

На правах рукописи



ЗИЯТДИНОВА РУЗАННА МАЖИТОВНА

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

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Казань – 2023

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, доцент,
Князев Андрей Александрович

Официальные оппоненты: **Шабатина Татьяна Игоревна**, доктор химических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», лаборатория химии низких температур, заведующий лабораторией;
Зиганшин Марат Ахмедович, доктор химических наук, доцент, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», Химический институт им. А.М. Бутлерова, кафедра физической химии, директор института, профессор.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук».

Защита состоится «05» декабря 2023 г. в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета 24.2.312.01, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, зал заседаний Ученого совета, каб. 330).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте <https://www.kstu.ru/servlet/contentblob?id=471323>.

Автореферат диссертации разослан « » октября 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
24.2.312.01



Екатерина Валерьевна Николаева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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, ввиду 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 фотодеградациии под действием УФ излучения;

6. 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Синтез β -дикетонатных комплексов $Ln(III)$ с различными основаниями Льюиса и исследование их фазовых переходов

Была получена серия анизометричных комплексов трис- β -дикетонатов $Ln(III)$ с основаниями Льюиса (Рисунок 1). В общей сложности синтезировано 22 комплекса $Ln(III)$, 10 из которых были новыми и не описанными ранее в литературе. Лигандное окружение было подобрано с учетом диаграммы Яблонского, и способствовало эффективному переносу энергии с лигандов на ион Ln^{3+} . Состав и строение полученных соединений подтверждены данными ИК-спектроскопии, люминесценции, масс-спектрометрии, элементного и рентгеноструктурного анализа. Благодаря анизотропной структуре, полученные комплексы являются аморфными, поэтому

имеют низкие температуры плавления и обладают способностью образовывать однородные пленки без кристаллических дефектов.

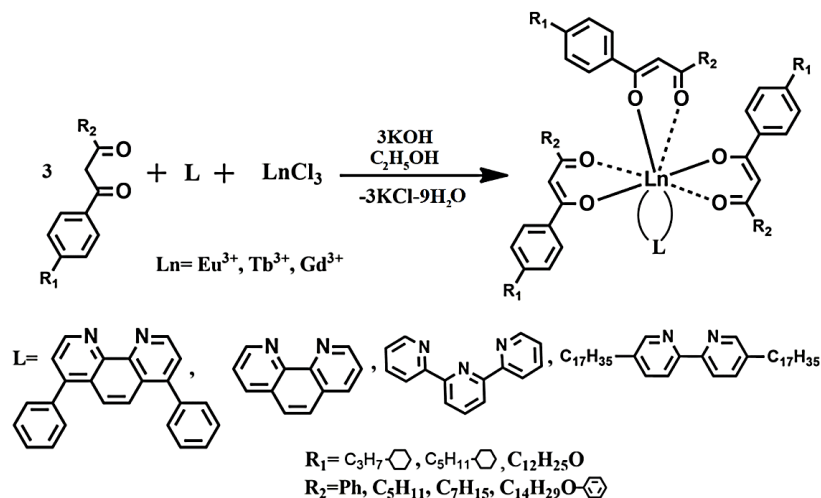
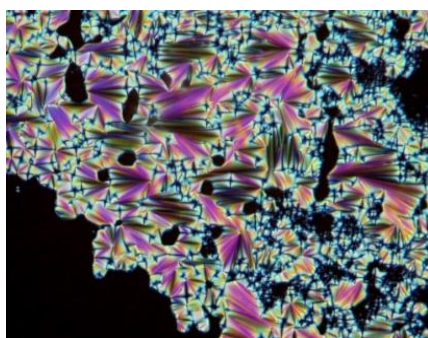
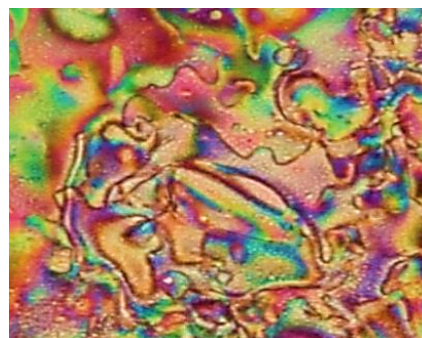


Рисунок 1 – Схема синтеза комплексов трис(β-дикетонатов)Ln с основаниями Льюиса

Совокупностью методов поляризационной оптической микроскопии (Рисунок 2) и дифференциальной сканирующей калориметрии (Рисунок 3) были исследованы фазовые переходы в синтезированных комплексах Ln(III). По данным поляризационной оптической микроскопии, было обнаружено, что при использовании замещенных 2,2'-бипиридинов в качестве оснований Льюиса комплексы проявляют смектический и нематический мезоморфизм (Рисунок 2), в то время как аддукты с 1,10-фенантролином, 4,7-дифенил-1,10-фенантролином или 2,2';6',2''-терпиридином не являются жидкокристаллическими.



а



б

Рисунок 2 – Микрофотографии текстур при увеличении в 100 раз:

а – всерная текстура смектической А мезофазы комплекса Eu(CPDK₃₋₅)₃Vру₁₇₋₁₇ при 353 К;

б – шпирен текстура нематической мезофазы комплекса Eu(CPDK₃₋₅)₃Vру₁₇₋₁₇ при 387 К

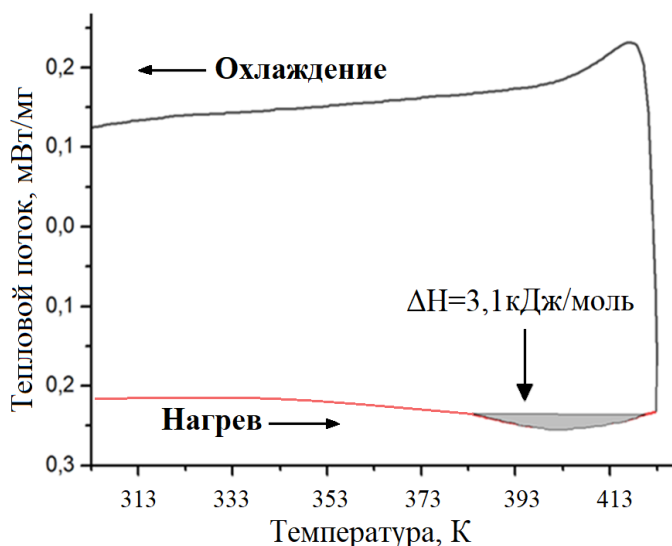


Рисунок 3 – Типичная термограмма ДСК
комплекса $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Phen}$

Уникальным свойством предлагаемых соединений является их способность к стеклованию при охлаждении из изотропного расплава с образованием оптически прозрачных пленочных материалов. Это подтверждается отсутствием пика кристаллизации на кривой охлаждения, как показано на примере диаграммы ДСК аморфного комплекса $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Phen}$ (Рисунок 3). Найденные методом

ДСК температуры фазовых переходов совпадают с таковыми, полученными методом поляризационной оптической микроскопии.

Таблица 1

Термодинамические параметры фазовых переходов комплексов $\text{Ln}(\text{III})$

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

Как видно из таблицы 1, 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 $\text{N} - \text{I}$ свидетельствуют о том,

что упаковка молекул в мезофазе имеет низкий порядок и фазы являются маловязкими. В свою очередь, для немезоморфных комплексов Ln(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 .

Исследование оптических и люминесцентных свойств растворов комплексов Ln(III)

В связи с высокой склонностью к самоорганизации β -дикетонатов Ln(III) 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. 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. 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. Показано, что максимумы поглощения незначительно зависят от вида растворителя. При исследовании концентрационной зависимости (Рисунок 4) было установлено, что увеличение концентрации комплекса в растворе более 10^{-3} М приводит к ассоциации комплекса, что подтверждается нелинейным

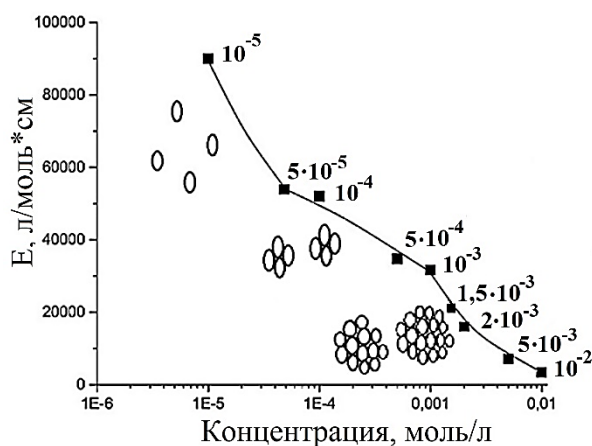


Рисунок 4 – Зависимость коэффициента экстинкции растворов комплекса Eu(III) при различной концентрации в толуоле

характером прямой (Рисунок 4) и смещением максимумов поглощения в длинноволновую область (Рисунок 5).

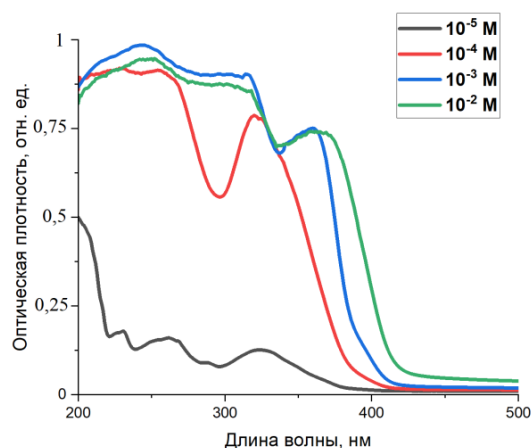
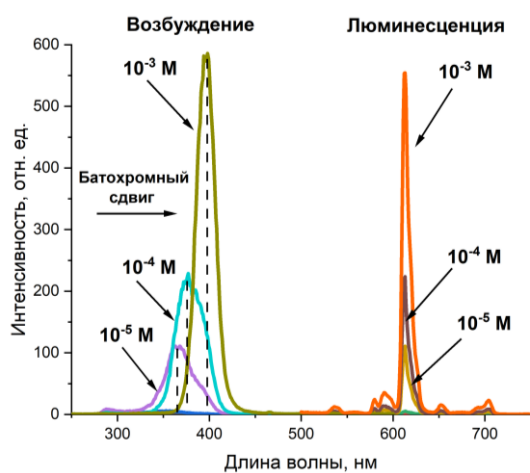


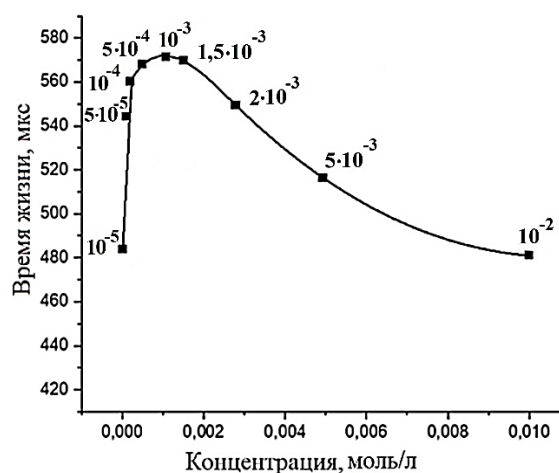
Рисунок 5 – Спектры поглощения растворов комплекса Eu(III) в толуоле при различных концентрациях

Показано, что комплексы лучше растворяются в неполярных и слабополярных растворителях, что подтверждено значениями вириального коэффициента A_2 , определенного методом статического рассеяния света, который составил для комплекса Eu(III) в толуоле $8,5 \cdot 10^{-4}$ мл·моль/г², а в CH₂Cl₂ $-4,1 \cdot 10^{-4}$ мл·моль/г², соответственно. В спектрах возбуждения растворов комплексов Eu(III), аналогично спектрам

поглощения, с увеличением концентрации также происходит смещение в длинноволновую область (Рисунок 6а), подтверждающее образование J-ассоциатов. Наибольшей интенсивностью люминесценции обладал раствор комплекса Eu(III) в толуоле. Исследование кинетики затухания люминесценции подтвердило образование ассоциатов комплекса при концентрации более 10^{-3} М, при которой наблюдалось концентрационное тушение люминесценции ионов Eu³⁺ (Рисунок 6б).



а



б

Рисунок 6 – Спектры возбуждения и люминесценции растворов комплекса Eu(III) в толуоле (а) и зависимость времени жизни люминесценции растворов комплекса Eu(III) от концентрации (б)

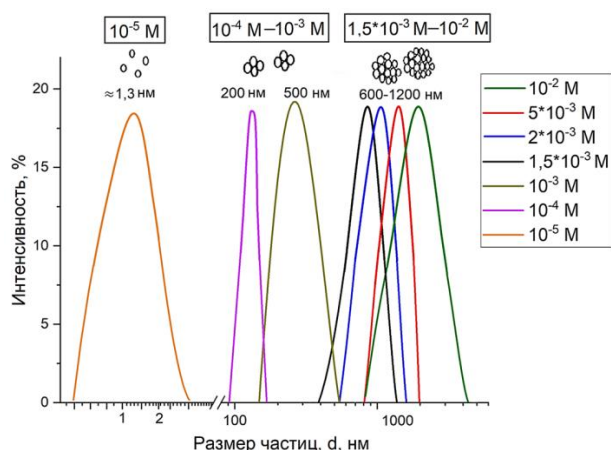


Рисунок 7 – Логарифмическая зависимость интенсивности рассеяния от размера частиц комплекса Eu(III) в толуоле

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, при концентрации более 10^{-3} М гидродинамический радиус составил 600-1200 нм, соответственно (Рисунок 7).

Исследование влияния надмолекулярной организации на оптические и люминесцентные свойства пленок комплексов Ln(III)

На основе комплексов Ln(III) тремя способами: напылением при вращении, выпариванием растворителя и стеклованием из расплава, были получены пленки, надмолекулярная организация и оптические свойства которых имели существенные различия. Было установлено, что наибольшей интенсивностью люминесценции обладала пленка на основе комплекса $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{Phen}$.

Это обусловлено наличием сопряженных колец, располагающихся в структуре, которые обеспечивают эффективный перенос энергии с лиганда на ион Eu^{3+} . В свою очередь, наибольшей интенсивностью люминесценции среди комплексов тербия обладала пленка на основе комплекса $\text{Tb}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Phen}$. Были изучены спектры

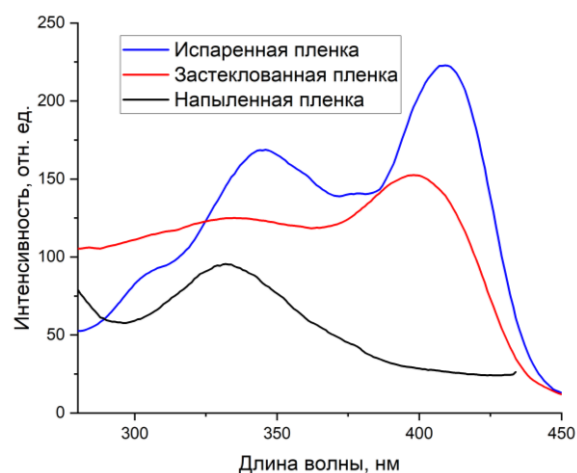


Рисунок 8 – Спектры возбуждения пленок комплекса Ln(III)

возбуждения (Рисунок 8), из которых видно, что в пленках, полученных путем стеклования и испарения, образуются агрегаты по аналогии с концентрированными растворами (Рисунок 6а). В пленках, полученных методом спин-коутинг (Рисунок 8), агрегаты практически не образуются и их спектры схожи со спектрами разбавленных растворов (Рисунок 6а). Это же подтверждается сопоставлением спектров поглощения пленок и растворов комплексов Ln(III). Наличие агрегатов в пленках подтверждается методом сканирующей электронной микроскопии. В пленках, полученных методом стеклования, достаточно равномерно образуются агрегаты размером до 700 нм (Рисунок 9). В выпаренных пленках образуются агрегаты большего размера и происходит частичная кристаллизация.

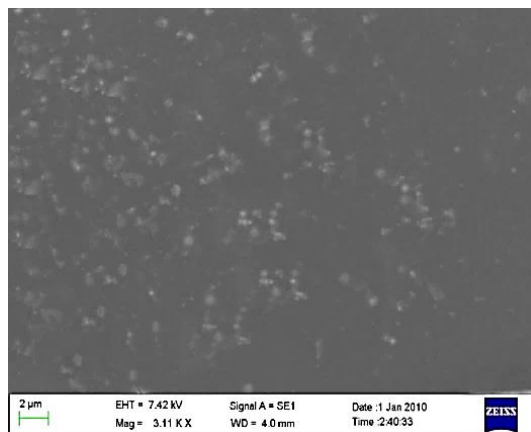


Рисунок 9 – Топография поверхности застеклованной пленки, полученной методом СЭМ

Наличие агрегатов в застеклованной пленке также было подтверждено методом АСМ, размер составил от 200 до 500 нм, соответственно. Методом рентгеноструктурного анализа были установлены размер и структура молекулы

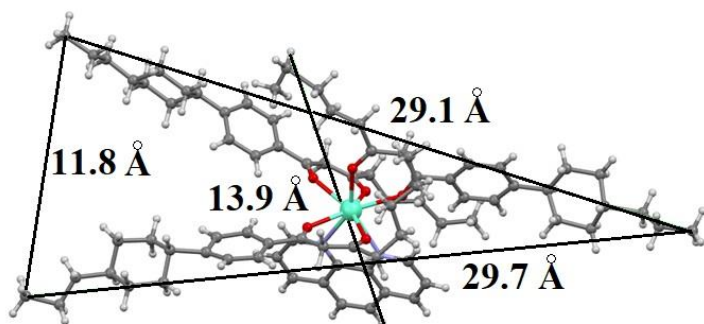


Рисунок 10 – Структура комплекса $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Phen}$

комплекса $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Phen}$ и определено, что она имеет триклинную сингонию (Рисунок 10). Это позволило оценить количество молекул комплекса, образующих агрегат. Методом РФА были определены размеры и форма агрегатов в пленках комплексов Ln(III).

Сопоставлением моделей Гинье и преобразования Фурье было установлено, что форма агрегатов комплексов образуемых в пленках является несфериической, а представляет собой эллипсоид. Методами РСА и ИК-спектроскопии было определено,

что основными типами межмолекулярных взаимодействий в комплексах Eu(III) являются C-H...O и C-H...N типов, а также множественные контакты $\pi\cdots\pi$ и C-H... π типов.

Таким образом, за счет образования агрегатов в застеклованных пленках, обеспечивается возможность их возбуждения не только УФ светом, но и недорогими источниками видимого света с длиной волны, попадающей в область поглощения 390-425 нм.

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

Исследование влияния температуры на люминесцентные свойства показано на примере пленок, полученных путем стеклования из расплава. Известные на сегодняшний день подходы, основанные на допировании комплексов Ln(III) в различные матрицы, так и не привели к существенному повышению фотостабильности таких материалов. Предлагаемый способ получения

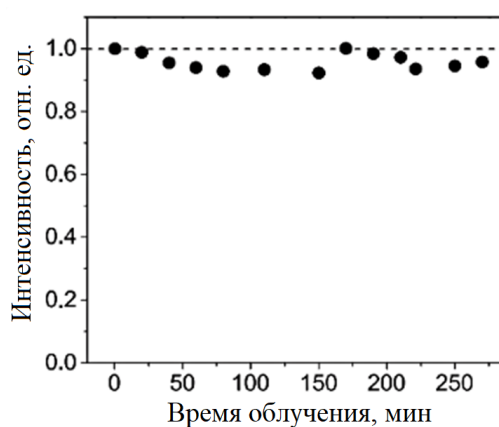


Рисунок 11 – Зависимость интенсивности люминесценции от продолжительности лазерного облучения для плёнки комплекса Eu(III)

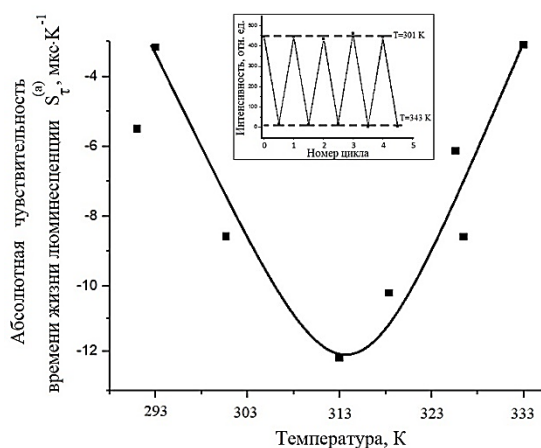


Рисунок 12 – Температурная чувствительность времени жизни люминесценции для комплекса Eu(III). На вставке приведены циклы нагрева и охлаждения

позволяет изолировать комплекс от содержащегося в атмосфере кислорода и тем самым избежать процессов фотодегradации под действием УФ излучения, что подтверждено неизменностью интенсивности люминесценции при длительном воздействии УФ света (Рисунок 11). Из литературных данных известно, что 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 5D_0 -уровнем и состоянием с переносом заряда, влияют внутримолекулярные колебания, чем и обеспечивается температурная зависимость люминесценции. Основным каналом тушения люминесценции для комплексов

Таблица 2

Значения энергии активации комплексов Eu(III)

Название комплекса	ΔE_A , см ⁻¹	S_τ^a , мкс·К ⁻¹	S_τ^r , %·К ⁻¹
Eu(DK ₁₂₋₁₄) ₃ Phen	5690	-5,4	-1
Eu(CPDK ₃₋₅) ₃ Phen	5870	-6,5	-1,2
Eu(CPDK _{3-ph}) ₃ bpy ₁₇₋₁₇	6105	-7,5	-9,3
Eu(CPDK _{3-ph}) ₃ Phen	6588	-9,4	-11,1
Eu(DK ₁₂₋₁₄) ₃ BPhen	15286	-12,5	-11,7

тербия, в свою очередь, является обратный перенос энергии из эмиссионного 5D_4 -уровня иона Tb³⁺ в состояние T₁ триплетного уровня лиганда ввиду небольшой величины энергетического зазора. 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

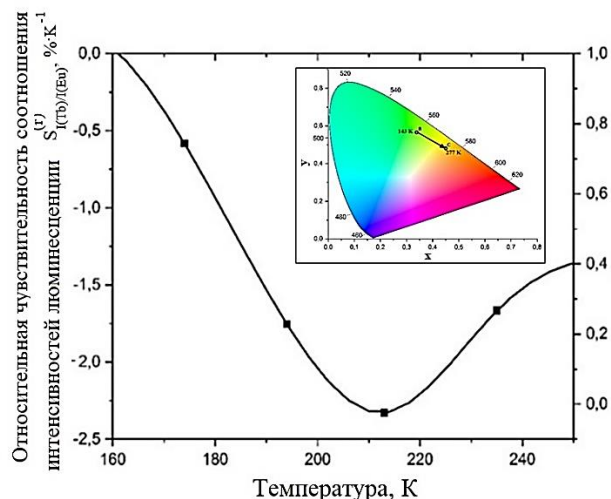


Рисунок 13 – Температурная чувствительность ратиометрического сенсора на основе смеси Eu(III)/Tb(III). На вставке приведена диаграмма CIE

увеличиваются (Таблица 2). Было установлено, что наибольшей чувствительностью люминесценции к температуре $S_\tau^a = -12,5$ мкс·К⁻¹, превышающей в 5 раз значения для известных аналогов, обладала пленка комплекса Eu(DK₁₂₋₁₄)₃Bphen (Рисунок 12). В свою очередь, среди комплексов Tb(III), наибольшую чувствительность $S_\tau^r = -2,7$ %·К⁻¹ превышающую аналоги в 4,5 раза, демонстрировала пленка комплекса Tb(CPDK₃₋₅)₃Phen. Путем

проведения многократных циклов нагрева и охлаждения была показана воспроизводимость полученных результатов и доказана термостабильность материалов на их основе (Рисунок 12). Синтезированные соединения обладают

хорошей смешиваемостью друг с другом. Поэтому на основе смеси комплексов Eu(III) и Tb(III) был получен лабораторный прототип термосенсора, работающий в более широком интервале температур и при этом способный изменять цвет излучения от зеленого к красному с чувствительностью $S_r^{(Tb/Eu)} = -2,3\% \cdot K^{-1}$ (Рисунок 13). Принцип работы сенсора основан на измерении соотношений наиболее интенсивных полос ионов Tb^{3+} и Eu^{3+} (рационаметрический способ), что позволяет измерять температуру с большой точностью без дополнительной калибровки.

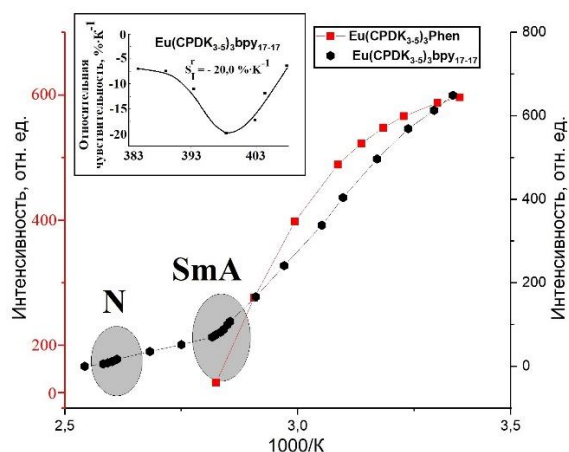


Рисунок 14 – Температурная зависимость интенсивности люминесценции от температуры на примере комплексов с ЖК фазой $Eu(CPDK_{3.5})_3bpy_{17-17}$ и не ЖК $Eu(CPDK_{3.5})_3Phen$

упорядочением молекул в процессе нагревания в ЖК фазе (Рисунок 14).

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,

Интересной особенностью являлся характер изменения интенсивности люминесценции в зависимости от температуры пленок ЖК комплексов. Показано, что ЖК комплексы в отличие от не ЖК проявляют повышенную чувствительность люминесценции к температуре $S_r = -20\% \cdot K^{-1}$ в интервале 298-383 К, что предположительно обусловлено изменением межмолекулярных взаимодействий и характером взаимной ориентации, с

фотостабильные однородные пленочные материалы, обладающие высокой чувствительностью люминесценции к температуре.

2. Установлено, что в полученных пленочных материалах происходит агрегация 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 K, на основе комплекса Tb(III) в интервале 143-303 K 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.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК для размещения материалов диссертаций:

1. 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, **R.M. Ziyatdinova**, A.A. Knyazev, Yu.G. Galyametdinov // Journal of Materials Chemistry C. – 2020. – V. 8. – №. 18. – P. 6273-6280.
2. Lapaev, D.V. Dependence of the operational characteristics of a luminescent temperature probe based on a vitrified film of a europium(III) β -diketonate complex on the fixing technology / D.V. Lapaev, V.G. Nikiforov, V.S. Lobkov, **R.M. Ziyatdinova**, A.A. Knyazev, Yu.G. Galyametdinov // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2020. – V. 84. – №. 12. – P. 1444-1447.
3. Lapaev, D.V. Influence of Chemical Structure on the Thermo-Sensitive Luminescent Properties of Vitrified Films Based on Anisometric Europium(III) Beta-Diketonate Complexes / D.V. Lapaev, V.G. Nikiforov, V.S. Lobkov, **R.M. Ziyatdinova**, A.A. Knyazev, Yu.G. Galyametdinov // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2021. – V. 85. – №. 12. – P. 1377-1382.
4. 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.
5. Лапаев, Д.В. Фотостабильность застеклованной пленки В-дикетонатного комплекса тербия(III) в присутствии атмосферного кислорода / Д.В. Лапаев, **Р.М. Зиятдинова**, В.Г. Никифоров, В.С. Лобков // Вестник технологического университета. – 2017. – Т. 20. – №7. – С. 5-8.
6. 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 технологического университета. – 2017. – Т. 20. – № 18. – С. 26-29.
7. 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.7-13.

8. 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.

Статьи в сборниках научных трудов и материалах конференций:

1. **Зиятдинова, Р.М.** Ратиометрические термосенсоры на основе анизометричных комплексов Eu(III) и Tb(III) с возможностью визуализации цвета излучения / Р.М. Зиятдинова, А.А. Лещёва, А.С. Крупин // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023». Тезисы докладов. – Москва, 2023. – С. 1032.

2. **Зиятдинова, Р.М.** Люминесцентные термометры на основе β -дикетонатных комплексов европия / Р.М. Зиятдинова, А.А. Князев, Д.В. Лапаев, Ю.Г. Галяметдинов // Международная научно-практическая конференция «Перспективные технологии и материалы». Тезисы докладов. – Севастополь, 2021. – С. 237-241.

3. **Зиятдинова, Р.М.** Высокочувствительный люминесцентный термосенсор на основе мезогенного β -дикетонатного комплекса европия / Р.М. Зиятдинова, А.А. Лещёва, А.А. Князев, Д.В. Лапаев, Ю.Г. Галяметдинов // Международная научная конференция «Современная химическая физика на стыке физики, химии и биологии». Тезисы докладов. – Черноголовка, 2021. – С. 150-151.

Патенты:

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

2. Патент на полезную модель RU211106U1 МПК G01K 11/20 (2006.01) C07F 5/00 (2006.01) Люминесцентный ратиометрический термоиндикатор» / **Зиятдинова Р.М.**, Князев А.А, Лапаев Д.В, Галяметдинов Ю.Г, патентообладатель ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет». – Оpubл. 20.05.2022. – Бюл. № 14.