

На правах рукописи



Карякин Максим Евгеньевич

ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ
КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ(III) С
ПОВЫШЕННОЙ ЭФФЕКТИВНОСТЬЮ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Казань – 2020

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: **Верещагина Яна Александровна**,
доктор химических наук, профессор,
федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования «Казанский (Приволжский)
федеральный университет», кафедра
физической химии, профессор

Зиганшина Альбина Юлдузовна,
кандидат химических наук, 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», лаборатория химии
каликсаренов, старший научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт химии растворов
им. Г.А. Крестова Российской академии наук,
г. Иваново

Защита состоится « 22 » декабря 2020 г. в 14-00 на заседании диссертационного совета Д 212.080.03, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, зал заседаний Учёного совета – каб. 330).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте <http://www.kstu.ru/servlet/contentblob?id=336660>.

Автореферат разослан « » октября 2020 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
Д 212.080.03



Николаева Екатерина Валерьевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. За последнее десятилетие внедрение соединений лантаноидов(III) в молекулярную электронику, фотонику и биомедицинский анализ достигло большого прогресса. Наличие в спектрах люминесценции соединений лантаноидов(III) интенсивных и узких пиков (ширина линии испускания на полувысоте не более 10 нм) в видимой и ближней инфракрасной области делает их перспективными для применения в качестве компонентов люминесцентных материалов и различных устройств - светоизлучающих диодов (LED), конверторов света, усилителей оптического сигнала, люминесцентных маркеров и сенсоров. При этом частота излучения варьируется от ультрафиолетовой области (Tm(III)) до инфракрасной (Yb(III)), а путём комбинирования ионов можно добиться белого цвета. Однако, несмотря на большое число работ по созданию и исследованию оптических свойств материалов, содержащих лантаноиды(III), имеется ряд ограничений, затрудняющих их использование и требующих неординарных решений. Актуальность работы заключается в разработке новых принципов и подходов, приводящих к увеличению эффективности фотолюминесценции соединений лантаноидов(III) и развитию путей управления их свойствами.

В настоящей работе предлагается подход, заключающийся в применении жидкокристаллической (ЖК) фазы для получения лантаноидсодержащих смесей с равномерным распределением ионов. В качестве компонентов используются ЖК комплексы лантаноидов(III) с эффективной люминесценцией, проявляющие нематический мезоморфизм и стеклующиеся с сохранением заданной молекулярной упаковки при охлаждении до комнатной температуры. Это позволяет нивелировать процессы кристаллизации и добиться равномерного распределения люминофоров в смеси при любых концентрациях.

Степень разработанности темы исследования. Интерес к координационным соединениям лантаноидов(III) обусловлен их уникальными фотофизическими свойствами, такими как высокая однородность (специфичность) цвета, фиксированная длина волны излучения, длительное время жизни и высокая интенсивность люминесценции. Благодаря этому они нашли широкое применение в различных областях науки и техники. Интенсивность излучения комплексов сильно зависит от эффективности поглощения лиганда, передачи энергии от лиганда к иону (эффект антенны) и от типа иона лантаноида(III). Значительно повысить интенсивность люминесценции можно путём создания материалов с добавлением комплексов других ионов лантаноидов(III) – доноров энергии (т.н. эффект ко-люминесценции). Существуют несколько путей получения таких систем: синтез металлоорганических каркасов и биядерных комплексов лантаноидов(III),

допирование разноионных комплексов в органические и неорганические полимерные матрицы, а также простое смешение различных соединений лантаноидов(III). Однако, использование этих методов, как правило, не позволяет получать пленочные материалы с высоким содержанием комплексов лантаноидов(III), вследствие агрегации или агломерации последних, что приводит к концентрационному тушению и уменьшению интенсивности люминесценции.

Цели и задачи. Целью диссертационной работы являлось получение однородно-организованных систем на основе жидкокристаллических соединений лантаноидов(III) с повышенной эффективностью люминесценции и установление влияния надмолекулярной организации и ориентационного поведения на физико-химические свойства материалов на их основе.

Задачи научного исследования:

- синтез новых координационных соединений лантаноидов(III) и изучение влияния структуры полученных соединений на их жидкокристаллические и люминесцентные свойства;
- получение ЖК систем с равномерным распределением координационных соединений лантаноидов(III);
- установление механизма межмолекулярного переноса энергии в полученных ЖК системах;
- установление влияния ориентации на люминесцентные свойства ЖК систем на основе координационных соединений лантаноидов(III);
- изучение процессов усиления люминесценции координационных соединений лантаноидов(III) и ЖК систем на их основе наноструктурами серебра.

Научная новизна основных результатов исследования заключается в том, что в настоящей работе:

- синтезировано 18 координационных соединений лантаноидов(III), 12 из которых являлись новыми, неописанными ранее в литературе и обладали термостабильными нематическими и смектическими мезофазами в широком интервале температур;
- установлена взаимосвязь между строением, жидкокристаллическими и люминесцентными свойствами комплексов лантаноидов(III) с различными основаниями Льюиса;

- предложен новый подход использования ЖК фазы для получения лантаноидсодержащих систем с равномерным распределением ионов и повышенной эффективностью люминесценции;
- установлен механизм межмолекулярного переноса энергии в ЖК системах на основе разноионных комплексов лантаноидов(III);
- впервые изучено усиление эффективности люминесценции лантаноидсодержащих материалов с помощью наногетероструктур серебра, обладающих поверхностным плазмонным резонансом, без использования дополнительных полимерных слоёв или спейсеров.

Теоретическая и практическая значимость работы. В диссертационной работе рассмотрена взаимосвязь между строением, жидкокристаллическими и люминесцентными свойствами координационных соединений лантаноидов(III). Предложен новый подход использования ЖК фазы для получения разноионных лантаноидсодержащих систем с равномерным распределением ионов и повышенной эффективностью люминесценции, который может быть использован для создания принципиально новых полифункциональных материалов для оптоэлектроники и фотоники с уникальными свойствами. Продемонстрирована возможность усиления люминесценции комплексов лантаноидов(III) и ЖК систем на их основе плазмонными наноструктурами серебра.

Методология и методы исследования. В работе были синтезированы и исследованы координационные соединения лантаноидов(III) с различными основаниями Льюиса. Подтверждение строения проводили комплексом современных физико-химических методов исследования: рентгенофлуоресцентный, элементный и люминесцентный анализ. Получены лантаноидсодержащие ЖК системы на основе синтезированных комплексов. Жидкокристаллические свойства комплексов и фазовое поведение лантаноидсодержащих систем изучены методами поляризационной оптической микроскопии (ПОМ), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР). Оптические и люминесцентные свойства комплексов лантаноидов(III) и ЖК смесей исследованы методами спектрофотометрии и спектрофлуориметрии.

Положения, выносимые на защиту.

- взаимосвязь строения координационных соединений лантаноидов(III), их жидкокристаллических и люминесцентных свойств.

- фазовое поведение и люминесцентные свойства лантаноидсодержащих жидкокристаллических бинарных систем на основе мезогенных комплексов Tb(III), Eu(III) и La(III).
- механизм межмолекулярного переноса энергии в ЖК системах на основе разноионных комплексов лантаноидов(III).
- закономерности влияния наноструктур серебра на эффективность люминесценции координационных соединений лантаноидов(III) и ЖК систем на их основе.

Степень достоверности полученных результатов. Достоверность представленных результатов подтверждается использованием современных физико-химических методов исследования, достаточным количеством наблюдений и воспроизводимостью полученных результатов, соответствием известным теоретическим представлениям о подобных материалах и их свойствах. Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, подкреплены убедительными экспериментальными и литературными данными.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на ежегодных итоговых научных сессиях КНИТУ (Казань, с 2016 по 2020 год), XX и XXI Менделеевских съездах по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019), XIV и XVII Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений» (Тяньцзе, 2017, 2020), VI International Conference «New Functional Materials and High Technology» (Tivat, 2018), XXV Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Йошкар-Ола, 2018), Всероссийской конференции молодых учёных-химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, 2018), The International Society for Optical Engineering «AOP 2019» (Lisbon, Portugal, 2019), XXVI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2019» (Москва, 2019).

Личный вклад автора. Автор принимал активное участие в постановке цели и задач исследования, анализе литературных данных, непосредственном выполнении экспериментальных исследований, обсуждении результатов и формулировке выводов, подготовке публикаций по теме исследования. Все соединения, представленные в диссертационной работе, синтезированы соискателем лично.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 8 статей в российских и зарубежных изданиях, входящих в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки России, а также 9 тезисов докладов на конференциях различного уровня.

Объем и структура работы. Работа изложена на 130 страницах, содержит 8 таблиц, 61 рисунок и 173 литературные ссылки. Диссертация состоит из списка условных сокращений, введения, пяти глав, заключения, включающего в себя основные результаты и выводы работы, списка литературы.

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель, задачи исследования и научная новизна.

В **первой главе** приведен обзор литературы, где рассмотрены особенности люминесценции координационных соединений лантаноидов(III). Основное внимание уделено ко-люминесцентным системам на основе комплексов лантаноидов(III). Проанализированы процессы усиления люминесценции координационных соединений Ln(III) наноструктурами благородных металлов.

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

В **третьей главе** обсуждено исследование ЖК и люминесцентных свойств синтезированных соединений лантаноидов(III). Описаны тип и структура полученных ЖК мезофаз, характер надмолекулярной организации. Установлена взаимосвязь структуры и люминесцентных свойств.

Четвёртая глава посвящена получению лантаноидсодержащих ЖК систем на основе мезогенных комплексов Tb(III), Eu(III) и La(III), изучению их фазового поведения и люминесцентных свойств, а также установлению механизма межмолекулярного переноса энергии.

В **пятой главе** исследовано влияние наноструктур серебра, обладающих плазмонным резонансом, на фотолюминесцентные свойства координационных соединений лантаноидов(III) и ЖК систем на их основе.

Работа выполнена на кафедре физической и коллоидной химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации при поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований № 16-03-00443, 17-03-00258, 19-33-50044, Российского научного фонда № 18-13-00112, Правительства РТ «Алгарыш», Министерства образования и науки РФ № 4.5557.2017/БЧ.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Жидкокристаллические свойства комплексов трис(β-дикетонатов) лантаноидов (III) с различными основаниями Льюиса

Синтезированы 18 комплексов трис-β-дикетонатов лантаноидов(III) с различными основаниями Льюиса (рис. 1), 12 из которых новые и не описанные ранее в литературе. Состав и строение полученных комплексов подтверждены данными элементного и люминесцентного анализов, масс-спектрометрии, ИК-спектроскопии.

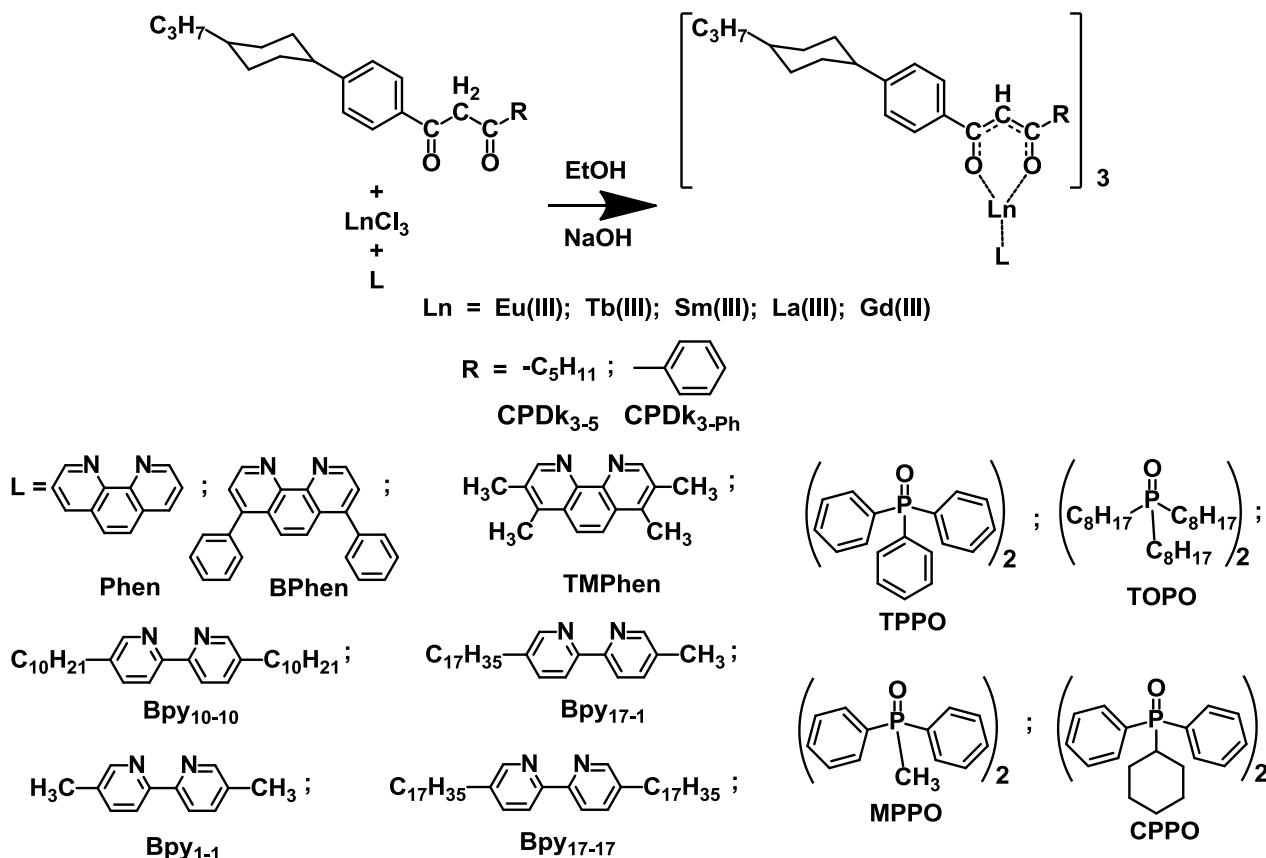


Рисунок 1 – Схема получения комплексов трис(β-дикетонатов) лантаноидов(III) с различными основаниями Льюиса

Установлено, что комплексы с 1,10-фенантролинами (Phen, BPhen, TMPhen), фосфиноксидами (TPPO, TOPO, CPPO, MPPO) и незамещенными бипиридинами (bpy, bpy₁₋₁) не обладают жидкокристаллическими свойствами. Комплексы с замещенными бипиридинами (bpy₁₇₋₁, bpy₁₇₋₁₇) являются полиморфными и проявляют смектический А и нематический мезоморфизм, что подтверждается совокупностью данных ПОМ (рис. 2), ДСК (рис.3) и МУРР (рис. 4).

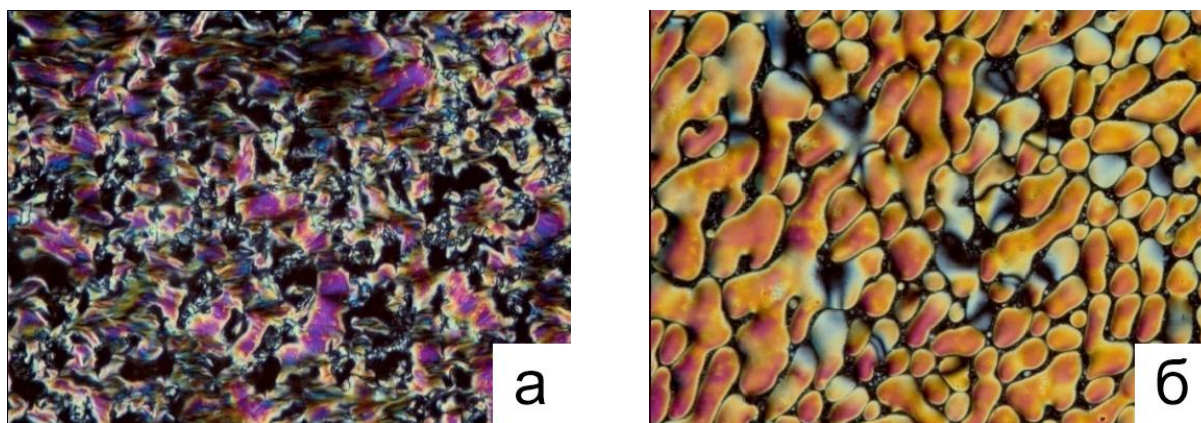


Рисунок 2 – Микрофотографии смектической А (а) и нематической (б) текстур комплекса $\text{Eu}(\text{CPDk}_3\text{-Ph})_3\text{bpy}_{17-1}$, $\times 500$

Особенностью полученных соединений является стеклование с сохранением молекулярной упаковки при охлаждении до комнатных температур. Данный факт подтверждается сохранением текстур, характерных для смектической А мезофазы, при переходе комплексов в стеклообразное состояние и отсутствием пика кристаллизации на термограммах ДСК (рис. 3).

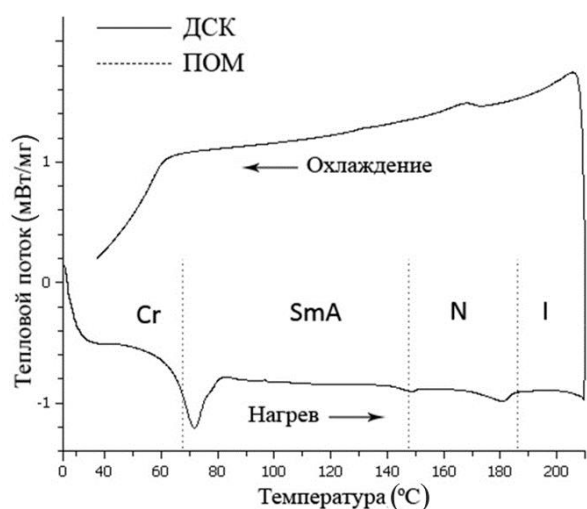


Рисунок 3 – Термограмма ДСК комплекса $\text{Eu}(\text{CPDk}_3\text{-Ph})_3\text{bpy}_{17-1}$

На основании результатов квантово-химического моделирования строения комплексов лантаноидов(III) и данных ДСК было установлено, что анизотропия геометрии варьируется в интервале от 1,2 до 3,1. При этом, ЖК свойства, начинали проявляться при величине анизотропии геометрии более 2,5. Температуры фазовых переходов и анизотропия геометрии, комплексов с различными основаниями Льюиса представлены в таблице 1. Установлено, что замена жёсткого

бензольного кольца на алкильный фрагмент в структуре β -дикетона и увеличение длины алкильного заместителя в структуре основания Льюиса понижают температуры фазовых переходов в ЖК состояние.

Таблица 1. Температуры фазовых переходов комплексов с замещёнными 2,2'-бипиридинами

№	Комплекс	l/d	Фазовый переход	ПОМ, °C	ДСК, °C	ΔT , °C
1	Eu(CPDk _{3-Ph}) ₃ Phen	2,09	Cr→I	142	141	-
2	Eu(CPDk _{3-Ph}) ₃ CPPO ₂	1,60	Cr→I	176	178	-
3	Eu(CPDk _{3-Ph}) ₃ Bpy	2,01	Cr→I	187	190	-
4	Eu(CPDk _{3-Ph}) ₃ Bpy ₁₇₋₁	2,5	G→SmA	67	71	119
			SmA→N	147	148	
			N→I	186	182	
5	Eu(CPDk _{3-Ph}) ₃ Bpy ₁₇₋₁₇	3,1	G→SmA	95	91	74
			SmA→N	119	120	
			N→I	162	165	
6	Eu(CPDk ₃₋₅) ₃ Bpy ₁₇₋₁₇	2,8	G→SmA	77	80	64
			SmA→N	103	104	
			N→I	145	144	

Анализ структуры и параметров упаковки синтезированных комплексов в ЖК мезофазе и в застеклованном состоянии проводили на основе данных МУРР. На дифрактограмме, полиморфного комплекса Eu(CPDk_{3-Ph})₃Bpy₁₇₋₁, записанной в нематической фазе при 150°C присутствует малоугловой пик при $2\theta = 3^\circ$ и широкий диффузный пик при $2\theta = 18,85^\circ$, характерные для нематической мезофазы. При охлаждении до комнатных температур комплекс стеклуется с сохранением упаковки молекул, полученной в смектической А мезофазе. Малоугловой пик сменяется резким отражением при $2\theta = 2,8^\circ$, который соответствует межслоевому расстоянию d равному 31,52 Å (рис. 5). Широкий диффузный пик при $2\theta = 19,2^\circ$ в застеклованном состоянии соответствуют межмолекулярному расстоянию d_w , равному 4,61 Å.

Согласно результатам квантово-химического моделирования, расчётная длина молекулы комплекса составляет 40,8 Å, следовательно, была предложена модель упаковки молекул в смектической А мезофазе (рис. 5). Установлено взаимное проникновение алкильных фрагментов молекул между слоями.

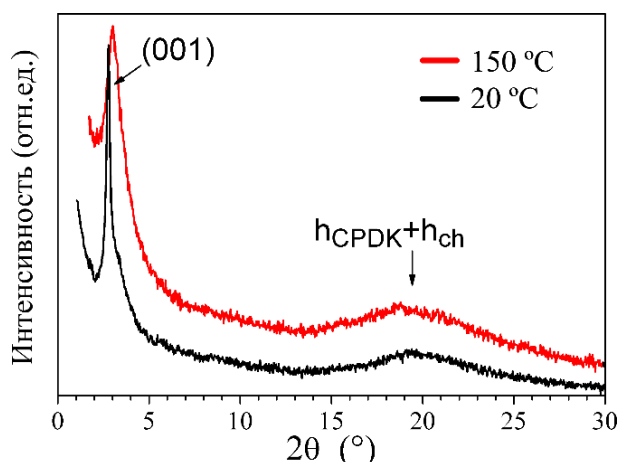


Рисунок 4 - Дифрактограммы комплекса $\text{Eu}(\text{CPDk}_3\text{-Ph})_3\text{Vru}_{17-1}$ в нематической фазе (при 150°C) и в застеклованном состоянии (при 20°C)

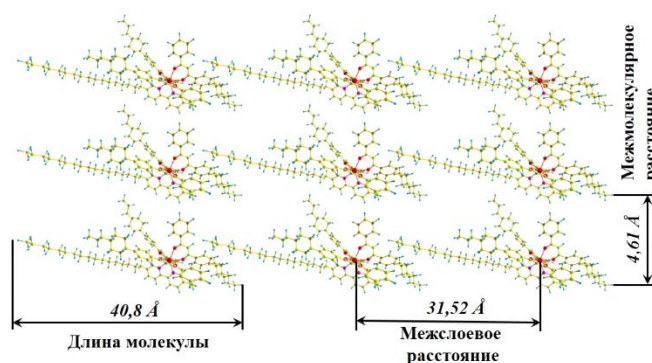


Рисунок 5 – Схема упаковки молекул комплекса $\text{Eu}(\text{CPDk}_3\text{-Ph})_3\text{Vru}_{17-1}$ в смектической А мезофазе

Оптические и люминесцентные свойства комплексов трис(β-дикетонатов) лантаноидов(III) с различными основаниями Льюиса

Исследование оптических и люминесцентных свойств синтезированных комплексов лантаноидов(III) были проведено в твёрдом состоянии. Для этого путём плавления между кварцевыми пластинами были получены тонкие плёнки комплексов, толщиной 6,1 мкм. Полученные плёночные материалы практически полностью поглощали все ультрафиолетовое излучение. Коэффициент пропускания видимого света возрастал с увеличением длины волны и достигал максимального значения 96% (рис. 6). Комплексы, обладающие ЖК свойствами и образующие псевдо-ЖК мезофазы, имели более низкое светопропускание, что обусловлено сохранением упаковки молекул, приобретенной в мезофазе при охлаждении и, как следствие, рассеянием света жидкокристаллическими доменами и гетерогенно распределёнными кристаллами.

В спектрах люминесценции пленок комплексов при $\lambda_{\text{ex}} = 325$ нм (представлены на примере комплекса $\text{Eu}(\text{CPDk}_3\text{-Ph})_3\text{VPhen}$) (рис. 7) были обнаружены характеристические полосы переходов ионов лантаноидов(III), согласующиеся с литературными данными.

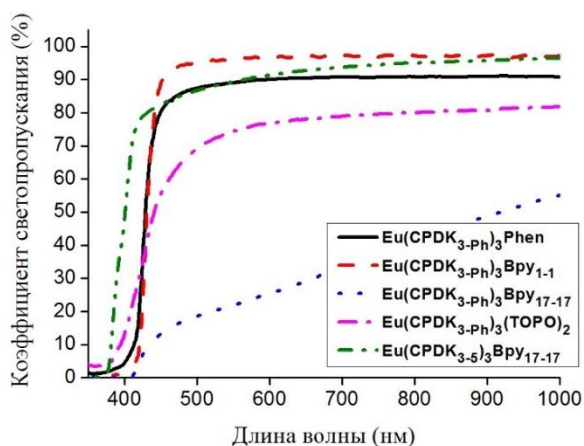


Рисунок 6 – Спектры светопропускания плёнок комплексов Eu(III)

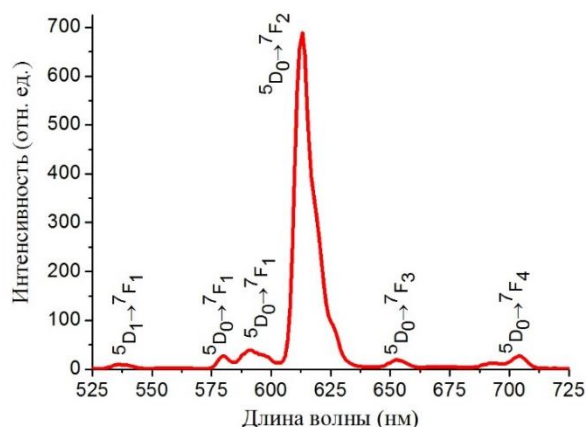


Рисунок 7 – Спектр люминесценции плёнки комплекса Eu(CPDk_{3-Ph})₃BPhen

Для оценки влияния основания Льюиса на эффективность переноса энергии с координированных лигандов на излучающий ион Eu(III) были проведены измерения времени жизни, внутреннего и относительного квантовых выходов люминесценции синтезированных комплексов (табл. 2).

Таблица 2. Фотолюминесцентные параметры плёнок комплексов европия(III) с различными основаниями Льюиса (τ_{obs} – наблюдаемое время жизни; τ_{rad} – излучательное время жизни; $Q^{\text{Eu}}_{\text{Eu}}$ – внутренний квантовый выход; Q^{Eu}_{L} – относительный квантовый выход; η_{sens} – эффективность сенсibilизации люминесценции иона Ln(III))

№	Комплекс	τ_{obs} (мкс)	τ_{rad} (мкс)	$Q^{\text{Eu}}_{\text{Eu}}$ (%)	Q^{Eu}_{L} (%)	η_{sens} (%)
1	Eu(CPDk _{3-Ph}) ₃ Phen	380	1145	33	17,5	53
2	Eu(CPDk _{3-Ph}) ₃ BPhen	347	1188	29,2	16,0	54
3	Eu(CPDk _{3-Ph}) ₃ TOPO ₂	114	679	16,8	3,8	22,6
4	Eu(CPDk _{3-Ph}) ₃ CPPO ₂	119	760	15,6	4,4	28,2
5	Eu(CPDk _{3-Ph}) ₃ TPPO ₂	127	726	17,5	3,3	19
6	Eu(CPDk _{3-Ph}) ₃ Bpy	213	834	25,6	6,1	23,8
7	Eu(CPDk _{3-Ph}) ₃ Bpy ₁₋₁	286	963	29,7	6,8	22,9
8	Eu(CPDk _{3-Ph}) ₃ Bpy ₁₀₋₁₀	470	1077	43,6	13,6	31,2
9	Eu(CPDk _{3-Ph}) ₃ Bpy ₁₂₋₁₂	484	941	51,4	14,7	28,6
10	Eu(CPDk _{3-Ph}) ₃ Bpy ₁₇₋₁	503	1093	46	13	29
11	Eu(CPDk _{3-Ph}) ₃ Bpy ₁₇₋₁₇	464	848	52	16,5	32
12	Eu(CPDk ₃₋₅) ₃ Bpy ₁₇₋₁₇	394	961	41	17	40

Отн. погрешность: τ_{obs} , ± 2 %; τ_{rad} , ± 10 %; $Q^{\text{Eu}}_{\text{Eu}}$, ± 12 %; Q^{Eu}_{L} , ± 10 %; η_{sens} , ± 22 %

Установлено, что наибольшие значения квантового выхода ($>16\%$) и эффективности внутримолекулярного переноса энергии ($>50\%$) наблюдаются для комплексов Eu(III) с 1,10-фенантролинами. Данный результат связан с наиболее оптимальной разницей энергии триплетных уровней лигандов и излучающего уровня иона европия ($\Delta E = 1800 - 4900 \text{ см}^{-1}$). Присутствие длинных алкильных заместителей в структуре производных 2,2'-бипиридина приводили к увеличению квантового выхода люминесценции комплексов. При этом алкильные заместители не участвуют в процессах переноса энергии, но снижают энергию триплетного уровня лиганда.

Лантаноидсодержащие жидкокристаллические смеси

В соответствии с целью работы были получены однородно-организованные жидкокристаллические смеси на основе разноионных комплексов лантаноидов(III). В качестве компонентов были выбраны ЖК соединения $\text{Eu}(\text{CPDk}_{3-\text{Ph}})_3\text{bpy}_{17-17}$, $\text{Eu}(\text{CPDk}_{3-5})_3\text{bpy}_{17-17}$, $\text{Tb}(\text{CPDk}_{3-5})_3\text{bpy}_{17-17}$ и $\text{La}(\text{CPDk}_{3-5})_3\text{bpy}_{17-17}$. Выбор компонентов был обусловлен анизотропной структурой комплексов, которая определяет появление жидкокристаллических свойств одного типа. Было получено 4 серии ЖК систем, имеющих одинаковое ($\text{Eu}(\text{CPDk}_{3-5})_3\text{bpy}_{17-17}$ - $\text{Tb}(\text{CPDk}_{3-5})_3\text{bpy}_{17-17}$ (**Eu1-Tb**) и $\text{Eu}(\text{CPDk}_{3-5})_3\text{bpy}_{17-17}$ - $\text{La}(\text{CPDk}_{3-5})_3\text{bpy}_{17-17}$ (**Eu1-La**)) и разное ($\text{Eu}(\text{CPDk}_{3-\text{Ph}})_3\text{bpy}_{17-17}$ - $\text{Tb}(\text{CPDk}_{3-5})_3\text{bpy}_{17-17}$ (**Eu2-Tb**) и $\text{Eu}(\text{CPDk}_{3-\text{Ph}})_3\text{bpy}_{17-17}$ - $\text{La}(\text{CPDk}_{3-5})_3\text{bpy}_{17-17}$ (**Eu2-La**)) лигандное окружение.

Изучение фазового поведения полученных лантаноидсодержащих ЖК систем были проведены методами ПОМ, ДСК и МУРР. Зависимости температур фазовых переходов от состава представлены на примере ЖК систем **Eu1-Tb** и **Eu2-Tb** (рис. 8).

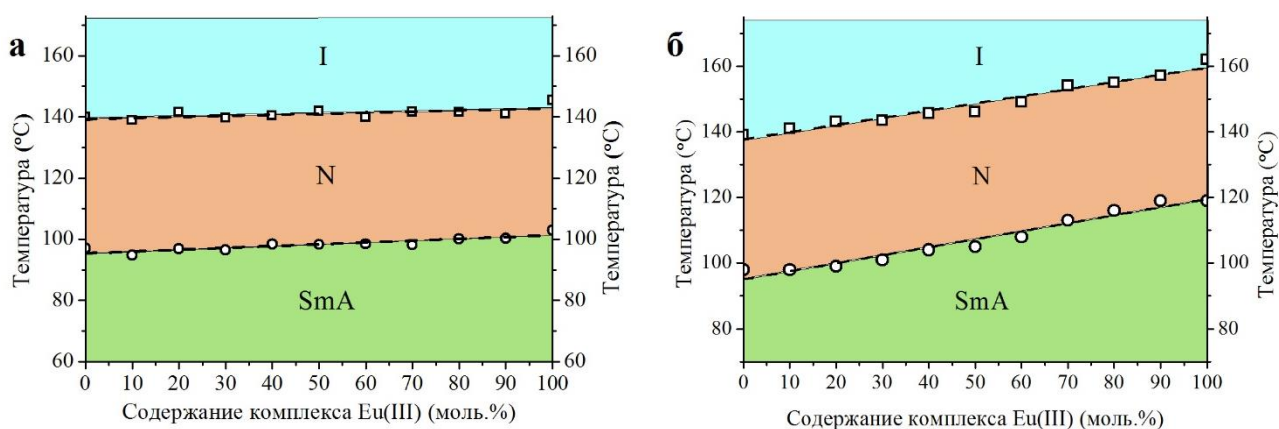


Рисунок 8 - Зависимость температур фазовых переходов от состава ЖК систем **Eu1-Tb** (а) и **Eu2-Tb** (б)

Отсутствие точек эвтектики на представленных диаграммах и линейное изменение температуры фазовых переходов в зависимости от содержания комплекса Eu(III) в смеси, свидетельствует о неограниченной взаимной растворимости компонентов как в жидком, так и в твёрдом состояниях. Таким образом, полученные системы являются аналогами изоморфных смесей. За счёт изоструктурности анизотропных молекул и, соответственно, хорошей смешиваемости комплексов, проявляющих мезоморфизм, происходит равномерное распределение их в мезофазе в любых соотношениях.

Данные ПОМ хорошо согласуются с результатами ДСК (рис. 9). При охлаждении ($10^{\circ}\text{C}/\text{мин.}$) смеси на кривых ДСК отсутствует пик кристаллизации, что свидетельствует о постепенном стекловании смеси с сохранением упаковки молекул, полученной в мезофазе.

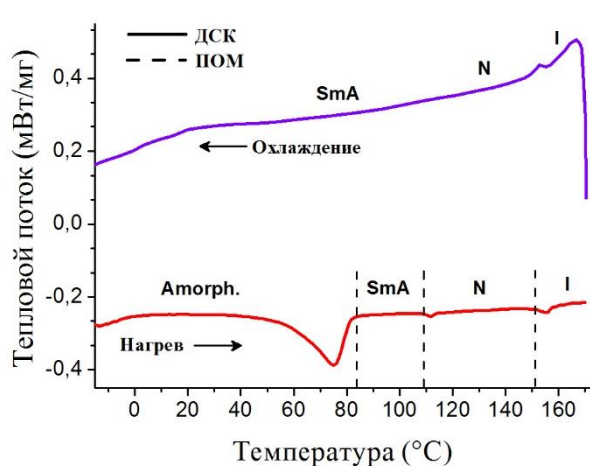


Рисунок 9 – ДСК термограмма ЖК смеси **Eu2-Tb**, содержащей 60 моль. % Eu(CPDk_{3-Ph})₃bpy₁₇₋₁₇ и 40 моль. % Tb(CPDk₃₋₅)₃bpy₁₇₋₁₇

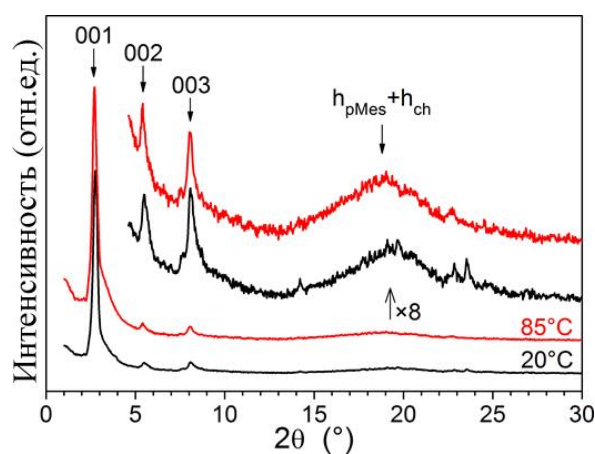


Рисунок 10 – Дифрактограмма ЖК смеси **Eu2-Tb**, содержащей 60 моль. % Eu(CPDk_{3-Ph})₃bpy₁₇₋₁₇ и 40 моль. % Tb(CPDk₃₋₅)₃bpy₁₇₋₁₇

Стеклование пленок с сохранением упаковки молекул комплексов, заданной в смектической А мезофазе, было подтверждено данными МУРР на примере ЖК системы **Eu2-Tb**, содержащей 60 моль. % Eu(CPDk_{3-Ph})₃bpy₁₇₋₁₇ и 40 моль. % Tb(CPDk₃₋₅)₃bpy₁₇₋₁₇ (рис. 10). Дифрактограммы образца в ЖК мезофазе ($T=85^{\circ}\text{C}$) и твёрдом состоянии ($T=20^{\circ}\text{C}$) имели одинаковые профили рентгеновской картины, типичные для смектической А мезофазы. Сводные данные о геометрических параметрах мезофазы представлены в таблице 3 на примере ЖК системы **Eu2-Tb** и индивидуальных комплексов Tb(III) и Eu(III). На основании полученных результатов было установлено, что среднее расстояние между комплексами для исследуемой ЖК системы составляет $\sim 9,5 \text{ \AA}$.

Таблица 3. Геометрические параметры мезофазы смеси ЖК и индивидуальных комплексов Eu(III) и Tb(III). V_{mol} , расчётный молекулярный объём; ρ , молекулярная плотность; d , периодичность слоёв; $A_{\text{mol}} = V_{\text{mol}}/d$, молекулярная площадь; $\langle h_{\text{mol}} \rangle = 0.9763\sqrt{A_{\text{mol}}}$, среднее расстояние между комплексами в плоскости слоя

Eu(III) (моль.%)	T (°C)	V_{mol} (Å ³)	ρ (г/см ³)	d (Å)	A_{mol} (Å ²)	$\langle h_{\text{mol}} \rangle$ (Å)
0	20	2940	1.03	30.8	96	9.6
0	85	3070	0.98	29.6	104	9.9
60	20	2920	1.04	31.1	94	9.5
60	85	3040	1.00	30.4	100	9.8
100	20	2900	1.05	31.3	93	9.4
100	85	3020	1.01	31.1	97	9.6

Люминесцентные свойства лантаноидсодержащих ЖК смесей

Исследования возможности усиления эффективности люминесценции полученных лантаноидсодержащих ЖК смесей проводили в застеклованном аморфном состоянии при комнатной температуре аналогично индивидуальным комплексам. В спектрах люминесценции, представленных на примере ЖК системы **Eu1-Tb** (рис. 11), наблюдалось постепенное уменьшение интенсивности излучения при уменьшении содержания Eu(III). Сравнение спектров люминесценции показало, что интенсивность люминесценции смесей, содержащих 90-60 моль.% комплекса Eu(III), аналогична индивидуальному комплексу Eu(III). Нелинейный характер изменения интенсивности люминесценции ионов Eu(III) и отсутствие люминесценции ионов тербия во всех смесях свидетельствовали об эффективном межмолекулярном переносе энергии между комплексами лантаноидов(III).

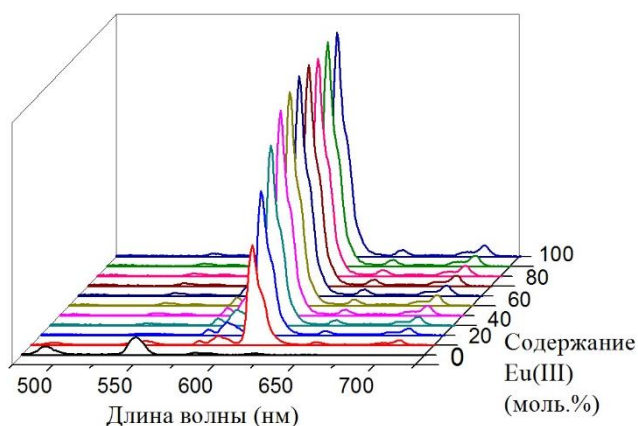


Рисунок 11 - Спектры люминесценции плёнок ЖК системы **Eu1-Tb** с различным соотношением компонентов ($\lambda_{\text{ex}}=325$ нм)

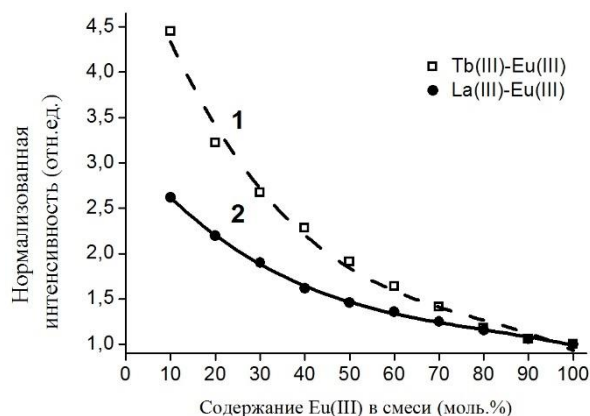


Рисунок 12 - Зависимость интенсивности люминесценции при $\lambda_{\text{em}} = 613$ нм ЖК смесей **Eu1-Tb** (1) и **Eu1-La** (2) в пересчёте на 1 моль излучающего вещества

С целью изучения механизма межмолекулярного переноса энергии в лантаноидсодержащих ЖК системах на основе комплексов Tb(III) и Eu(III) были исследованы люминесцентные свойства аналогичных систем на основе комплексов La(III) и Eu(III) (представлены на примере **Eu1-La**) (рис. 12). Выбор иона La(III) был обусловлен отсутствием излучающих переходов по причине незаполненности 4f-орбитали электронами, что делает невозможным передачу энергии с лигандов на ион La(III). В результате поглощенная лигандами комплекса La(III) энергия может быть передана на ион Eu(III).

Показано, что за счёт эффективного межмолекулярного переноса энергии интенсивность люминесценции ЖК системы **Eu1-Tb** в пересчёте на 1 моль излучающего вещества возрастает в 4,5 раза, а в ЖК системе **Eu1-La** в 2,6 раза по сравнению с индивидуальным комплексом европия.

Таким образом было установлено, что комплекс Tb(III) способен передавать поглощённую им энергию на излучающий уровень 5D_0 иона Eu(III) как через резонансный уровень 5D_4 , так и непосредственно с триплетного уровня лигандов путём межмолекулярного переноса. Предполагаемый механизм межмолекулярного переноса энергии в полученных ЖК системах представлен на примере **Eu1-Tb** (рис. 13).

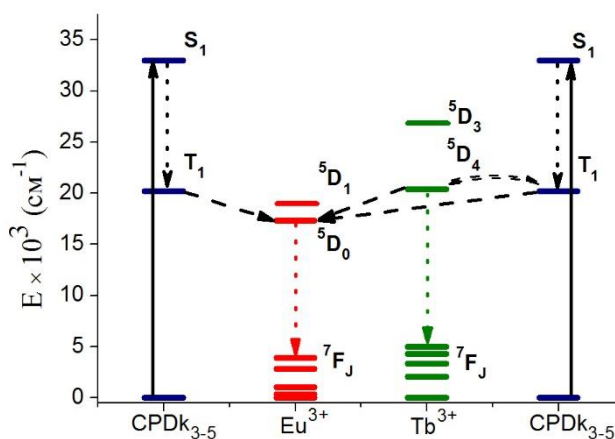


Рисунок 13 – Механизм межмолекулярного переноса энергии в ЖК системе **Eu1-Tb**

Аналогичные результаты были получены для ЖК системы **Eu2-Tb** на основе комплексов Tb(III) и Eu(III), имеющих различное лигандное окружение. Однако интенсивность излучения таких систем была несколько ниже, чем **Eu1-Tb**, что может быть связано с менее эффективными процессами межмолекулярного переноса энергии. В пересчёте на 1 моль излучающего вещества, в плёнках ЖК систем **Eu2-Tb** интенсивность люминесценции возрастала в 3 раза по сравнению с индивидуальным комплексом Eu(III).

В отличие от ЖК систем **Eu1-La**, интенсивность люминесценции систем **Eu2-La** уменьшалась пропорционально содержанию комплекса Eu(III) и практически не изменялась в пересчёте на 1 моль излучающего вещества (рис. 14), что свидетельствует о крайне низкой эффективности межмолекулярного переноса энергии с лигандов комплекса La(III) на излучающий 5D_0 уровень Eu(III). Данный результат, по-видимому, связан с

последовательным переносом энергии с лигандов комплекса La(III) (T_1 , 20 200 см^{-1}) на лиганды комплекса Eu(III) (T_1 , 19 200 см^{-1}), в результате большая часть энергии расходуется на безызлучательные процессы. Как известно, для свободных ионов вероятность безызлучательных переходов тем меньше, чем больше энергетический зазор между резонансным уровнем иона лантаноида(III) и первым уровнем основного мультиплета. Из диаграммы расположения энергетических уровней ионов лантанидов(III) следует, что ион Tb(III) обладает наибольшим значением $\Delta E (^5D_4 \rightarrow ^7F_0) = 14800 \text{ см}^{-1}$ и, следовательно,

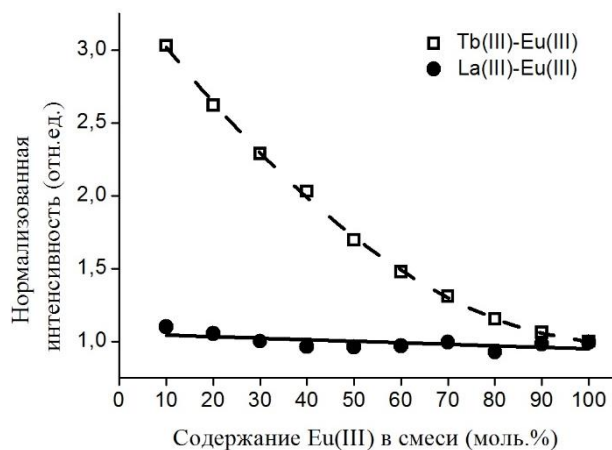


Рисунок 14 - Зависимость интенсивности люминесценции при $\lambda_{\text{em}}=613 \text{ нм}$ ЖК смесей Eu2-Tb и Eu2-La

процесс межмолекулярного переноса энергии через резонансный уровень 5D_4 является наиболее эффективным.

Таким образом, был сделан вывод о том, что увеличение эффективности межмолекулярного переноса энергии в ЖК системах **Eu2-Tb** по сравнению с системами на **Eu2-La** обусловлено появлением конкурирующего процесса переноса энергии через резонансный уровень 5D_4 иона Tb(III).

С целью изучения возможности регулирования интенсивности люминесценции путём изменения ориентации молекул ЖК были исследованы планарно-ориентированные образцы ЖК систем на основе комплексов Tb(III) и Eu(III) (представлены на примере смеси **Eu1-Tb**, содержащей 40 моль. % $\text{Eu}(\text{CPDk}_{3-\text{Ph}})_3\text{bpy}_{17-17}$ и 60 моль. % $\text{Tb}(\text{CPDk}_{3-5})_3\text{bpy}_{17-17}$) (рис. 15).

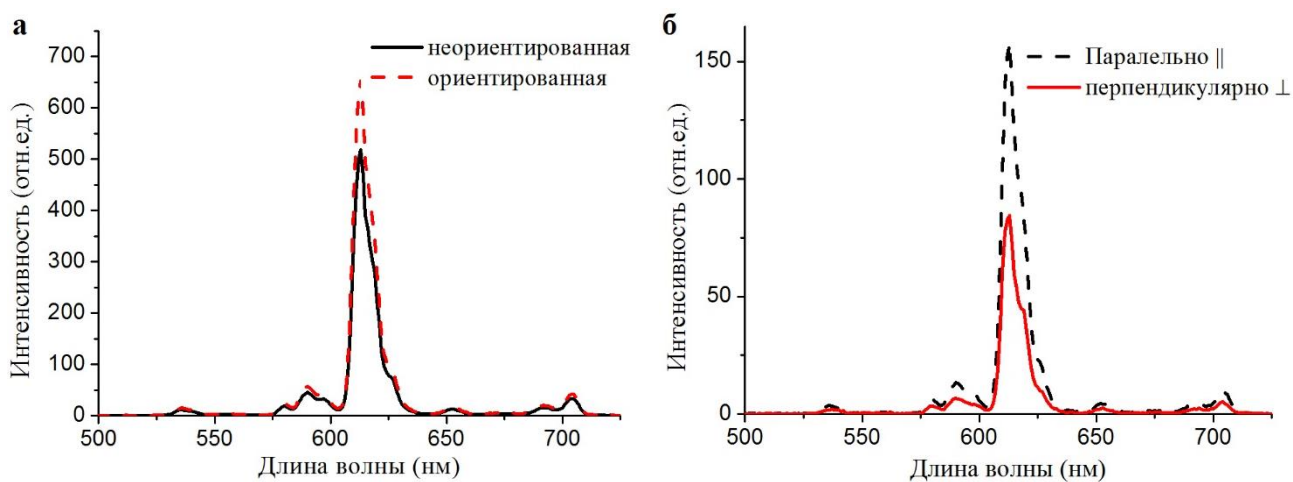


Рисунок 15 – Люминесценция ориентированной плёнки (а), поляризованная люминесценция (б) ЖК системы **Eu1-Tb**, содержащей 40 моль. % $\text{Eu}(\text{CPDk}_{3-\text{Ph}})_3\text{bpy}_{17-17}$ и 60 моль. % $\text{Tb}(\text{CPDk}_{3-5})_3\text{bpy}_{17-17}$

Показано увеличение интенсивности излучения ориентированных плёнок ЖК системы **Eu1-Tb** по сравнению с неориентированными на 26%. Установлено двукратное увеличение интенсивности фотолюминесценции при изменении направления ориентации молекул ЖК систем относительно плоскости поляризации возбуждающего луча. Таким образом, ориентированные ЖК смеси могут быть использованы в качестве источников поляризованной люминесценции с регулируемой интенсивностью.

Усиление люминесценции лантаноидсодержащих материалов с помощью наноструктур серебра

Изучение возможности усиления люминесценции полученных комплексов лантаноидов(III) и жидкокристаллических гибридных материалов на их основе поверхностным плазмонным резонансом (ППР) наноструктур серебра было исследовано на примере комплексов $\text{Ln}(\text{CPDk}_{3-5})_3\text{Vpy}_{17-17}$, где $\text{Ln} = \text{Tb(III)}, \text{Eu(III)} \text{ и } \text{Sm(III)}$. Наноструктуры серебра, обладающие ППР, получали двумя методами: 1 – химическим осаждением серебра на поверхности кварцевых пластин из раствора по реакции «серебряного зеркала»; 2 – низкоэнергетической ионной имплантацией кварцевых и кремниевых подложек ионами Ag^+ . Тонкие плёнки комплексов Eu(III) , Tb(III) и Sm(III) на поверхности наноструктур серебра были получены методом нанесения при вращении из растворов комплексов в толуоле.

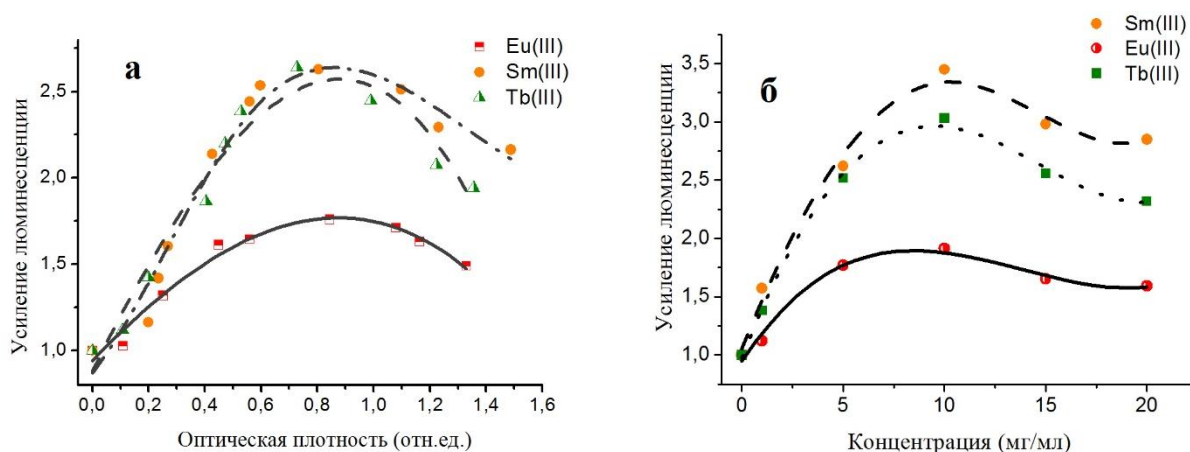


Рисунок 16 – Зависимость усиления люминесценции (I_{Ag}/I_0) плёнок комплексов Tb(III), Eu(III) и Sm(III) (а) от оптической плотности наноструктур серебра; (б) от концентрации комплексов в растворе

Показано, что усиление люминесценции комплексов лантаноидов(III) существенно зависит от оптической плотности наноструктур серебра, полученных методом химического осаждения. Наибольшее усиление интенсивности люминесценции комплексов было получено на наноструктурах с оптической плотностью 0,7 – 0,8 и составляло 1,7 раза для Eu(III), ~ 3 раза для Tb(III) и 3,5 раза для Sm(III) (рис. 16). Различие в эффективности

усиления люминесценции разных ионов лантаноидов(III) связано с их квантовыми выходами, что согласуется с литературными данными. Установлено, что чем выше квантовый выход люминесценции комплекса, тем ниже его усиление люминесценции поверхностным плазмонным резонансом.

Для выяснения механизма усиления люминесценции комплексов Ln(III) поверхностным плазмонным резонансом наноструктур серебра, была исследована кинетика затухания люминесценции, представленная на примере комплекса Eu(III) (табл. 4). Установлено, что усиление интенсивности люминесценции происходит за счет возрастания скорости излучательных переходов ионов лантаноидов(III). Изменение скорости излучательных переходов (Γ_{Ag}/Γ_0) было определено на основании времени жизни (τ) и интегральной интенсивности люминесценции (I) по известному соотношению:

$$\frac{\Gamma_{Ag}}{\Gamma_0} = \frac{I_{Ag}}{I_0} \times \frac{\tau_0}{\tau_{Ag}} \quad (1)$$

Максимальное увеличение скорости излучательных переходов в 4,8 раза наблюдалось при концентрации комплекса в растворе для получения плёнки равной 10 мг/мл. Толщина плёнки комплекса, по данным АСМ, составляла 170 нм.

Усиление фотолюминесценции тонких плёнок комплексов лантаноидов(III) на наноструктурах серебра, полученных методом ионной имплантации, было проведено на примере комплексов Tb(III), Eu(III) и Sm(III). В ходе проведенных экспериментов было обнаружено, что наибольшее усиление люминесценции наблюдается для плёнок комплексов, полученных из раствора с концентрацией 5мг/мл и не превышает для Eu(III) ~1,5 раза, Tb(III) ~2,3 раза и Sm(III) ~3 раза (рис.17). Максимальное возрастание

Таблица 4. Время жизни люминесценции пленок комплекса Eu(III) полученных из раствора с разной концентрацией на наноструктурах серебра (τ), кварцевой подложке (τ_0) и изменение скорости излучательных переходов (Γ_{Ag}/Γ_0)

Концентрация комплекса в растворе, мг/мл	τ , мкс	τ_0 , мкс	Γ_{Ag}/Γ_0
1	152	476	3,5
5	186	482	4,45
10	201	507	4,82
15	319	512	2,65
20	406	533	2,1

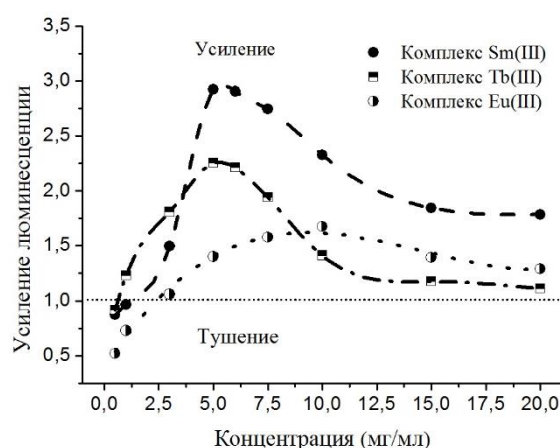


Рисунок 17 - Зависимость усиления люминесценции пленок комплексов Ln(III) на ионно-имплантированных подложках

скорости излучательных переходов достигало 2,6 раза.

Для плёнок, нанесённых на ионно-имплантированные кварцевые подложки во всей области концентраций, наблюдалось тушение люминесценции. Данный результат, очевидно, был обусловлен безызлучательными процессами передачей энергии от комплексов к наночастицам серебра.

Проанализировано влияние ППР наноструктур серебра на люминесцентные свойства лантаноидсодержащих ЖК систем. Для системы **Eu2-Tb** обнаружено, что коэффициент усиления люминесценции существенно зависит от содержания комплекса Eu(III) в смеси. Максимальное усиление люминесценции Eu(III) в 2 раза и увеличение скорости излучательных переходов в 2,3 раза наблюдалось для смеси, при соотношении комплексов Eu(III) и Tb(III) в смеси 1:9.

Таким образом установлено, что благодаря специфическому лигандному окружению комплексы способны образовывать тонкие бездефектные пленки на поверхности наноструктур серебра. Впервые продемонстрирована возможность усиления люминесценции координационных соединений лантаноидов(III) и ЖК систем на их основе поверхностным плазмонным резонансом без применения диэлектрических слоёв или спейсеров.

Заключение:

1. Синтезировано 18 координационных соединений лантаноидов(III), 12 из которых не были описаны ранее в литературе. Комплексом физико-химических методов установлена взаимосвязь между структурой лигандного окружения, жидкокристаллическими и люминесцентными свойствами комплексов лантаноидов(III). Показано, что все комплексы, проявляющие жидкокристаллические свойства, имеют величину анизотропии более 2,5.

2. Предложен новый подход, заключающийся в использовании нематической жидкокристаллической фазы для получения однородно-организованных лантаноидсодержащих систем. Показано, что равномерное распределение компонентов происходит при любом их соотношении в смеси.

3. Установлен механизм межмолекулярного переноса энергии в полученных лантаноидсодержащих жидкокристаллических смесях. Показано, что максимальная эффективность межмолекулярного переноса энергии достигается при содержании 10 мол.% комплекса Eu(III) в смеси и увеличение интенсивности люминесценции в 4,5 раза (в пересчёте на 1 моль излучающего вещества).

4. Продemonстрирована возможность получения источников поляризованной люминесценции с регулируемой интенсивностью на основании лантаноидсодержащих жидкокристаллических систем. Показано двукратное изменение интенсивности

фотолюминесценции при изменении направления ориентации молекул жидкокристаллических систем.

5. Впервые показана возможность усиления люминесценции координационных соединений лантаноидов(III) поверхностным плазмонным резонансом без применения дополнительных диэлектрических слоёв. Максимальное усиление интенсивности люминесценции составило 3,6 раза, а увеличение скорости излучательного перехода в 4,8 раза.

Жидкокристаллические системы, описанные в настоящей работе, могут найти применение в качестве компонентов материалов для источников поляризованной люминесценции, органических светодиодов, конвертеров света и устройств оптического мультиплексирования.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Knyazev, A.A. Photostable anisometric lanthanide complexes as promising materials for optical applications / A.A. Knyazev, **M.E. Karyakin**, Yu.G. Galyametdinov // Photonics. – 2019. – V. 6. – Is. 4. – P. 110-119.
2. **Карякин, М.Е.** Жидкокристаллические смеси на основе мезогенного комплекса гадолиния и нематических жидких кристаллов / **М.Е. Карякин**, А.П. Ковшик, Л.А. Добрун, С.Г. Полушин, А.А. Князев, Ю.Г. Галяметдинов // Жидкие кристаллы и их практическое использование. – 2019. – Т. 19. – №4. – С. 67-76.
3. 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, Yu.G. Galyametdinov // Inorganic Chemistry. – 2017. – V. 56. – Is. 11. – P. 6067-6075.
4. Knyazev, A.A. Influence of Lewis bases on the mesogenic and luminescent properties of homogeneous films of Europium(III) tris(β -diketonate) adducts / A.A. Knyazev, **M.E. Karyakin**, K.A. Romanova, B. Heinrich, B. Donnio, Yu.G. Galyametdinov // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2017. – V. 2017. – Is. 3. – P. 639-645.
5. Закарьева, А.Т. Определение относительного квантового выхода люминесценции растворов мезогенных комплексов европия(III) в толуоле / А.Т. Закарьева, **М.Е. Карякин**, Д.В. Лапаев, Е.Ю. Молостова, А.А. Князев, Ю.Г. Галяметдинов // Вестник технологического университета. – 2017. – Т. 20. – №16. – С. 19-21.
6. **Карякин, М.Е.** Особенности люминесценции пленок на основе поли(N-винилкарбазола), допированного анизометричным комплексом европия / **М.Е. Карякин**, А.Т. Закарьева, Е.Ю. Молостова, А.А. Князев // Вестник технологического университета. – 2016. – Т. 19. – № 15. – С. 36-38.
7. **Карякин, М.Е.** Синтез, оптические и люминесцентные свойства аддуктов трис(β -дикетонатов) европия(III) с различными основаниями Льюиса / **М.Е. Карякин**, А.Т. Закарьева, Е.Ю. Молостова, Ю.Г. Галяметдинов // Вестник технологического университета. – 2016. – Т. 19. – № 15. – С. 42-44.

8. Князев, А.А. Синтез и люминесцентные свойства гибридных систем на основе жидкокристаллических комплексов тербия(III) и европия(III) / А.А. Князев, **М.Е. Карякин**, А.С. Крупин, Ю.Г. Галяметдинов // Журнал общей химии. – 2015. – Т. 85. – №12. – С. 2077-2084.
9. **Карякин, М.Е.** Плазмонное усиление люминесценции координационных соединений лантаноидов(III) / **М.Е. Карякин**, А.А. Князев, Ю.Г. Галяметдинов // XVII Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений». Тезисы докладов. – Краснодар, 2020. – С. 113.
10. **Карякин, М.Е.** Плазмонное усиление люминесценции мезогенного комплекса самария(III) / **М.Е. Карякин**, Е.Н. Клинова, А.А. Князев, Ю.Г. Галяметдинов // XXVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2019» секция «Химия». Тезисы докладов. – Москва, 2019. – С. 957.
11. Knyazev, A.A. Luminescent materials based on anisometric lanthanide complexes / A.A. Knyazev, **М.Е. Karyakin**, D.V. Lapaev, V.S. Lobkov, Yu. G. Galyametdinov // IV International conference on applications of optics and photonics «AOP 2019». Book of proceedings. – Lisbon, 2019. – P. 112072V.
12. Галяметдинов, Ю.Г. Плазмонное усиление люминесценции анизометричных комплексов лантаноидов(III) / Ю.Г. Галяметдинов, **М.Е. Карякин**, А.А. Князев // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тезисы докладов. – Санкт-Петербург, 2019. – Т.2а. – С. 66.
13. **Карякин, М.Е.** Особенности плазменного усиления люминесценции мезогенных комплексов лантаноидов(III) / **М.Е. Карякин**, Ю.Г. Галяметдинов, А.А. Князев // XXI Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием). Тезисы докладов. – Нижний Новгород, 2018. – С. 336.
14. **Карякин, М.Е.** Плазмонное усиление люминесценции анизометричных соединений лантаноидов(III) / **М.Е. Карякин**, А.А. Князев, Ю.Г. Галяметдинов // XXV Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем». Тезисы докладов. – Йошкар-Ола, 2018. – С. 66.
15. Князев, А.А. Использование плазмонного резонанса для усиления люминесценции комплексов лантаноидов(III) / А.А. Князев, **М.Е. Карякин**, Ю.Г. Галяметдинов // VI Международная научная конференции «Новые функциональные материалы и высокие технологии». Тезисы докладов. – Тиват, 2018. – С. 49.
16. Князев, А.А. Особенности люминесцентных свойств пленок на основе анизометричных комплексов европия(III) с различными основаниями Льюиса / А.А. Князев, **М.Е. Карякин**, А.Т. Закарьяева, Ю.Г. Галяметдинов // XIV Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений». Тезисы докладов. – Краснодар, 2017. – С. 156.
17. Князев, А.А. Лантаноидсодержащие композиционные материалы в качестве высокоэффективных компонентов органических светодиодов / А.А. Князев, Е.Ю. Молостова, **М.Е. Карякин**, Ю.Г. Галяметдинов // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тезисы докладов. – Екатеринбург, 2016. – Т.2а. – С. 241.