлены рабочие характеристики застеклованных пленок на основе комплексов $\text{Eu}(\text{III})$.

Таблица 12 – Рабочие характеристики застеклованных пленок на основе комплексов $\text{Eu}(\text{III})$

Сенсорная пленка	Рабочий интервал температур, К	Диапазон времени жизни, мкс	S_I^r , %/К	Фотодеградация, %/час
$\text{Eu}(\text{CPDK}_{3.5})_3\text{Phen}$	298-348	537-210	-3,5	Нет
$\text{Eu}(\text{CPDK}_{3.5})_3\text{bpy}_{17-17}$	298-393	526-15	-9,3 (353 К) -20,0 (387 К)	Нет

Исследование термостабильности пленок ЖК комплекса $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3.5})_3\text{bpy}_{17-17}$ проводили путём мониторинга изменения величины времени жизни τ и интенсивности люминесценции на длине волны 613 нм в течение пяти последовательных циклов нагрева плёнки до температуры 393 К и охлаждения до температуры 298 К (рисунок 85 а, б).

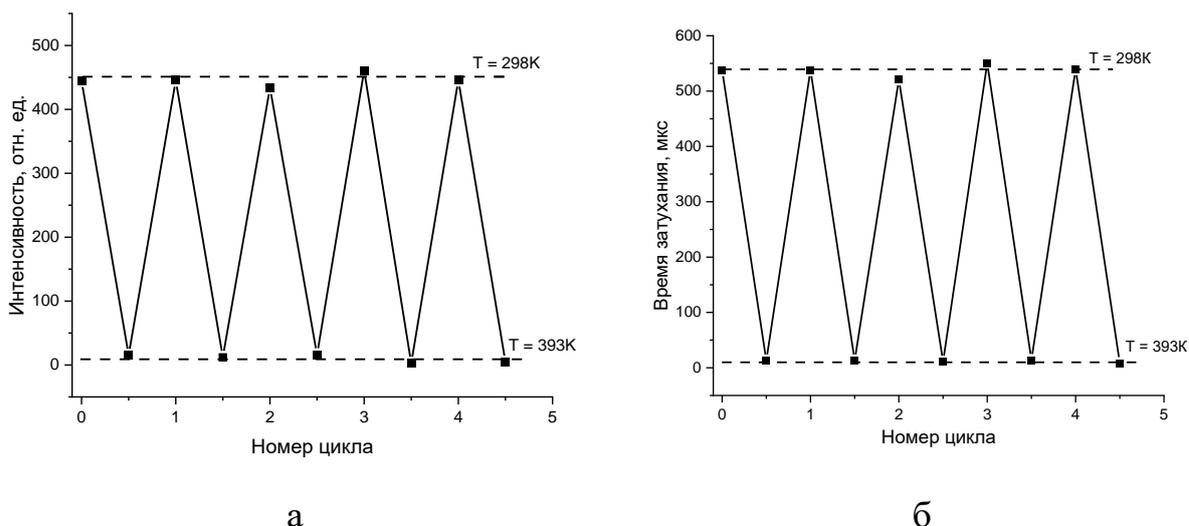


Рисунок 85 – Изменение интенсивности (а) и времени жизни люминесценции (б) пленки комплекса Eu(III) в пяти последовательных циклах нагрева (393 К) и охлаждения (298 К)

Эксперименты показали, что исследуемая пленка выдержала 5 циклов нагрева до 393 К и охлаждения до 298 К при облучении на 330 нм с относительно малыми потерями по интенсивности (менее 3 %) (рисунок 85 а). В свою очередь, время жизни люминесценции полученных пленок в результате последовательных циклов нагрева и охлаждения осталось практически без изменений (рисунок 85 б). Этот важный экспериментальный факт указывает на полную обратимость температурной зависимости величины τ .

Таким образом, полученные пленки являются прозрачными во всем видимом диапазоне и способны с высокой чувствительностью обратимо изменять интенсивность и время жизни люминесценции ионов Ln^{3+} в широком интервале температур, что позволяет многократно применять данные материалы в качестве рабочих элементов люминесцентных термосенсоров без использования дополнительных компонентов в качестве матрицы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Синтезировано 22 анизометричных комплекса Ln(III), 10 из которых являются новыми и не описанными ранее в литературе. Особенности структуры синтезированных комплексов позволяют получать, путем стеклования из расплава, фотостабильные однородные пленочные материалы, обладающие высокой чувствительностью люминесценции к температуре.
2. Установлено, что в полученных пленочных материалах происходит агломерация молекул комплексов Ln(III), рассмотрена корреляция размеров кластеров и изменения максимумов спектров поглощения и возбуждения. Показано, что при увеличении размеров кластеров, происходит смещение спектров в видимую область, что в перспективе позволяет использовать для возбуждения люминесценции недорогие источники света.
3. Исследовано влияние температуры на люминесцентные свойства пленок комплексов Ln(III). Установлен механизм температурного тушения люминесценции и определены параметры уравнения Аррениуса. Впервые показано, что в застеклованных пленках на основе комплексов Ln(III), с ростом энергии активации (E_A) процесса тушения люминесценции возрастает влияние температуры на константу переноса энергии (k_{ET}) и время жизни, и, таким образом, увеличивается температурная чувствительность люминесценции. Пленки на основе комплекса Eu(III) являются термочувствительными в интервале от 298-373 К, на основе комплекса Tb(III) в интервале 143-303 К с чувствительностью к температуре превышающей известные аналоги в 5 и 4,5 раза соответственно.
4. Впервые исследована температурная чувствительность люминесценции ЖК комплексов Ln(III). Показано, что ЖК комплексы в интервале существования мезофазы проявляют повышенную чувствительность люминесценции к температуре, что предположительно обусловлено изменением межмолекулярных взаимодействий и характером взаимной ориентации молекул в процессе нагревания в ЖК фазе.

5. Впервые, на основе смеси комплексов Eu(III) и Tb(III), без использования дополнительных компонентов в качестве матрицы, получены фотостабильные ратиометрические сенсоры температуры, работающие в расширенном интервале температур с чувствительностью, превышающей известные аналоги и с возможностью визуализации цвета излучения от зеленого к красному.

Перспективой дальнейшей разработки темы является применение полученных материалов в качестве компонентов устройств для бесконтактного измерения температуры поверхностей в нано- и микромасштабе.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- BODIPY – 4,4-дифтор-4-бора-3а, 4а-диаза-*s*-индацен
 TDVC-1,1'-диоктадекан-3,3'-ди(4-сульфобутил)
 5,5',6,6'-тетрахлорбензимидазолкарбоцианин
 DHN – 2,3-дигидроксинафталин
 NaLC – литохолат натрия
 PIC – псевдоизоцианиновый краситель
 асас – ацетилацетон
 carbac – 1-(9H-карбазол-9-ил)-5,5-диметилгексан-2,4-дион)
 bpy – 2,2'-бипиридин
 КТ – квантовые точки
 QY – квантовый выход люминесценции
 LMCT – перенос заряда с лиганда на металл
 BTC – 1,3,5-бензолтрикарбоксилат
 MOF – металлоорганический каркас
 H₂NDC = 1,4-нафталинд-карбоновая кислота
 NDC – 1,4-нафталиндикарбоксилат
 tta – 2-теноилтрифторацетон
 L – лиганд;
 ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия
 ЖК – жидкий кристалл, жидкокристаллический
 РЗЭ – редкоземельный элемент
 РСА – рентгеноструктурный анализ
 РФА – рентгенофазовый анализ
 СЭМ – сканирующая электронная микроскопия
 АСМ – атомно-силовая микроскопия
 ДРС – динамическое рассеяния света
 ДСК – дифференциально – сканирующая калориметрия
 ПОМ – поляризационная оптическая микроскопия
 Phen – 1,10-фенантролин
 DK₁₂₋₁₄ – 1-(4-(додецилокси)фенил)-3-(4-(тетрадецилокси)фенил)пропан-1,3-дион
 CPDK_{3-Ph} – 1-(4-(4-пропилциклогексил)фенил)-3-фенилпропан-1,3-дион
 CPDK₃₋₅ – 1-(4-(4-пропилциклогексил)фенил)октан-1,3-дион
 CPDK₃₋₄ – 1-(4-(4-пропилциклогексил)фенил)гептан-1,3-дион
 CPDK₃₋₇ – 1-(4-(4-пропилциклогексил)фенил)декан-1,3-дион
 CPDK₅₋₇ – 1-(4-(4-пентилциклогексил)фенил)декан-1,3-дион

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Virk, H. S. History of luminescence from ancient to modern times / H. S. Virk // Defect and Diffusion Forum. – Trans Tech Publications Ltd, 2015. – V. 361. – P. 1-13.
2. Weissman, S. I. Intramolecular energy transfer the fluorescence of complexes of europium / S. I. Weissman // The Journal of Chemical Physics. – 1942. – V. 10. – №. 4. – P. 214-217.
3. Kulmala, S. Current status of modern analytical luminescence methods / S. Kulmala, J. Suomi // Analytica Chimica Acta. – 2003. – V. 500. – №. 1-2. – P. 21-69.
4. Mikhalyova, E. A. Modern Approaches to the Tuning of the Lanthanide³⁺ Coordination Compound Luminescent Characteristics: A Review / E. A. Mikhalyova, V. V. Pavlishchuk // Theoretical and Experimental Chemistry. – 2019. – V. 55. – P. 293-315.
5. Sabbatini, N. Antenna effect in encapsulation complexes of lanthanide ions / N. Sabbatini, M. Guardigli, I. Manet // Handbook on the physics and chemistry of rare earths. – 1996. – V. 23. – P. 69-119.
6. Kovacs, D. Photophysics of coumarin and carbostyryl-sensitized luminescent lanthanide complexes: implications for complex design in multiplex detection / D. Kovacs, L.S. Meszaros, M. Ott, J. Andres, K.E. Borbas // JACS. – 2017. – V. 139. – P. 5756–5767.
7. Katagiri, S. Energy-transfer mechanism in photoluminescent terbium(III) complexes causing their temperature-dependence / S. Katagiri, Y. Tsukahara, Y. Hasegawa, Y. Wada // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 2007. – V. 80. – №. 8. – P. 1492-1503.
8. Hayes, A. V. High pressure luminescence studies of energy transfer in rare earth chelates / A. V. Hayes, H. G. Drickamer // The Journal of Chemical Physics. – 1982. – V. 76. – №. 1. – P. 114-125.
9. Merkel, P. B. Radiationless decay of singlet molecular oxygen in solution. Experimental and theoretical study of electronic-to-vibrational energy transfer / P. B.

Merkel, D. R. Kearns // *Journal of the American Chemical Society*. – 1972. – V. 94. – N. 21. – P. 7244-7253

10. Foster, T. 10th Spiers Memorial Lecture. Transfer mechanisms of electronic excitation / T. Foster // *Discussion of the Faraday Society*. – 1959. – V. 27. – P. 7–17.

11. Dexter, D. L. A Theory of sensitized luminescence in solids / D. L. Dexter // *Journal Chemical Physics*. – 1953. – V. 21. – P. 836–850.

12. Yuzhakov, V. I. Association of dye molecules and its spectroscopic manifestation / V. I. Yuzhakov // *Russian Chemical Reviews*. – 1979. – V. 48. – №. 11. – P. 1076-1086.

13. Snow, A.W. Phthalocyanine aggregation // In: *The porphyrin handbook* / Eds.: K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard. Elsevier Science, USA, 2003. V. 17. P. 129–176.

14. Jelley, E. E. Spectral absorption and fluorescence of dyes in the molecular state / E. E. Jelley // *Nature*. – 1936. – V. 138. – №. 3502. – P. 1009-1010.

15. Ramanathan, M. Nanoarchitectonics of molecular aggregates: science and technology / M. Ramanathan, K. Hong, Q. Ji, Y. Yonamine, J. P. Hill, K. Ariga // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2014. – V. 14. – №. 1. – P. 390-401.

16. Kamalakshan, A. Integrating Highly Luminescent Lanthanides with Strongly Coupled Dye J-Aggregates on Nanotubes for Efficient Cascade Energy Transfer / A. Kamalakshan, A. M. C. Devassy, N. A. Jamuna, S. Mandal // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2023. – V. 127. – №. 5. – P. 2558-2568.

17. Kano, H. Time-resolved fluorescence and absorption spectroscopies of porphyrin J-aggregates / H. Kano, T. Kobayashi // *The Journal of chemical physics*. – 2002. – V. 116. – №. 1. – P. 184-195.

18. Micali, N. From fractal to nanorod porphyrin J-aggregates. Concentration-induced tuning of the aggregate size / N. Micali, V. Villari, M. A. Castriciano, A. Romeo, S. L. Monsù // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2006. – V. 110. – №. 16. – P. 8289-8295.

19. Huber, V. Reversible self-organization of semisynthetic zinc chlorins into well-defined rod antennae / V. Huber, M. Katterle, M. Lysetska, F. Würthner // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2005. – V. 44. – №. 20. – P. 3147-3151.

20. Sengupta, S. Chlorophyll J-aggregates: from bioinspired dye stacks to nanotubes, liquid crystals, and biosupramolecular electronics / S. Sengupta, F. Würthner // *Accounts of chemical research*. – 2013. – V. 46. – №. 11. – P. 2498-2512.
21. Kaiser, T. E. Supramolecular construction of fluorescent J-aggregates based on hydrogen-bonded perylene dyes / T. E. Kaiser, H. Wang, V. Stepanenko, F. Würthner // *Angewandte Chemie*. – 2007. – V. 119. – №. 29. – P. 5637-5640.
22. Wang, H. Perylene bisimide J-aggregates with absorption maxima in the NIR / H. Wang, T. E. Kaiser, S. Uemura, F. Würthner // *Chemical communications*. – 2008. – №. 10. – P. 1181-1183.
23. Liess, A. Exciton coupling of merocyanine dyes from H-to J-type in the solid state by crystal engineering / A. Liess, A. Arjona-Esteban, D. Bialas, A.-M. Krause, V. Stepanenko, M. Stolte, F. Würthner // *Nano Letters*. – 2017. – V. 17. – №. 3. – P. 1719-1726.
24. Yagai, S. Self-organization of hydrogen-bonding naphthalene chromophores into J-type nanorings and H-type nanorods: impact of regioisomerism / S. Yagai, Y. Goto, X. Lin, T. Karatsu, A. Kitamura, D. Kuzuhara, H. Yamada, Y. Kikkawa, A. Saeki, S. Seki // *Angewandte Chemie*. – 2012. – V. 124. – №. 27. – P. 6747-6751.
25. Deng, Y. H-and J-aggregation of fluorene-based chromophores / Y. Deng, W. Yuan, Z. Jia, G. Liu // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2014. – V. 118. – №. 49. – P. 14536-14545.
26. Cai, K. NIR J-aggregates of hydroazaheptacene tetraimides / K. Cai, J. Xie, D. Zhao // *Journal of the American Chemical Society*. – 2014. – V. 136. – №. 1. – P. 28-31.
27. Chen, Z. Near-IR absorbing J-aggregate of an amphiphilic BF₂-Azadipyromethene dye by kinetic cooperative self-assembly / Z. Chen, Y. Liu, W. Wagner, V. Stepanenko, X. Ren, S. Ogi, F. Würthner // *Angewandte Chemie*. – 2017. – V. 129. – №. 21. – P. 5823-5827.
28. Miyatake, T. Self-aggregates of natural chlorophylls and their synthetic analogues in aqueous media for making light-harvesting systems / T. Miyatake, H. Tamiaki // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2010. – V. 254. – №. 21-22. – P. 2593-2602.

29. Spano, F. C. H-and J-aggregate behavior in polymeric semiconductors / F. C. Spano, C. Silva // *Annual review of physical chemistry*. – 2014. – V. 65. – P. 477-500.
30. Ariga, K. Two-dimensional nanoarchitectonics based on self-assembly / K. Ariga, M. V. Lee, T. Mori, X.-Y. Yu, J. P. Hill // *Advances in colloid and interface science*. – 2010. – V. 154. – №. 1-2. – P. 20-29.
31. Ariga, K. Nanoarchitectonics: a conceptual paradigm for design and synthesis of dimension-controlled functional nanomaterials / K. Ariga, M. Li, G. J. Richards, J. P. Hill // *Journal of nanoscience and nanotechnology*. – 2011. – V. 11. – №. 1. – P. 1-13.
32. Ariga, K. Nanoarchitectonics for mesoporous materials / K. Ariga, A. Vinu, Y. Yamauchi, Q. Ji, J. P. Hill // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 2012. – V. 85. – №. 1. – P. 1-32.
33. Ariga, K. Materials nanoarchitectonics for environmental remediation and sensing / K. Ariga, S. Ishihara, Y. Abe, M. Li, J. P. Hill // *Journal of Materials Chemistry*. – 2012. – V. 22. – №. 6. – P. 2369-2377.
34. Ariga, K. Inorganic nanoarchitectonics for biological applications / K. Ariga, O. Ji, M. J. McShane, Y. M. Lvov, A. Vinu, P. J. Hill // *Chemistry of Materials*. – 2012. – V. 24. – №. 5. – P. 728-737.
35. Govindaraju, T. Two-dimensional nanoarchitectonics: organic and hybrid materials / T. Govindaraju, M. B. Avinash // *Nanoscale*. – 2012. – V. 4. – №. 20. – P. 6102-6117.
36. Mori, T. Langmuir Nanoarchitectonics: One-Touch Fabrication of Regularly Sized Nanodisks at the Air–Water Interface / T. Mori, K. Sakakibara, H. Endo, M. Akada, K. Okamoto, A. Shundo, M. V. Lee, Q. Ji, T. Fujisawa, K. Oka, M. Matsumoto, H. Sakai, M. Abe, J. P. Hill, K. Ariga // *Langmuir*. – 2013. – V. 29. – №. 24. – P. 7239-7248.
37. Ariga, K. Enzyme nanoarchitectonics: organization and device application / K. Ariga, Q. Ji, T. Mori, M. Naito, Y. Yamauchi, H. Abe, J. P. Hill // *Chemical Society Reviews*. – 2013. – V. 42. – №. 15. – P. 6322-6345.
38. Ariga, K. Interfacial nanoarchitectonics: lateral and vertical, static and dynamic / K. Ariga, T. Mori, J. P. Hill // *Langmuir*. – 2013. – V. 29. – №. 27. – P. 8459-8471.

39. Shrestha, L. K. Fullerene nanoarchitectonics: from zero to higher dimensions / L. K. Shrestha, Q. Ji, T. Mori, K. Miyazawa, Y. Yamauchi, J. P. Hill, K. Ariga // *Chemistry-An Asian Journal*. – 2013. – V. 8. – №. 8. – P. 1662-1679.
40. Scheibe, G. Polymerisation und polymere Adsorption als Ursache neuartiger Absorptionsbanden von organischen Farbstoffen / G. Scheibe, L. Kandler, H. Ecker // *Naturwissenschaften*. – 1937. – V. 25. – №. 5. – P. 75-75.
41. Scheibe, G. Anisotropie organischer farbstoffmoleküle. nebenvalenz-bindung als energieüberträger / G. Scheibe, L. Kandler // *Naturwissenschaften*. – 1938. – V. 26. – №. 24-25. – P. 412-413.
42. Förster, T. Energy migration and fluorescence / T. Förster // *Journal of biomedical optics*. – 2012. – V. 17. – №. 1. – P. 011002-011002.
43. Franck, J. Migration and photochemical action of excitation energy in crystals / J. Franck, E. Teller // *The Journal of Chemical Physics*. – 1938. – V. 6. – №. 12. – P. 861-872.
44. Davydov, A. S. The theory of contraction of proteins under their excitation / A. S. Davydov // *Journal of Theoretical Biology*. – 1973. – V. 38. – №. 3. – P. 559-569.
45. Kasha, M. The exciton model in molecular spectroscopy / M. Kasha, H. R. Rawls, M. A. El-Bayoumi // *Pure and applied Chemistry*. – 1965. – V. 11. – №. 3-4. – P. 371-392.
46. Hestand, N. J. Interference between Coulombic and CT-mediated couplings in molecular aggregates: H-to J-aggregate transformation in perylene-based π -stacks / N. J. Hestand, F. C. Spano // *The Journal of chemical physics*. – 2015. – V. 143. – №. 24. – P. 244707.
47. Bricks, J. L. Fluorescent J-aggregates of cyanine dyes: basic research and applications review / J. L. Bricks, Y. L. Slominskii, I. D. Panas, A. P. Demchenko // *Methods and applications in fluorescence*. – 2017. – V. 6. – №. 1. – P. 012001.
48. Eachus, R. S. The photophysics of silver halide imaging materials / R. S. Eachus, A. P. Marchetti, A. A. Muentner // *Annual review of physical chemistry*. – 1999. – V. 50. – №. 1. – P. 117-144.

49. Mishra, A. Cyanines during the 1990s: a review / A. Mishra, R. K. Behera, P. K. Behera, B. K. Mishra, G. B. Behera // *Chemical reviews*. – 2000. – V. 100. – №. 6. – P. 1973-2012.
50. Scheblykin, I. G. Reorientation of transition dipoles during exciton relaxation in J-aggregates probed by fluorescence anisotropy / I. G. Scheblykin, M. A. Drobizhev, O. P. Varnavsky, M. Van der Auweraer, A. G. Vitukhnovsky // *Chemical physics letters*. – 1996. – V. 261. – №. 1-2. – P. 181-190.
51. Belfield, K. D. Two-photon absorption of a supramolecular pseudoisocyanine J-aggregate assembly / K. D. Belfield, M. V. Bondar, F. E. Hernandez, O. V. Przhonska, S. Yao // *Chemical physics*. – 2006. – V. 320. – №. 2-3. – P. 118-124.
52. Misawa, K. New fabrication method for highly oriented J aggregates dispersed in polymer films / K. Misawa, H. Ono, K. Minoshima, T. Kobayashi // *Applied physics letters*. – 1993. – V. 63. – №. 5. – P. 577-579.
53. Yao, H. In situ detection of birefringent mesoscopic H and J aggregates of thiocarbocyanine dye in solution / H. Yao, K. Domoto, T. Isohashi, K. Kimura // *Langmuir*. – 2005. – V. 21. – №. 3. – P. 1067-1073.
54. Würthner, F. J-aggregates: from serendipitous discovery to supramolecular engineering of functional dye materials / F. Würthner, T. E. Kaiser, C. R. Saha-Möller // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2011. – V. 50. – №. 15. – P. 3376-3410.
55. Eisfeld, A. The shape of the J-band of pseudoisocyanine / A. Eisfeld, J. S. Briggs // *Chemical Physics Letters*. – 2007. – V. 446. – №. 4-6. – P. 354-358.
56. Obara, Y. Room-temperature fluorescence lifetime of pseudoisocyanine (PIC) J excitons with various aggregate morphologies in relation to microcavity polariton formation / Y. Obara, K. Saitoh, M. Oda, T. Tani // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2012. – V. 13. – №. 5. – P. 5851-5865.
57. Fidler, H. Superradiant emission and optical dephasing in J-aggregates / H. Fidler, J. Knoester, D. A. Wiersma // *Chemical physics letters*. – 1990. – V. 171. – №. 5-6. – P. 529-536.

58. Kuhn, H. Elektronengasmodell zur quantitativen Deutung der Lichtabsorption von organischen Farbstoffen I / H. Kuhn // *Helvetica chimica acta*. – 1948. – T. 31. – №. 6. – C. 1441-1455.
59. Kuhn, H. A quantum-mechanical theory of light absorption of organic dyes and similar compounds / H. Kuhn // *The Journal of chemical physics*. – 1949. – V. 17. – №. 12. – P. 1198-1212.
60. Kachkovski, O. D. Electronic properties of polymethine systems 7: soliton symmetry breaking and spectral features of dyes with a long polymethine chain / O. D. Kachkovski, O. I. Tolmachev, Y. L. Slominskii, M. O. Kudinova, N. O. Derevyanko, O. O. Zhukova // *Dyes and Pigments*. – 2005. – V. 64. – №. 3. – P. 207-216.
61. Asato, A. E. The use of prochiral centers for demonstrating asymmetric stacking in aggregates of azulenylazulenium cyanine dyes / A. E. Asato, D. T. Watanabe, R. S. H. Liu // *Organic Letters*. – 2000. – V. 2. – №. 17. – P. 2559-2562.
62. Krotko, D. G. Nature of electron transitions in polymethine dyes-derivatives of indeno [2, 1-b] chromene / D. G. Krotko, K. V. Fedotov, A. D. Kachkovski, A. I. Tolmachev // *Dyes and pigments*. – 2005. – V. 64. – №. 1. – P. 79-84.
63. Briks, Y. L. Some approaches to the construction of new nitrogen-containing heterocyclic end groups for synthesizing polymethine dyes absorbing in the IR region / Y. L. Briks, E. K. Mikitenko, N. N. Romanov // *Dyes and pigments*. – 1997. – V. 33. – №. 4. – P. 299-318.
64. Davidenko, I. G. Polymethine dyes-derivatives 7, 8-dihydrobenzofuro [2, 3-f] indole / I. G. Davidenko, J. L. Slominsky, A. D. Kachkovskii // *Ukr. Journal of Chem.* – 2008. – V. 74. – №. 4. – P. 105-113.
65. Tolmachev, A. I. New cyanine dyes absorbing in the NIR region / A. I. Tolmachev, Y. L. Slominskii, A. A. Ishchenko // *Near-infrared dyes for high technology applications*. – 1998. – P. 385-415.
66. Lebedenko, A. N. Coherent mechanism of exciton transport in disordered J-aggregates / A. N. Lebedenko, R. S. Grynyov, G. Ya. Guralchuk, A. V. Sorokin, S. L.

Yefimova, Y. V. Malyukin // *The Journal of Physical Chemistry C.* – 2009. – V. 113. – №. 29. – P. 12883-12887.

67. Herz, A. H. Aggregation of sensitizing dyes in solution and their adsorption onto silver halides / A. H. Herz // *Advances in Colloid and Interface Science.* – 1977. – V. 8. – №. 4. – P. 237-298.

68. Czikkely, V. Light absorption and structure of aggregates of dye molecules / V. Czikkely, H. D. Försterling, H. Kuhn // *Chemical Physics Letters.* – 1970. – V. 6. – №. 1. – P. 11-14.

69. Shapiro, B. I. Cis-, trans-aggregates of thiatrimethine cyanine dyes / B. I. Shapiro, E. A. Belonozhkina, V. A. Kuz'min // *Nanotechnologies in Russia.* – 2009. – V. 4. – P. 38-44.

70. Passier, R. Thermally controlled preferential molecular aggregation state in a thiacyanin dye / R. Passier, J. P. Ritchie, C. Toro, C. Diaz, A. E. Masunov, K. D. Belfield, F. E. Hernandez / R. Passier, J. P. Ritchie, C. Toro, C. Diaz, A. E. Masunov, K. D. Belfield, F. E. Hernandez // *The Journal of chemical physics.* – 2010. – V. 133. – №. 13. – P. 134508.

71. Tatikolov, A. S. A spectroscopic study on the interaction of polymethine dyes with collagens / A. S. Tatikolov, I. G. Panova // *High Energy Chemistry.* – 2005. – V. 39. – P. 232-236.

72. Xu, Y. Aggregation control of squaraines and their use as near-infrared fluorescent sensors for protein / Y. Xu, Z. Li, A. Malkovskiy, S. Sun, Y. Pang // *The Journal of Physical Chemistry B.* – 2010. – V. 114. – №. 25. – P. 8574-8580.

73. Slavnova, T. D. J-aggregation of anionic ethyl meso-thiacyanin dyes induced by binding to proteins / T. D. Slavnova, H. Görner, A. K. Chibisov // *The Journal of Physical Chemistry B.* – 2007. – V. 111. – №. 33. – P. 10023-10031.

74. Losytskiy, M. Yu. Davydov splitting in spectra of cyanine dye J-aggregates, formed on the polynucleotides / M. Yu. Losytskiy, V. M. Yashchuk, S. S. Lukashov, S. M. Yarmoluk // *Journal of Fluorescence.* – 2002. – V. 12. – P. 109-112.

75. Achyuthan, K. E. Spectroscopic analyses of the noncovalent self-assembly of cyanines upon various nucleic acid scaffolds / K. E. Achyuthan, J. L. McClain, Z. Zhou, D. G. Whitten, D. W. Branch // *Analytical Sciences*. – 2009. – V. 25. – №. 4. – P. 469-474.
76. Hannah, K. C. A. DNA-templated assembly of helical cyanine dye aggregates: a supramolecular chain polymerization / K. C. Hannah, B. A. Armitage // *Accounts of chemical research*. – 2004. – V. 37. – №. 11. – P. 845-853.
77. Yarmoluk, S. M. Symmetric cyanine dyes for detecting nucleic acids / S. M. Yarmoluk, V. B. Kovalska, M. Y. Losytsky // *Biotechnic & Histochemistry*. – 2008. – V. 83. – №. 3-4. – P. 131-145.
78. Walker, B. J. Narrow-band absorption-enhanced quantum dot/J-aggregate conjugates / B. J. Walker // *Journal of the American Chemical Society*. – 2009. – V. 131. – №. 28. – P. 9624-9625.
79. Kamalakshan, A. Integrating Highly Luminescent Lanthanides with Strongly Coupled Dye J-Aggregates on Nanotubes for Efficient Cascade Energy Transfer / A. Kamalakshan, A. M. Chittilappilly Devassy, N. A. Jamuna, S. Mandal // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2023. – V. 127. – №. 5. – P. 2558-2568.
80. Urbain, G. Recherches sur les sables monazités / G. Urbain, E. Budischovsky // *Comptes Rendus*. – 1897. – V. 124. – P. 618.
81. Emsley, J. The composition, structure and hydrogen bonding of the β -diketones / J. Emsley // *Complex chemistry*. – Springer Berlin Heidelberg, 1984. – P. 147-191.
82. Pavithran, R. Synthesis and Luminescent Properties of Novel Europium(III) Heterocyclic β -Diketone Complexes with Lewis Bases: Structural Analysis Using the Sparkle/AM1 Model / R. Pavithran, M. L. P. Reddy, S. A. Junior, R. O. Freire, G. B. Rocha, P. P. Lima – 2005. *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2005. – P. 4129–4137.
83. Varaksina, E. A. Experimental determination of energy transfer in Eu(III) complexes based on pyrazole-substituted 1, 3-diketones / E. A. Varaksina, A. G. Vitukhnovsky, N. P. Datskevich, I. V. Taidakov, S. A. Ambrozevich // *Journal of Russian Laser Research*. – 2015. – V. 36. – P. 602-607.

84. Ilmi, R. Synthesis and photoluminescence properties of pink luminescent heteroleptic Sm(III) complexes; the role of DMSO in transforming the inner coordination sphere and on photophysical properties. Sparkle/RM1 calculation / R. Ilmi, K. Iftikhar // *Polyhedron*. – 2017. – V. 127. – P. 191-202.
85. Andreiadis, E. S. Remarkable tuning of the coordination and photophysical properties of lanthanide ions in a series of tetrazole-based complexes / E. S. Andreiadis, R. Demadrille, D. Imbert, J. Pécaut, M. Mazzanti // *Chemistry—A European Journal*. – 2009. – V. 15. – №. 37. – P. 9458-9476.
86. Andreiadis, E. S. Self-assembly of highly luminescent lanthanide complexes promoted by pyridine-tetrazolate ligands / E. S. Andreiadis, D. Imbert, J. Pécaut, R. Demadrille, M. Mazzanti // *Dalton Transactions*. – 2012. – V. 41. – №. 4. – P. 1268-1277.
87. Buenzli, J. C. G. On the design of highly luminescent lanthanide complexes / J. C. G. Buenzli // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2015. – V. 293. – P. 19-47.
88. Binnemans, K. Rare-earth beta-diketonates / K. Binnemans // *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*. – 2005. – V. 35. – №. 5. – P. 107-272.
89. Andreiadis, E. S. Lanthanide complexes based on β -diketonates and a tetradentate chromophore highly luminescent as powders and in polymers / E. S. Andreiadis, N. Gauthier, D. Imbert, R. Demadrille, J. Pécaut, M. Mazzanti // *Inorganic Chemistry*. – 2013. – V. 52. – №. 24. – P. 14382-14390.
90. Panigrahi, B. S. Synergistic fluorescence enhancement of Tb with aromatic monocarboxylic acids and TOPO–Triton X-100: role of Triton X-100 in synergism / B. S. Panigrahi // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2000. – V. 56. – №. 7. – P. 1337-1344.
91. Yu, J. Efficient electroluminescence from new lanthanide (Eu^{3+} , Sm^{3+}) complexes / J. Yu, L. Zhou, H. Zhang, Y. Zheng, H. Li, R. Deng, Z. Peng, Z. Li // *Inorganic Chemistry*. – 2005. – V. 44. – №. 5. – P. 1611-1618.
92. Quirino, W. G. White OLED using β -diketonates rare earth binuclear complex as emitting layer / W. G. Quirino, C. Legnani, M. Cremona, P. P. Lima, S. A. Junior, O. L. Malta // *Thin Solid Films*. – 2006. – V. 494. – №. 1-2. – P. 23-27.

93. Shahi, P. K. Lanthanide complexes for temperature sensing, UV light detection, and laser applications / P. K. Shahi, A. K. Singh, S. B. Rai, B. Ullrich // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2015. – V. 222. – P. 255-261.
94. Gameiro, C. G. Atomic force microscopy - a visual probe to characterize nanodosimetric devices / C. G. Gameiro // *Materials characterization*. – 2003. – V. 50. – №. 2-3. – P. 109-116.
95. Rocha, J. Lanthanide organic framework luminescent thermometers / J. Rocha, C. D. S. Brites, L. D. Carlos // *Chemistry—A European Journal*. – 2016. – V. 22. – №. 42. – P. 14782-14795.
96. Лапаев, Д. В. Стратегия создания фотостабильных люминесцентных материалов молекулярной фотоники на основе β -дикетонатных комплексов лантаноидов(III) / Д. В. Лапаев, В. Г. Никифоров, В. С. Лобков, А. А. Князев, Ю. Г. Галяметдинов // *Оптика и спектроскопия*. – 2019. – Т. 126. – №. 1. – С. 42-49.
97. Wang, X. Luminescent probes and sensors for temperature / X. Wang, O. S. Wolfbeis, R. J. Meier // *Chemical Society Reviews*. – 2013. – V. 42. – №. 19. – P. 7834-7869.
98. Brites, C. D. S. Lanthanides in luminescent thermometry / C. D. S. Brites, A. Millán, L. D. Carlos // *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. – Elsevier, 2016. – V. 49. – P. 339-427.
99. Khalil, G. E. Europium beta-diketonate temperature sensors: effects of ligands, matrix, and concentration / G. E. Khalil // *Review of scientific instruments*. – 2004. – V. 75. – №. 1. – P. 192-206.
100. Ugale, A. Potential of europium and samarium β -diketonates as red light emitters in organic light-emitting diodes / A. Ugale, T. N. Kalyani, S. J. Dhoble // *Lanthanide-Based Multifunctional Materials*. – Elsevier, 2018. – P. 59-97.
101. Лапаев, Д. В. Механизм температурного тушения люминесценции в застеклованной пленке β -дикетонатного комплекса европия(III) / Д. В. Лапаев, Р. М. Зиятдинова, А. А. Князев, Ю. Г. Галяметдинов, В. Г. Никифоров, В. С. Лобков // *Вестник технологического университета*. – 2018. – Т. 21. – №. 4. – С. 13-18.

102. Childs, P. R. N. Review of temperature measurement / P. R. N. Childs, J. R. Greenwood, C. A. Long // *Review of scientific instruments*. – 2000. – V. 71. – №. 8. – P. 2959-2978.
103. Uchiyama, S. Luminescent molecular thermometers / S. Uchiyama, A. Prasanna de Silva, K. Iwai // *Journal of chemical education*. – 2006. – V. 83. – №. 5. – P. 720.
104. Okabe, K. Intracellular temperature mapping with a fluorescent polymeric thermometer and fluorescence lifetime imaging microscopy / K. Okabe, N. Inada, C. Gota, Y. Harada, T. Funatsu, S. Uchiyama // *Nature communications*. – 2012. – V. 3. – №. 1. – P. 705.
105. Chambers, M. D. Doped oxides for high-temperature luminescence and lifetime thermometry / M. D. Chambers, D. R. Clarke // *Annual Review of Materials Research*. – 2009. – V. 39. – P. 325-359.
106. Зиятдинова, Р.М. Патент на полезную модель RU211106U1 МПК G01K 11/20 (2006.01) C07F 5/00 (2006.01) Люминесцентный ратиометрический термоиндикатор» / Р.М. Зиятдинова, А.А. Князев, Д.В. Лапаев, Ю.Г. Галяметдинов. Патентообладатель ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет». – Оpubл. 20.05.2022. – Бюл. № 14.
107. Uchiyama, S. Fluorescent polymeric AND logic gate with temperature and pH as inputs / S. Uchiyama, N. Kawai, A. Prasanna de Silva, K. Iwai // *Journal of the American Chemical Society*. – 2004. – V. 126. – №. 10. – P. 3032-3033.
108. Donner, J. S. Imaging of plasmonic heating in a living organism / J. S. Donner, S. A. Thompson, C. Alonso-Ortega, J. Morales, L. G. Rico, S. I. C. O. Santos, R. Quidant // *Acs Nano*. – 2013. – V. 7. – №. 10. – P. 8666-8672.
109. Paviolo, C. Temperature measurement in the microscopic regime: a comparison between fluorescence lifetime-and intensity-based methods / C. Paviolo, A. H. A. Clayton, S. L. McArthur, P. R. Stoddart // *Journal of microscopy*. – 2013. – V. 250. – №. 3. – P. 179-188.

110. Santos, H. D. A. Time resolved spectroscopy of infrared emitting Ag 2 S nanocrystals for subcutaneous thermometry / H. D. A. Santos, D. Ruiz, G. Lifante, C. Jacinto, B. H. Juarez, D. Jaque // *Nanoscale*. – 2017. – V. 9. – №. 7. – P. 2505-2513.
111. Kalytchuk, S. Temperature-dependent exciton and trap-related photoluminescence of CdTe quantum dots embedded in a NaCl matrix: implication in thermometry / S. Kalytchuk, O. Zhovtiuk, S. V. Kershaw, R. Zbořil, A. L. Rogach // *Small*. – 2016. – V. 12. – №. 4. – P. 466-476.
112. Glais, E. MgTiO₃: Mn⁴⁺ a multi-reading temperature nanoprobe / E. Glais, V. Dordević, J. Papan, B. Viana, M. D. Dramićanin // *RSC advances*. – 2018. – V. 8. – №. 33. – P. 18341-18346.
113. Wang, Z. Lanthanide–Organic Framework Nanothermometers Prepared by Spray-Drying / Z. Wang, D. Ananias, A. Carné-Sánchez, C. D. S. Brites, I. Imaz, D. MasPOCH, J. Rocha, L. D. Carlos // *Advanced Functional Materials*. – 2015. – V. 25. – №. 19. – P. 2824-2830.
114. Cerón, E. T. Hybrid nanostructures for high-sensitivity luminescence nanothermometry in the second biological window / E. T. Cerón, D. H. Ortgies, B. del Rosal, F. Ren, A. Benayas, F. Vetrone, D. Ma, F. Sanz-Rodríguez, J. García Solé, D. Jaque, E. M. Rodríguez // *Advanced Materials*. – 2015. – V. 27. – №. 32. – P. 4781-4787.
115. Trejgis, K. Engineering excited state absorption based nanothermometry for temperature sensing and imaging / K. Trejgis, A. Bednarkiewicz, L. Marciniak // *Nanoscale*. – 2020. – V. 12. – №. 7. – P. 4667-4675.
116. Benayas, A. Nd: YAG near-infrared luminescent nanothermometers / A. Benayas, B. del Rosal, A. Pérez-Delgado, K. Santacruz-Gómez, D. Jaque, G. A. Hirata, F. Vetrone // *Advanced Optical Materials*. – 2015. – V. 3. – №. 5. – P. 687-694.
117. Marciniak, L. NIR–NIR photon avalanche based luminescent thermometry with Nd³⁺ doped nanoparticles / L. Marciniak, A. Bednarkiewicz, K. Elzbieciak // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2018. – V. 6. – №. 28. – P. 7568-7575.

118. Kolesnikov, I. E. Ratiometric thermal sensing based on Eu³⁺-doped YVO₄ nanoparticles / I. E. Kolesnikov, E. V. Golyeva, E. Lähderanta, A. V. Kurochkin, M. D. Mikhailov // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2016. – V. 18. – P. 1-9.
119. Chen, Y. Y. Application of a temperature-dependent fluorescent dye (Rhodamine B) to the measurement of radiofrequency radiation-induced temperature changes in biological samples / Y. Y. Chen, A. W. Wood // *Bioelectromagnetics: Journal of the Bioelectromagnetics Society, The Society for Physical Regulation in Biology and Medicine, The European Bioelectromagnetics Association*. – 2009. – V. 30. – №. 7. – P. 583-590.
120. Ueda, J. Ratiometric optical thermometry using deep red luminescence of Cr³⁺ in ZnGa₂O₄ host / J. Ueda, M. Back, M. G. Brik, Y. Zhuang, M. Grinberg, S. Tanabe // *Optical Materials*. – 2018. – V. 85. – P. 510-516.
121. Ye, F. Ratiometric temperature sensing with semiconducting polymer dots / F. Ye, C. Wu, Y. Jin, Y. H. Chan, X. Zhang, D. T. Chiu // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – V. 133. – №. 21. – P. 8146-8149.
122. Jung, W. Microscale surface thermometry using SU8/Rhodamine-B thin layer / W. Jung, Y. W. Kim, D. Yim, J. Y. Yoo // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2011. – V. 171. – №. 2. – P. 228-232.
123. Guan, X. The preparation and photophysical behaviors of temperature/pH-sensitive polymer materials bearing fluorescein / X. Guan, X. Liu, Z. Su, P. Liu // *Reactive and Functional Polymers*. – 2006. – V. 66. – №. 11. – P. 1227-1239.
124. Maruszewski, K. Thermal sensor based on luminescence of Ru(bpy) entrapped in sol-gel glasses / K. Maruszewski, D. Andrzejewski, W. Strek // *Journal of luminescence*. – 1997. – V. 72. – P. 226-228.
125. Borisov, S. M. Composite luminescent material for dual sensing of oxygen and temperature / S. M. Borisov, A. S. Vasylevska, C. Krause, O. S. Wolfbeis // *Advanced Functional Materials*. – 2006. – V. 16. – №. 12. – P. 1536-1542.
126. Fischer, L. H. Red-and green-emitting iridium(III) complexes for a dual barometric and temperature-sensitive paint / L. H. Fischer, M. I. J. Stich, O. S. Wolfbeis, N. Tian, E.

Holder, M. Schäferling // *Chemistry–A European Journal*. – 2009. – V. 15. – №. 41. – P. 10857-10863.

127. Karakus, C. Oxygen and temperature sensitivity of blue to green to yellow light-emitting Pt(II) complexes / C. Karakus, L. H. Fischer, S. Schmeding, J. Hummel, N. Risch, M. Schäferling, E. Holder // *Dalton Transactions*. – 2012. – V. 41. – №. 32. – P. 9623-9632.

128. Li, B. Metal-containing crystalline luminescent thermochromic materials / B. Li, H. T. Fan, S. Q. Zang, H. Y. Li, L. Y. Wang // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2018. – V. 377. – P. 307-329.

129. Donner, J. S. Mapping intracellular temperature using green fluorescent protein / J. S. Donner, S. A. Thompson, M. P. Kreuzer, G. Baffou, R. Quidant // *Nano letters*. – 2012. – V. 12. – №. 4. – P. 2107-2111.

130. Ross, D. Temperature measurement in microfluidic systems using a temperature-dependent fluorescent dye / D. Ross, M. Gaitan, L. E. Locascio // *Analytical chemistry*. – 2001. – V. 73. – №. 17. – P. 4117-4123.

131. Wuister, S. F. Luminescence temperature anti-quenching of water-soluble CdTe quantum dots: role of the solvent / S. F. Wuister, C. de Mello Donegá, A. Meijerink // *Journal of the American Chemical Society*. – 2004. – V. 126. – №. 33. – P. 10397-10402.

132. Haro-González, P. High-sensitivity fluorescence lifetime thermal sensing based on CdTe quantum dots / P. Haro-González, L. Martínez-Maestro, I. R. Martín, J. García-Solé, D. Jaque // *Small*. – 2012. – V. 8. – №. 17. – P. 2652-2658.

133. Kawasaki, H. pH-Dependent synthesis of pepsin-mediated gold nanoclusters with blue green and red fluorescent emission / H. Kawasaki, K. Hamaguchi, I. Osaka, R. Arakawa // *Advanced Functional Materials*. – 2011. – V. 21. – №. 18. – P. 3508-3515.

134. Xie, J. Protein-directed synthesis of highly fluorescent gold nanoclusters / J. Xie, Y. Zheng, J. Y. Ying // *Journal of the American Chemical Society*. – 2009. – V. 131. – №. 3. – P. 888-889.

135. Richards, C. I. Oligonucleotide-stabilized Ag nanocluster fluorophores / C. I. Richards, S. Choi, J. C. Hsiang, Y. Antoku, T. Vosch, A. Bongiorno, Y. L. Tzeng, R. M.

Dickson // *Journal of the American Chemical Society*. – 2008. – V. 130. – №. 15. – P. 5038-5039.

136. Wang, Q. M. Intensely luminescent gold (I)– silver (I) cluster complexes with tunable Structural features / Q. M. Wang, Y. A. Lee, O. Crespo, J. Deaton, C. Tang, H. J. Gysling, M. C. Gimeno, C. Larraz, M. D. Villacampa, A. Laguna, R. Eisenberg // *Journal of the American Chemical Society*. – 2004. – V. 126. – №. 31. – P. 9488-9489.

137. Fu, L. M. Role of ligand-to-metal charge transfer state in nontriplet photosensitization of luminescent europium complex / L. M. Fu // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2010. – V. 114. – №. 13. – P. 4494-4500.

138. Cauzzi, D. Temperature-Dependent Fluorescence of Cu₅ Metal Clusters: A Molecular Thermometer / D. Cauzzi, R. Pattacini, M. Delferro, F. Dini, C. Di Natale, R. Paolesse, S. Bonacchi, M. Montalti, N. Zaccheroni, M. Calvaresi, F. Zerbetto, L. Prodi // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2012. – V. 51. – №. 38. – P. 9662-9665.

139. Miyata, K. Chameleon luminophore for sensing temperatures: control of metal-to-metal and energy back transfer in lanthanide coordination polymers / K. Miyata, Y. Konno, T. Nakanishi, A. Kobayashi, M. Kato, K. Fushimi, Y. Hasegawa // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2013. – V. 52. – №. 25. – P. 6413-6416.

140. Zohar, O. Thermal imaging of receptor-activated heat production in single cells / O. Zohar, M. Ikeda, H. Shinagawa, H. Inoue, H. Nakamura, D. Elbaum, D. L. Alkon, T. Yoshioka // *Biophysical journal*. – 1998. – V. 74. – №. 1. – P. 82-89.

141. Michler, P. Quantum dot single-photon sources / P. Michler // *Single semiconductor quantum dots*. – Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2009. – P. 185-225.

142. Borisov, S. M. Blue LED excitable temperature sensors based on a new europium(III) chelate / S. M. Borisov, I. Klimant // *Journal of fluorescence*. – 2008. – V. 18. – P. 581-589.

143. Sun, L. N. Temperature-sensitive luminescent nanoparticles and films based on a terbium(III) complex probe / L. N. Sun, J. Yu, H. Peng, J. Z. Zhang, L. Y. Shi, O. S.

Wolfbeis // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – V. 114. – №. 29. – P. 12642-12648.

144. Wang, H. A Eu/Tb-mixed MOF for luminescent high-temperature sensing / H. Wang, D. Zhao, Y. Cui, Y. Yang, G. Qian // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2017. – V. 246. – P. 341-345.

145. Xia, T. A Eu/Gd-mixed metal-organic framework for ultrasensitive physiological temperature sensing / T. Xia, J. Wang, K. Jiang, Y. Cui, Y. Yang, G. Qian // *Chinese Chemical Letters*. – 2018. – V. 29. – №. 6. – P. 861-864.

146. Lapaev, D. V. A vitrified film of an anisometric europium(III) β -diketonate complex with a low melting point as a reusable luminescent temperature probe with excellent sensitivity in the range of 270–370 K / D. V. Lapaev, V. G. Nikiforov, V. S. Lobkov, A. A. Knyazev, R. M. Ziyatdinov, Y. G. Galyametdinov // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2020. – V. 8. – №. 18. – P. 6273-6280.

147. Лапаев, Д.В. Зависимость эксплуатационных характеристик люминесцентного датчика температуры на основе застеклованной пленки β -дикетонатного комплекса европия(III) от технологии ее закрепления / Д.В. Лапаев, В.Г. Никифоров, В.С. Лобков, Р.М. Зиятдинова, А.А. Князев, Ю.Г. Галяметдинов // *Известия Российской академии наук. Серия физическая*. – 2020. – Т. 84. – №. 12. – С. 1702-1706.

148. Kennedy, M. Solar cell efficiency enhancement through down-shifting and up-converting layers / M. Kennedy, L. Aubouy, D. Gutiérrez-Tauste, A. Jorge // *The Ephotocell Project. Luminescent down shifting quantum yield measurements*. – 2010.

149. Zhuravlev, K. P. Luminescence and energy transfer processes in europium and terbium complexes with 2-substituted cycloalkanones and 1, 10-phenanthroline derivatives / K. P. Zhuravlev, V. A. Kudryashova, V. I. Tsaryuk // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2016. – V. 314. – P. 14–21.

150. Fedorenko, E. V. Luminescence of solvate of boron difluoride dibenzoylmethanate with benzene: Aggregates formation / E. V. Fedorenko, A. G. Mirochnik, I. B. Lvov, V.

I. Vovna // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2014. – V. 120. – P. 119-125.

151. Зиятдинова, Р. М. Патент на изобретение RU2782188C1 МПК G01K 11/20 (2006.01) C07F 5/00 (2006.01) Способ изготовления люминесцентного ратиометрического термоиндикатора / Р. М. Зиятдинова, А. А. Князев, Д. В. Лапаев, Ю. Г. Галяметдинов. Патентообладатель ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет». – Оpubл. 21.10.2022. – Бюл. № 30.

152. Лапаев, Д. В. Влияние продолжительного УФ излучения на фотофизические свойства застеклованной пленки мезогенного β -дикетонатного комплекса европия(III) / Р.М. Зиятдинова, А. А. Князев, Ю. Г. Галяметдинов, В. Г. Никифоров, В. С. Лобков // *Вестник технологического университета*. – 2019. – Т. 22. – №. 5. – С. 16-20.

153. Крупин, А. С. Поляризованная люминесценция жидкокристаллического комплекса Eu(III) / А. С. Крупин, Р. М. Зиятдинова, Д. В. Лапаев, А. А. Князев, Ю. Г. Галяметдинов // *Вестник технологического университета*. – 2018. – Т. 21. – №. 1. – С. 19-21.

154. Лапаев, Д.В. Фотостабильность застеклованной пленки β -дикетонатного комплекса тербия(III) в присутствии атмосферного кислорода / Д.В. Лапаев, Р.М. Зиятдинова, В.Г. Никифоров, В.С. Лобков // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2017. – Т. 20. – №. 7. – С. 5-8.

155. Bazan, G. C. Fluorescence quantum yield of poly(p-phenylenevinylene) prepared via the paracyclophene route: effect of chain length and interchain contacts / G. C. Bazan, Y. J. Miao, M. L. Renak, B. J. Sun // *Journal of the American Chemical Society*. – 1996. – V. 118. – I. 11. – P. 2618–2624.

156. Герасимова, В. И. Фоточувствительность нанопористых стекол и полимеров, легированных молекулами Eu(fod)₃ / В. И. Герасимова, Ю. С. Заворотный, А. О. Рыбалтовский, Д. А. Леменовский, В. А. Тимофеева // *Квантовая электроника*. – 2006. – Т. 36. – №. 8. – С. 791-796.

157. Mironov, L. Y. Temperature-sensitive luminescent photopolymer activated by europium β -diketonate complexes / L. Y. Mironov, S. K. Evstropiev // *Optical Engineering*. – 2019. – V. 58. – №. 2. – P. 027113-027113.
158. Knyazev, A. A. Influence of Eu(III) complexes structural anisotropy on luminescence of doped conjugated polymer blends / A. A. Knyazev, M. E. Karyakin, A. S. Krupin, K. A. Romanova, Y. G. Galyametdinov // *Inorganic chemistry*. – 2017. – V. 56. – I. 11. – P. 6067–6075.
159. Крупин, А. С. Светотрансформирующие материалы на основе анизометричного комплекса европия(III) и полимера ПММА / А. С. Крупин, Р. М. Зиятдинова, М. Е. Карякин, А. А. Князев, Ю. Г. Галяметдинов // *Вестник Технологического университета*. – 2020. – Т. 23. – №. 4. – С. 24-27.
160. Лапаев, Д. В. Новые высокочувствительные пленочные сенсоры на основе мезогенных бета-дикетонатных комплексов лантаноидов(III) для многоцветных люминесцентных термометров / Д. В. Лапаев, В. Г. Никифоров, В. С. Лобков, А. А. Князев, Ю. Г. Галяметдинов // *Известия Российской академии наук. Серия физическая*. – 2019. – Т. 83. – №. 12. – С. 1635-1639.
161. Крупин, А. С. Механизм внутримолекулярного переноса энергии в анизометричных комплексах европия и самария / А. С. Крупин, Р. М. Зиятдинова, Д. В. Лапаев, В. С. Лобков, А. А. Князев, Ю. Г. Галяметдинов // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2017. – Т. 20. – №. 18. – С. 15-17.
162. Holz, R. C. Spectroscopic and structural characterization of the nine-coordinate adduct of tris(dipivaloylmethanato) europium(III) with 2, 2': 6', 2"-terpyridine / R. C. Holz, L. C. Thompson // *Inorganic Chemistry*. – 1988. – V. 27. – №. 25. – P. 4640-4644.
163. Dierking, I. *Textures of liquid crystals*. – John Willey & Sons, 2003. – P. 218.
164. Xu, T. Highly simplified blue phosphorescent organic light-emitting diodes incorporating exciplex-forming co-host assisting energy transfer / T. Xu, Y. X. Zhang, C. C. Huang, J. G. Zhou, M. K. Fung, H. Meng // *Journal of Luminescence*. – 2019. – V. 206. – P. 554–559.

165. Knyazev, A. A. Effect of magnetic and electric field on the orientation of rare-earth-containing nematics / A. A. Knyazev, A.S. Krupin, A. P. Kovshik, Y. G. Galyametdinov // *Inorganic Chemistry*. – 2020. – V. 60. – №. 2. – P. 660-670.
166. Крупин, А. С. Жидкокристаллические аддукты трис(β -дикетонатов) лантана(III) и неодима(III) / А. С. Крупин, Р. М. Зиятдинова, Е. Ю. Молостова // *Вестник технологического университета*. – 2016. – Т. 19. – №15. – С. 39-41.
167. Лапаев, Д. В. Светотрансформирующие и термосенсорные свойства застеклованной пленки β -дикетонатного комплекса европия(III) / Д. В. Лапаев, Р. М. Зиятдинова, А. А. Князев, Ю. Г. Галяметдинов, В. Г. Никифоров, В. С. Лобков // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2017. – Т. 20. – №. 18. – С. 26-29.
168. Knyazev, A. A. Influence of structural anisotropy on mesogeneity of Eu(III) adducts and optical properties of vitrified films formed on their base / A. A. Knyazev, A. S. Krupin, E. Yu. Molostova, K. A. Romanova, Y. G. Galyametdinov // *Inorganic chemistry*. – 2015. – V. 54. – №. 18. – P. 8987-8993.
169. Боярский, В. П. Справочные таблицы по теоретическим основам органической химии и металлоорганической химии переходных элементов. – 2020.
170. Семенов, А. Н. Статистическая физика жидкокристаллических полимеров / А. Н. Семенов, А. Р. Хохлов // *Успехи физических наук*. – 1988. – Т. 156. – №. 11. – С. 427-476.
171. Binnemans, K. Interpretation of europium(III) spectra / K. Binnemans // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2015. – V. 295. – P. 1-45.
172. Лещёва, А. А. Эффективные конвертеры света на основе мезогенных β -дикетонатных комплексов европия / А. А. Лещёва, Р. М. Зиятдинова, А. С. Крупин, А. И. Галеева, А. А. Князев, Ю. Г. Галяметдинов // Тезисы IX Международной научной конференции «Физика. Технологии. Инновации». Екатеринбург. – 2022. – 236-237.
173. Лапаев, Д. В. Влияние молекулярной структуры на термочувствительные люминесцентные свойства застеклованных пленок анизометричных бета-

- дикетонатных комплексов европия(III) / Д. В. Лапаев, В. Г. Никифоров, В. С. Лобков, Р. М. Зиятдинова, А. А. Князев, Ю. Г. Галяметдинов // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2021. – Т. 85. – №. 12. – С. 1727-1733.
174. Лещёва, А. А. Термочувствительный материал на основе мезогенного комплекса европия(III) / А. А. Лещёва, Р. М. Зиятдинова, А. А. Князев, Ю. Г. Галяметдинов // Вестник Технологического университета. 2022. – Т. 25. – № 11. – С. 32-35.
175. Dzhabarov, V. I. Anisotropy of the magnetic susceptibility of mesogeneous lanthanide complexes / V. I. Dzhabarov, A. A. Knyazev, V. F. Nikolaev, Y. G. Galyametdinov // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2011. – V. 85. – I. 8. – P. 1450–1453.
176. Крупин, А. С. Жидкокристаллические аддукты трис(β -дикетонатов) лантана(III) и неодима(III) / А. С. Крупин, Р. М. Зиятдинова, Е. Ю. Молостова // Вестник технологического университета. – 2016. – Т. 19. – №15. – С. 39-41.
177. Бубнов, М. П. Исследование (1,10-фенантролин)-бис(3,6-ди-трет-бутил-о-бензосемихинолята) кобальта методами РСА, ИК-спектроскопии, ЭПР, магнетохимии и точной калориметрии / М. П. Бубнов, Н. А. Скородумова, А. С. Богомяков, Г. В. Романенко, А. В. Арапова, К. А. Кожанов, Н. Н. Смирнова, Г. А. Абакумов, В. К. Черкасов // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2011. – №. 3. – С. 440-440.
178. Писарева, С. И. Влияние природы растворителя на образование ассоциатов с внутри-и межмолекулярными водородными связями в растворах нефти / С. И. Писарева, И. В. Русских // Нефтехимия. – 2012. – Т. 52. – №. 3. – С. 191-191.
179. Borisov, S. M. New luminescent oxygen-sensing and temperature-sensing materials based on gadolinium(III) and europium(III) complexes embedded in an acridone–polystyrene conjugate / S. M. Borisov, I. Klimant // Analytical and bioanalytical chemistry. – 2012. – V. 404. – P. 2797-2806.