

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Чеченский государственный университет»

На правах рукописи



Магомадова Марет Аслудиновна

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ ЕВРОПИЯ(III), ГАДОЛИНИЯ(III) И ТЕРБИЯ(III) С
АЛКИЛОКСИБЕНЗОЙНЫМИ КИСЛОТАМИ И ФОРМИРОВАНИЕ
ПЛЕНОК НА ИХ ОСНОВЕ

02.00.01 – Неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
Шапиева Хижан Курбановна,
кандидат технических наук, доцент

Грозный - 2018

Содержание

Введение	4
1 Особенности люминесценции комплексов лантаноидов	8
1.1. Механизм люминесценции комплексных соединений лантаноидов	8
1.2 Люминесцентные свойства комплексных соединений лантаноидов с ароматическими карбоновыми кислотами	16
1.3 Метод центрифужного полива («SpinCoating») получения пленок	29
1.4 Метод Ленгмюра–Блоджетт получения пленок	32
1.4.1 Мономолекулярные слои Ленгмюра-Блоджетт люминесцирующих комплексных соединений лантаноидов	38
2 Методическая часть. Техника эксперимента.	44
2.1 Получение хлоридов тербия(III), европия(III) и гадолиния(III)	44
2.2 Синтез лигандов	44
2.2.1 Получение пара-додецилоксибензойной кислоты	44
2.2.2 Получение пара-октадецилоксибензойной кислоты	45
2.2.3 Синтез орто-додецилоксибензойной кислоты	45
2.3 Получение комплексных соединений лантаноидов	46
2.4 Физико-химические исследования комплексных соединений	47
2.5 Получение тонкопленочных материалов методом SpinCoating	49
2.6 Получение и исследование монослоев Ленгмюра и пленок Ленгмюра-Блоджетт	51

3	Строение и физико-химические свойства лигандов, комплексных соединений и пленок на их основе	52
3.1	Строение и свойства алкилоксибензойных кислот	52
3.2	Синтез, строение и свойства комплексных соединений	57
3.3	Тонкопленочные материалы, полученные методом SpinCoating	80
3.4	Плѐнки, полученные по технологии Ленгмюра-Блоджетт	82
	Выводы	94
	Список используемых источников	95

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. В настоящее время одной из актуальных проблем является получение новых люминесцентных материалов для применения в органических светоизлучающих диодах, хемо- и биосенсорах, светопреобразующих покрытиях, молекулярной электронике и др. областях науки и техники. Одними из перспективных объектов для подобных систем являются комплексные соединения лантаноидов с ароматическими карбоновыми кислотами. Поиску и изучению новых высокоэффективных люминофоров на основе карбоксилатов лантаноидов посвящены работы Уточниковой В.В., Кузьминой Н.П., Золина В.Ф., Панюшкина В.Т., Катковой М.А., Бочкарева М.Н., Царюк В.А., Zunk P.K., Legendziewicz J., Kunast U.H. Hilder M. и др.

Ранее были получены и описаны в литературе комплексы ароматических карбоновых кислот с различными лантаноидами, однако эти соединения обладают недостатками: низкой растворимостью в органических растворителях и отсутствие способности возгоняться, что приводит к значительным трудностям при переходе от уровня химического соединения на уровень материала. Функционализация молекулы комплексного соединения путем привития алкильного заместителя приводит к увеличению растворимости в органических растворителях. Y. Zheng с сотрудниками синтезировали ряд комплексов лантаноидов с *орто*-амино-4-гексадекан бензойной кислотой, у которой алкильный заместитель находится непосредственно в бензольном кольце. Однако, недостатком этих соединений является сложность их получения. D. Ma с сотрудниками и Q. Lin с сотрудниками получили и исследовали комплексы с монотетрадецилфталевой и монододецилфталевой кислотами, соответственно, в которых алкильный радикал присоединен через сложноэфирный мостик. Однако такая сложноэфирная связь легко гидролизуется, что приводит к разрушению молекулы и деградации люминесцентных свойств комплексов.

Степень разработанности темы исследования. Нами впервые в качестве объектов исследования предлагаются координационные соединения лантаноидов с алкилоксибензойными кислотами. Преимущество алкилоксибензойных кислот заключается в наличии в молекуле лиганда достаточно прочной простой эфирной связи, растворимости в легколетучих органических растворителях, а также простоте их синтеза. Все это позволит получать тонкопленочные люминесцентные материалы методами центрифужного полива (Spin Coating) и технологией струйной печати. Кроме того, дифильность молекулы обеспечивает возможность формирования монослоев Ленгмюра на границе раздела вода/воздух и переноса мономолекулярных пленок этого соединения на твердые подложки.

Цель работы. Изучение влияния алкилоксибензойных кислот, обладающих высокой устойчивостью к разрушению, на спектрально-люминесцентные свойства их комплексных соединений с европием(III), гадолинием(III) и тербием(III) и возможности образования тонкопленочных материалов на их основе.

В соответствии с целью работы были поставлены следующие **задачи**:

1. Синтез алкилоксибензойных кислот и их комплексных соединений с ионами европия(III), гадолиния(III) и тербия(III).
2. Изучение люминесценции координационных соединений европия(III), гадолиния(III) и тербия(III) с алкилоксибензойными кислотами.
3. Получение ультратонких пленок на основе комплексных соединений методами SpinCoating и по технологии Ленгмюра-Блоджетт.

Научная новизна:

1. Впервые получены координационные соединения европия(III), гадолиния(III) и тербия(III) с *para*- и *ortho*-изомерами додецилоксибензойной кислоты, *para*-октадецилоксибензойной кислотой, а также смешаннолигандные комплексные соединения с 1,10-фенантролином.
2. Исследована люминесценция комплексных соединений и показана перспективность их использования в качестве люминофоров.

3. На основе синтезированных комплексных соединений получены молекулярные пленки, имеющие упорядоченную структуру, охарактеризованные методами электронной растровой, зондовой и интерференционной микроскопии.

Теоретическая и практическая значимость работы. Получение новых люминесцирующих координационных соединений лантаноидов, изучение их строения и свойств является вкладом в координационную химию лантаноидов. Установленные люминесцентные характеристики полученных комплексных соединений лантанидов и тонкопленочных материалов на их основе позволяют предложить их как перспективные люминофоры, обладающими узкими полосами испускания, высокой термостабильностью и растворимостью в органических растворителях.

Результаты диссертационной работы могут быть использованы при проведении научных исследований и в учебном процессе в Южном и Крымском федеральных университетах, в Центре фотохимии РАН, Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН и других организациях.

Методология и методы исследования. элементный и термогравиметрический анализы, спектральные (ИК-, ЯМР-, УФ-, люминесцентные) методы, метод SpinCoating и технология Ленгмюра-Блоджетт для получения тонкопленочных материалов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Особенности синтеза и строения новых координационных соединений европия(III), гадолиния(III) и тербия(III) с *пара*- и *орто*-додецилоксибензойной, *пара*- и *орто*-октадецилоксибензойной кислотами, а также смешаннолигандных комплексов с 1,10-фенантролином.

2. Люминесцентные свойства комплексных соединений в зависимости от состава и метода получения.

3. Структура мономолекулярных слоев в зависимости от поверхностного давления.

Личный вклад соискателя. Соискателем лично выполнена экспериментальная часть работы по синтезу комплексных соединений, изучению их состава и строения физико-химическими методами (ИК спектроскопия, термогравиметрия, люминесценция). Осуществлено обобщение литературных данных, написаны в соавторстве статьи, представлены устные и стендовые доклады на международных конференциях. Обсуждение результатов экспериментов и их интерпретация проведены совместно с научным руководителем.

Степень достоверности и апробация результатов работы. Основные результаты работы опубликованы в «Журнале прикладной спектроскопии», «Журнале общей химии» и журнале «Наука Кубани», а также представлены и обсуждены на XI-XV Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений» (Туапсе, 2014, 2015, 2016, 2017 и 2018 гг.); XII Международном семинаре по магнитному резонансу (спектроскопия, томография и экология) (Ростов-на-Дону, 2015); XIX Украинской конференции по неорганической химии (Одесса, 2014).

1 Особенности люминесценции комплексов лантаноидов

1.1 Механизм люминесценции комплексных соединений лантаноидов

Для лантаноидов со степенью окисления (+3) зарегистрировано три вида электронных переходов [1-6].

Первый – перенос энергетического заряда с металла на лиганд и с лиганда на металл в комплексном соединении. Энергия подобных переносов энергии, как правило, довольно высока, порядка $40\ 000\ \text{см}^{-1}$. Лишь при окислении до (+2), что является возможным лишь для узкого круга лантаноидов, энергия переходов понижается до $30\ 000\ \text{см}^{-1}$. Данный процесс является разрешенным.

Второй тип переходов – перенос энергии с f-подуровня лантаноида на d-подуровень. Данные переходы характеризуются крайне сильной зависимостью от внешнего окружения, так как 5d-орбиталь, находясь в ионе лантаноида на внешней границе электронного облака, взаимодействует с орбиталями лиганда. Данные переходы также являются разрешенными, еще более высокоэнергетическими, нежели переходы первого типа.

Третий тип – перенос энергии внутри f-подуровня. Эти переходы, как правило, обладают низкой энергией, благодаря экранированию f-орбиталей, данные переходы не подвержены воздействию внешних факторов, таких как окружение иона, растворитель или специфическое излучение. Полосы поглощения данного перехода обладают малой шириной, что имеет огромное значение для изучения лантаноидов.

Люминесценция чистых лантаноидов ограничена рядом препятствий. Одним из них является запрет по четности, в том числе ограничивающий переходы внутри одного электронного подуровня. Методы по его частичному обходу – колебательные структуры, смешивание с частицами противоположной четности, и т.д. – не приносят ощутимого эффекта в глобальной перспективе, вследствие сильной экранированности электронного

f-подуровня. И все же данная проблема была решена с помощью антенного эффекта.

Упрощенная схема переноса энергии при люминесценции комплексных соединений лантаноидов выглядит следующим образом: получая энергию, электрон с S_0 подуровня переходит в возбужденное состояние S_1 , далее в зависимости от конфигурации соединения, электрон может израсходовать энергию на безызлучательные переходы или же испустить фотон. Время жизни таких фотонов составляет от 10^{-11} до 10^{-6} с, а излучение, которое они образуют – флуоресценция.

Еще один путь для энергии электрона – перейти на триплетный подуровень T_1 , откуда испустить фотон со временем жизни от 10^{-7} до нескольких секунд или даже часов, в зависимости от свойств люминесцирующего вещества. Это излучение называют фосфоресценцией. Так как времена жизни флуоресценции и фосфоресценции перекликаются, то определять принадлежность люминесценции только по ее длительности не представляется возможным.

В некоторых случаях электрон не сразу начинает переходить из состояния T_1 в состояние S_1 , задерживаясь на триплетном подуровне. В этом случае мы имеем дело с замедленной фосфоресценцией, которая является отдельным типом люминесценции и изучается иначе, нежели флуоресценция и фосфоресценция.

Однако представленные выше механизмы носят схематичный характер и не годятся для точного описания процесса переноса при люминесценции. Существуют два более детально описанных механизма переноса энергии в процессе люминесценции (рис. 1): диполь-дипольный (или механизм Ферстера) и обменный (иначе, механизм Декстера). Далее рассмотрим каждый механизм несколько подробнее.

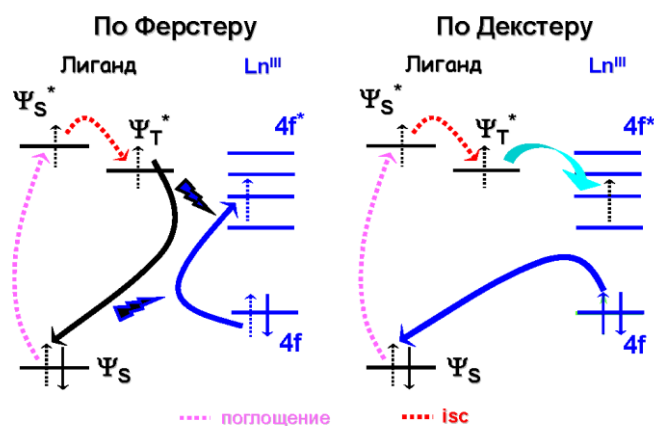


Рисунок 1 – Схематичное представление механизмов передачи энергии Декстера и Ферстера

Механизм Ферстера реализуется по следующему сценарию. Частица-донор энергии, как правило, это электрон, получает энергию извне, переходит в возбужденное состояние и передает полученную энергию на электрон-акцептор, возвращаясь при этом в более устойчивое низкоэнергетическое состояние, а электрон-акцептор за счет полученной энергии переходит в возбужденное состояние. Далее возможны различные варианты развития событий. В случае комплексов лантаноидов, идеальным развитием событий была бы люминесценция в одном из ее проявлений, что, собственно, и происходит за редким исключением.

Константа скорости переноса энергии определяется уравнением [2,3]:

$$k_T^{dd} = k_d \left[\frac{R_0}{r} \right]^6 = \frac{1}{\tau_D^0} \left[\frac{R_0}{r} \right]^6 \quad (1)$$

где k_d - константа скорости испускания донора,

τ_D^0 - его время жизни в отсутствии переноса энергии,

r – расстояние между донором и акцептором (предполагается, что оно остается неизменным за время жизни донора) и

R_0 – критическое расстояние или радиус Ферстера, расстояние, при котором вероятность переноса равна вероятности спонтанной дезактивации донора ($k_T^{dd} = k_d$).

Необходимо отметить, что константа скорости переноса энергии по Ферстеру обратно пропорциональна шестой степени расстояния между молекулами. Критическое расстояние может быть рассчитано из спектроскопических данных по формуле [2,3]:

$$R_0 = 0.2108 [k^2 \Phi_D n^{-4} [\int_0^a I_D(\lambda) \varepsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda]]^{1/6} \quad (2)$$

где k^2 – ориентационный фактор,

Φ_D и $I_D(\lambda)$ – квантовый выход и нормированный спектр ($\int_0^a I_D(\lambda) d\lambda = 1$)

флуоресценции донора, соответственно,

ε_A – молярный коэффициент поглощения акцептора

Механизм Декстера. В отличие от механизма Ферстера, константа скорости переноса энергии по механизму Декстера подчиняется экспоненциальной зависимости:

$$k_T^{ex} = \frac{2\pi}{h} K J' \exp\left(-\frac{2r}{L}\right) \quad (3)$$

где J' – интеграл перекрытия

$$J' = \int_0^a I_D(\lambda) \varepsilon_A(\lambda) d\lambda \quad (4)$$

с условием нормировки

$$\int_0^a I_D(\lambda) \varepsilon_A(\lambda) d\lambda = \int_0^\infty \varepsilon_A(\lambda) d\lambda = 1 \quad (5)$$

где L – средний борковский радиус.

К – константа, которая не может быть определена по спектроскопическим данным, поэтому обменный механизм трудно охарактеризовать экспериментально.

Механизм Декстера с некоторыми допущениями сводится к обмену электронами. Однако стоит все же помнить о расстоянии между атомами, участвующими в обмене (данный механизм описывает обмен электронами на малой дистанции относительно механизма Ферстера), вектор обмена (в итоге имеем все тот же обмен энергией, что и по механизму Ферстера, но только в электронном «футляре») и т.д.

Как правило, из-за сильного экранирования 4f-подуровня лантаноида, обмен энергией в процессе люминесценции происходит по механизму Ферстера. Но у люминесценции лантаноидов есть куда более интересные особенности. Например, сами лантаноиды вне соединений крайне посредственно люминесцируют, как раз вследствие близости ядра к 4f-подуровню и сильной экранированности последнего. Поэтому столь перспективную тему люминесценции лантаноидов так поздно начали изучать. Но комплексные соединения лантаноидов имеют несравненно большую интенсивность люминесценции, что обусловлено так называемым антенным эффектом.

Суть его такова [7]: энергия улавливается лигандом, как правило, достаточно массивным органическим анионом, далее через триплетный подуровень передается на электрон лантаноида, затем ион лантаноида посредством этого возбужденного электрона испускает излучение с характерной длины волны для данного иона. Благодаря этому эффекту интенсивность люминесценции повышается на порядки, однако существует ряд обстоятельств, которые несколько нивелируют полезный момент данного эффекта.

Первый момент – эффективный перенос энергии происходит в достаточно небольшом диапазоне разницы энергий между T_1 и возбужденным состоянием электрона лантаноида [8-11]. На счет рассматриваемого в данной

работе тербия существует правило Латва [8]. Оно говорит нам, что эффективный перенос энергии с возбужденного триплетного подуровня лиганда на 5D_4 подуровень тербия происходит, если энергия 5D_4 ниже энергии T_1 подуровня лиганда на $2500-4000 \text{ см}^{-1}$. Данное правило накладывает некоторые ограничения и ставит перед нами проблему способа определения энергии триплетного подуровня лиганда.

Итак, согласно правилу Латва [8], нам нужны лиганды, энергии триплетных подуровней которых попадут в диапазон $2500-4000 \text{ см}^{-1}$ выше возбужденного состояния иона лантаноида, чтобы перенос энергии с триплетного подуровня лиганда на возбужденный ион лантаноида был эффективен. Так как энергия возбужденного состояния лантаноида, то есть в нашем случае тербия, относительно постоянна и не подвержена значительным изменениям при взаимодействии с различными лигандами, перед нами встает проблема определения энергии триплетного состояния органического аниона.

Определение триплетного подуровня лиганда можно провести и теоретически, но этот процесс достаточно трудоемкий и вероятные ошибки в расчетах неоправданно высоки. К тому же для того, чтобы распознать ошибку, требуется сверить полученные данные с табличными значениями похожих соединений или экспериментальными данными, что не представляется возможным.

И так, для определения интенсивности излучения комплексов лантаноидов достаточно знать энергию триплетного подуровня лиганда, с которым будет взаимодействовать лантаноид, а также энергию возбужденного состояния самого лантаноида. К примеру, для европия расширенное правило Латва предлагает диапазон $2500 - 3500 \text{ см}^{-1}$. Стало быть, для определения эффективности люминесценции того или иного комплекса тербия нам необходимо вычислить энергию триплетного подуровня лиганда, т.к. энергию тербия мы знаем. 5D_4 подуровень тербия имеет энергию, равную 20500 см^{-1} .

Определение энергии триплетного подуровня лиганда осуществляется при помощи спектров флуоресценции комплексов этого лиганда с

гадолинием, записанных при температуре жидкого азота (77 К) [12-16]. Выбор температуры обусловлен тем, что при температуре жидкого азота все колебательные, температурные прочие отклонения в спектрах, сведены на нет, вследствие чего выход фосфоресценции преобладает над выходом флуоресценции. Опять же, правильно подобранные параметры строба на приборе позволяют увеличить этот разрыв.

Гадолиний выбран в качестве комплексообразователя не случайно. Энергия его возбужденного состояния невероятно высока, порядка 32000 см^{-1} . Это практически полностью исключает вероятность появления на спектре каких-либо полос, кроме искомым нами пиков фосфоресценции лиганда. Редкий синглетный подуровень лиганда имеет энергию выше 26000 см^{-1} , не говоря о более низком энергетически триплетном подуровне. К тому же гадолиний является парамагнитным ионом, что повышает разрыв между энергией триплетного подуровня лиганда и возбужденным подуровнем гадолиния.

Существует еще один метод получения экспериментальных данных по возбужденному триплетному подуровню лиганда. Это спектры замедленной фосфоресценции, которые дают воспроизводимые результаты, однако необходимо, чтобы изучаемое соединение замедленно фосфоресцировало, а явление замедленной фосфоресценции достаточно редко встречается в мировой практике.

Второй способ – спектры люминесценции комплексов искомого лиганда с гадолинием. Такие спектры отличаются невероятно низкой интенсивностью люминесценции, поэтому запись спектра производится при температуре жидкого азота (77 К). Это обстоятельство также осложняет процесс, хотя и в меньшей степени, чем специфическое явление замедленной фосфоресценции, к тому же повышает селективность получаемых данных, вследствие малой интенсивности исходной люминесценции и, следовательно, более низкой погрешности.

Комплексы гадолиния с анионами искомым лигандов используют по нескольким причинам. Во-первых, вклад гадолиния в спектр люминесценции настолько низкий, что не вносит погрешности в определение триплетного подуровня лиганда. Также наличие столь массивного атома, как гадолиний, в соединении приводит к еще большему разрыву между возбужденным подуровнем лантаноида (в нашем случае – гадолиния) и возбужденным триплетным подуровнем лиганда. Энергия возбужденного подуровня гадолиния составляет примерно $32\ 000\ \text{см}^{-1}$, что исключает люминесценцию самого гадолиния, т.к. перенос энергии в более высокоэнергетическое состояние чрезвычайно невыгоден с точки зрения принципа минимума энергии. А парамагнитность гадолиния и его размеры увеличивают разрыв еще сильнее, делая его идеальным кандидатом для определения триплетного подуровня лиганда.

Полученные спектры на данный момент анализируют двумя способами. Первый из них – при помощи деконволюции разбить полученный спектр на составляющие и отыскать пик с самой высокой энергией. По максимуму этого пика можно определить энергию триплетного подуровня лиганда. Речь идет, разумеется, о спектре фосфоресценции, при нахождении на полученном спектре пиков флуоресценции или же отражений возбуждающего излучения, все препятствующие анализу пики удаляются со спектра или же не учитываются при расчетах.

Второй способ – по коротковолновому краю пика фосфоресценции, который принимается за 0-0 переход, т.е. переход между нулевым триплетным подуровнем лиганда и нулевым возбужденным подуровнем лантаноида, в данном случае гадолиния.

Оба способа, с некоторыми локальными допущениями, вполне валидны для определения триплетного подуровня. Стоит, однако, заметить, что полученные результаты для этих методов будут различаться на $1500\text{-}3000\ \text{см}^{-1}$, что делает невозможным контролирование результатов одного метода данными другого. При исследовании энергии триплетных подуровней

следует выбрать один из двух методов и, по возможности, сверять полученные значения со сторонними данными, полученными другими способами.

Некоторые результаты по энергиям триплетных подуровней уже были получены ранее в ряде статей [17], однако строгой закономерности между ними никто не производил, в виду сложности получения экспериментальных данных и сопутствующих процессах, которые сильно искажают итоговую картину. Например, некоторые лиганды имеют синглетный уровень с высокой энергией, способный выдавать более интенсивную флуоресценцию, нежели искомая нами фосфоресценция прочих лигандов. Де юре правило Латва нарушено, де факто – фосфоресценция у этого соединения мизерная и для комплексообразования с целью получения люминесцирующих комплексов тербия данный лиганд непригоден.

В некоторых работах [18] предполагалась связь между индуктивно-мезомерными эффектами в лиганде на интенсивность люминесценции лантаноидов. Не считая правила Латва, устанавливающего диапазон энергий триплетных подуровней лигандов для тербия 2500-4000 см⁻¹ и для европия 2500-3500 см⁻¹, практически никто не задавался вопросом о подобной закономерности. Как уже сказано выше, правилу Латва не следуют некоторые лиганды, что обусловлено рядом причин, указанных выше. Однако, далее мы более подробно рассмотрим влияние электронных эффектов в лиганде на итоговую картину люминесценции комплексного соединения лантаноида.

1.2 Люминесцентные свойства комплексных соединений лантаноидов с ароматическими карбоновыми кислотами

Количество карбоксилатных лигандов, образующих устойчивые комплексные соединения с лантаноидами очень велико, но из них лишь некоторые подходят для синтеза люминесцирующих комплексов лантаноидов. Основными требованиями к лиганду являются: высокая поглощающая способность и высокая вероятность перехода из возбужденного

синглетного в триплетное состояние. Одним из типов лигандов, удовлетворяющих данным требованиям являются ароматические карбоновые кислоты.

В комплексах монохлорбензойных кислот, как установлено в работе [19], положение заместителя существенно влияет на энергию триплетного уровня и интенсивность люминесценции. Хлор, как сильный донор электронной плотности с положительным мезомерным эффектом, должен понижать значение энергии $\pi-\pi^*$ перехода. Этот эффект наиболее сильно проявляется для заместителей находящихся в орто- и пара-положении, поэтому эффект снижения энергии триплетного состояния для пара-хлорбензойной кислоты ($p\text{-ClBnz}$, $T_1 \approx 24000 \text{ см}^{-1}$) больше, чем для мета-хлорбензойной кислоты ($m\text{-ClBnz}$, $T_1 \approx 25500 \text{ см}^{-1}$). Для орто-изомера наблюдается повышение энергии триплетного состояния ($o\text{-ClBnz}$, $T_1 \approx 26500 \text{ см}^{-1}$), что можно объяснить стерическим фактором – слишком близким расположением атома хлора и карбоксильной группы. В ряду $\text{Eu}((p\text{-ClBnz})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \rightarrow \text{Eu}((m\text{-ClBnz})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \rightarrow \text{Eu}((o\text{-ClBnz})_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ наблюдается падение интенсивности люминесценции иона европия (отношение интенсивностей 10:6:2 соответственно), что объясняется уменьшением значением триплетного уровня.

В работе [20] установлено, что комплексы европия и тербия с 2-хлор-5-нитробензойной кислотой интенсивно люминесцируют: квантовый выход комплексов в твердом виде составил 1% (время люминесценции 0,307 мс) и 3,7% (время люминесценции 1,1 мс) соответственно. В эквимольных растворах 2-хлор-5-нитробензойной с Eu^{3+} и Tb^{3+} квантовый выход составил 0,5% и 3,3% соответственно.

В работе [21] исследователи изучали комплексы лантаноидов с тиофенкарбоновой кислотой (НТРС). Из спектров флуоресценции (время люминесценции 3,8 мс) комплекса $\text{Gd}(\text{НТРС})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ был определен триплетный уровень, который составил 22624 см^{-1} . Авторы установили количество молекул воды в составе комплекса и структуру координационного

узла из анализа штарковского расщепления уровней в спектре люминесценции $\text{Eu}(\text{HTRC})_3^*(\text{H}_2\text{O})_2$, что подтверждается кристаллографическими данными. Из значений времени люминесценции – 0,33 мс, была рассчитана квантовая эффективность, которая составила 21,4%, однако экспериментально она не определена. Авторы характеризуют данный лиганд как хороший сенсibilизатор для ионов европия.

При создании ОСИД необходимо, чтобы светоизлучающий слой обладал проводимостью. Одним из подходов при синтезе проводящих координационных соединений является использование лигандов, содержащих группы, обладающие тем или иным типом проводимости. В работе [22] были получены и исследованы 4-(9Н-карбозол-9-ил)бензойная кислота и ее комплексные соединения с лантаноидами. Выбор заместителя в бензольном кольце связан с тем, что полимеры на основе карбазола широко используются при изготовлении органических полупроводников с дырочной проводимостью. Согласно термогравиметрическим исследованиям, комплексы термостабильны до 400°C, а основное количество гидратированной воды удаляется уже при 120°C. Безводные комплексы получали при выдерживании гидратированных в течение 3 часов при температуре 130°C. Значение триплетного уровня было получено не из спектра фосфоресценции гадолиниевого комплекса, а из спектров люминесценции лиганда и его натриевой соли: 23641 и 24630 cm^{-1} , соответственно.

Примером лигандов, обладающих дырочной проводимостью являются производные 8-оксихинолина. В работе [23] были получены и исследованы комплексные соединения европия(III) с 8-оксихинолинуксусной кислотой. Однако интенсивность люминесценции этих комплексов оказалась очень низкой, что скорее всего, связано с дезактивацией возбужденных состояний лиганда.

Среди отечественных ученых наибольшее количество работ по люминесцирующим координационным соединениям лантаноидов, в том числе

и карбоксилатам, у Золина с соавторами. В этих работах наибольшее внимание уделено структурному анализу комплексов на основании спектров люминесценции. В работе [24] синтезированы и исследованы координационные соединения европия(III) со всеми шестью изомерами пиридиндикарбоной кислоты: 2,4-H₂DPA; 2,5-H₂DPA; 2,6-H₂DPA; 3,4-H₂DPA; 3,5-H₂DPA; 2,3-H₂DPA. Помимо координационных соединений состава Ln₂(DPA)₃ *nH₂O были получены соединения состава HLn(DPA)₂*nH₂O и Na₃Ln(DPA)₃*nH₂O. В результате исследований методами люминесцентной спектроскопии установлено, что все комплексы интенсивно люминесцируют; у лигандов имеющих малое расстояние между карбоксильными группами (2,6-H₂DPA; 3,4-H₂DPA; 2,3-H₂DPA) имеется малое число неэквивалентных центров люминесценции и достаточно высокая симметрия координационного узла за счет внутримолекулярной координации (хелатирования). К сожалению, в данной работе, как и в ряде других работ этих авторов [24, 25, 26] до 2008 г., отсутствуют данные о квантовой эффективности комплексов, поэтому неизвестно какие из исследуемых комплексов являются наиболее перспективными в качестве люминофоров.

Очевидно, что наибольшую ценность представляют работы, в которых авторы дают сравнительную характеристику исследуемым карбоксилатам лантаноидов в виде квантового выхода люминесценции или интенсивности по отношению к другому известному соединению (стандарту). В работе [8] Латва с сотрудниками провели исследования люминесцентных свойств большого количества комплексов европия, тербия и гадолиния с карбоксилатными лигандами в растворе. На рисунке 2 представлены лиганды, с которыми проводились исследования, а в таблице 1 представлена квантовая эффективность соединений и значения энергии триплетных уровней лигандов.

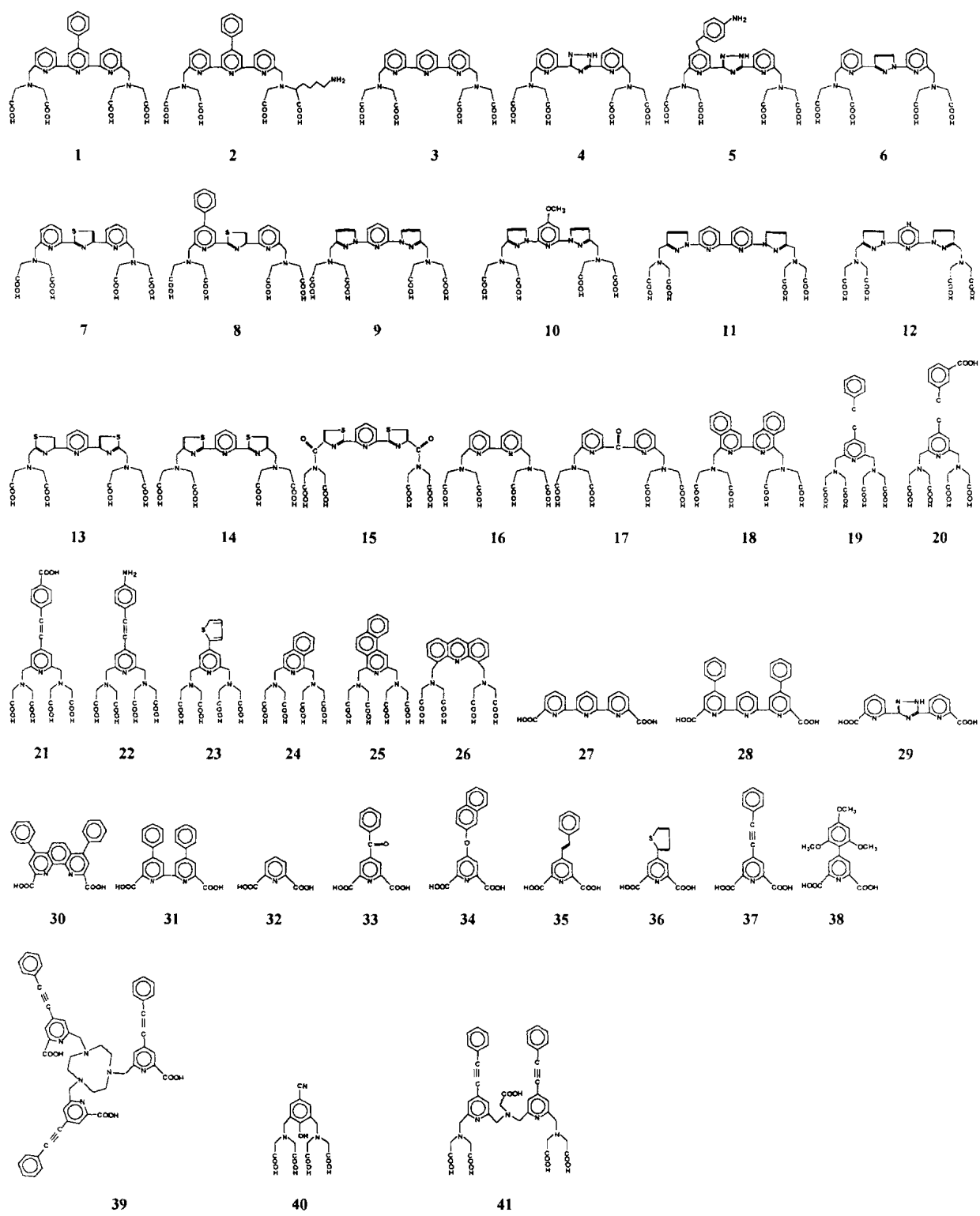


Рисунок 2 - Структура используемых в работе [8] лигандов

Таблица 1 – Значения триплетных уровней лигандов и квантовая эффективность комплексных соединений европия(III) и тербия(III) [8].

Лиганд	Комплексы Eu(III)		Комплексы Tb(III)		Триплетный уровень, см ⁻¹
	$\lambda_{\text{возб.}}$, нм	Кв. эффект.	$\lambda_{\text{возб.}}$, нм	Кв. эффект.	
1	2	3	4	5	6
1	335	0.160	337	0.100	22250
2	335	0.077	335	0.052	22300
3	333	0.176	333	0.290	22400
4	280	0.006	310	0.120	23700
5	280	0,002	300	0.050	23700
6	330	0.170	330	0.420	23200
7	330	0.150	290	0.001	20100
8	335	0.100	260	0.002	20400
9	320	0.030	320	0.580	25150
10	300	0.023	300	0.510	25750
11	330	0.120	330	0.029	21600
12	335	0.130	335	0.430	23250
13	31S	0.065	315	0.001	21550
14	340	0.110	340	-	18650
15	335	0.004	335	-	20900
16	310	0.050	310	0.140	22400
17	272	0.005	272	0.034	25300
18	330	0.009	330	-	18750
19	292	0.067	310	0.054	21600
20	290	0.049	300	0.035	21650
21	300	0.037	300	0.002	21050
22	280	0.002	280	0.006	21950
23	315	0.027	270	0.001	20200
24	325	0.0271	325	0.001	20650
25	355	0.043	355	0.003	21350
26	315	-	315	-	-
27	327	0.110	327	0.090	22850
28	335	0.079	335	0.013	22600
29	300	0.001	300	0.050	24050
30	290	0.075	290	0.002	19700
31	290	0.055	290	0.001	23050
32	271	0.120	275	0.210	27050
33	280	0.040	280	0.003	22620
34	280	0.065	270	0.001	21050
35	330	-	330	-	-
36	322	0.250	322	-	19800
37	315	0.384	315	0.019	21830
38	320	0.045	320	0.480	23530
39	315	0.220	315	0.013	21640
40	325	-	272	0.215	25510
41	300	0.203	300	0.044	21740

Однако в любом случае для эффективной люминесценции комплексов лантаноидов необходимо, чтобы триплетный уровень лиганда был выше излучающего уровня иона лантаноида. К сожалению, все исследования в данной работе проводились в растворе, а интенсивность и характер люминесценции в растворе всегда отличается от таковой для твердых координационных соединений.

В работах [27, 28, 29] авторы синтезировали в твердом виде большое количество карбоксилатов европия и тербия. На рисунке 3 представлены формулы используемых в [27, 28, 29] лигандов, а в таблице 2 – относительная интенсивность люминесценции (относительно бензоатов соответствующих ионов лантаноидов, чья интегральная интенсивность принята за 10) синтезированных комплексов.

На примере комплексов европия(III) и тербия(III) с нафтойными и 9-антраценкарбоновой кислотами видно, что увеличение конденсированных ароматических циклов лигандов не приводит к увеличению квантовой эффективности комплексов. Это связано с уменьшением значения энергии триплетного уровня ниже значения резонансных уровней ионов лантаноидов. Видно, что эффективно люминесцируют соединения европия и тербия с производными салициловой, антраниловой, бензойной и фуранкарбоновой кислот. В работе [27] авторы установили, что при увеличении числа метильных мостиков между ароматической системой лиганда и координированной с ионом лантаноида карбоксильной группой интенсивность люминесценции многократно снижается. Это связано с увеличением расстояния между молекулярными орбиталями лиганда и орбиталями иона лантаноида и снижением их взаимодействия.

В смешанно-лигандных комплексах эффект блокирования отсутствует, введение в молекулы комплексных соединений нейтральных и органических лигандов - 2,2'-дипиридила и о-фенантролина способных к координации, за редким исключением, приводит к увеличению интенсивности люминесценции.

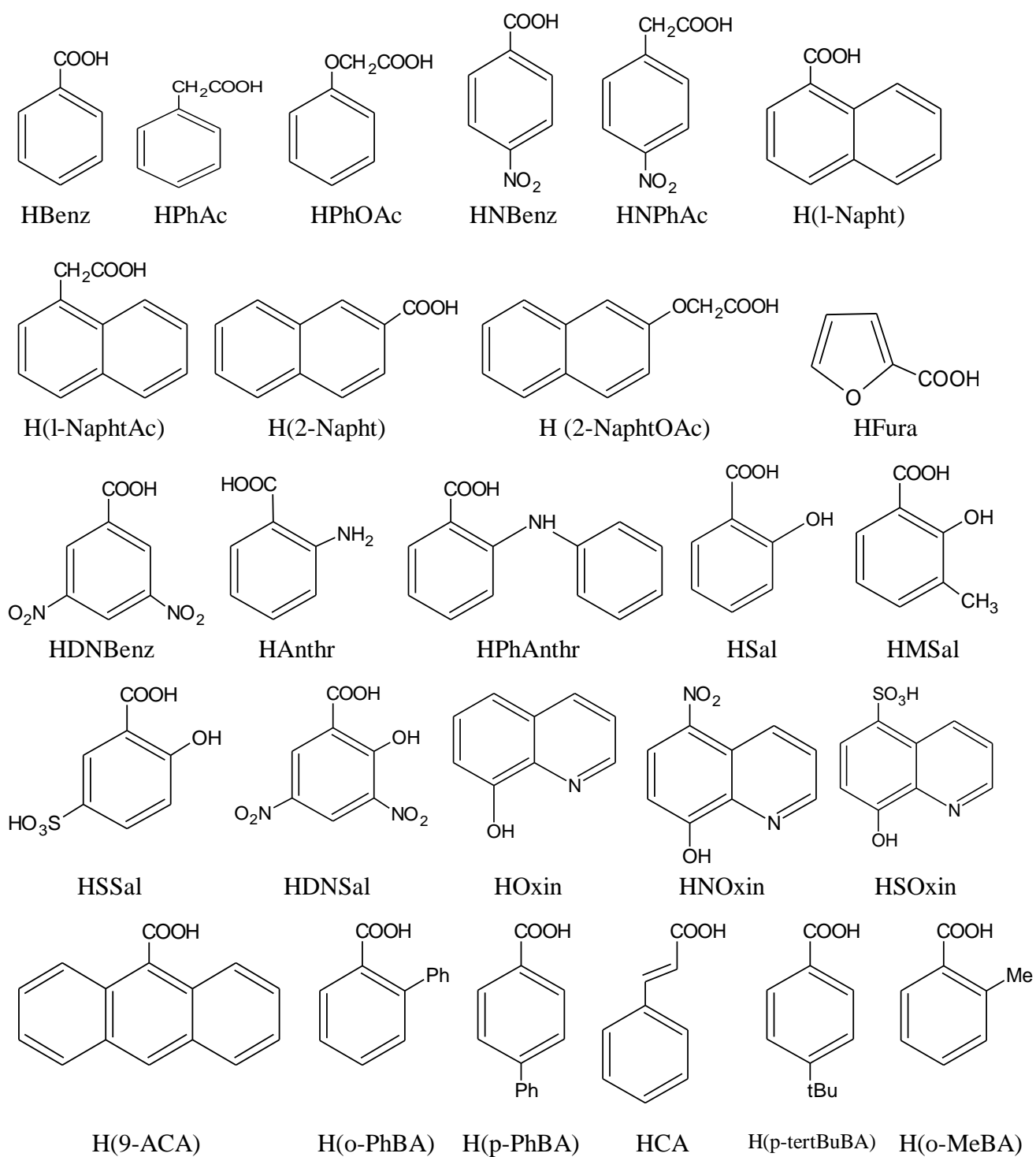


Рисунок 3 - Структура используемых в работах [27, 28, 29] лигандов

Таблица 2 – Относительная интенсивность комплексных соединений европия(III) и тербия по данным работ [27, 28, 29].

Лиганд	Триплетный уровень, см ⁻¹	Соединение	Относительная интенсивность	Ссылка
1	2	3	4	5
HBenz	25641 [29]	Eu(Benz) ₃ ·2H ₂ O	10 (77 К), 14 (300 К)	[27]
		Eu(Benz) ₃ ·2,5H ₂ O	10	[28]
		Eu(Benz) ₃ ·H ₂ O	10	[29]
		Tb(Benz) ₃ ·2.5H ₂ O	10	[28]
		Tb(Benz) ₃ ·4H ₂ O	10	[29]
		Eu(Benz) ₃ ·Phen	280 (77 К), 410 (300 К)	[27]
		Eu(Benz) ₃ ·Phen	300-200	[28]
		Tb(Benz) ₃ ·Phen	74-43	[28]
		Eu(Benz) ₃ ·Bpy	150-20	[28]
		Tb(Benz) ₃ ·Bpy	40	[28]
HPhAc	-	Eu(PhAc) ₃ ·H ₂ O	9 (77 К), 10 (300 К)	[27]
		Eu(PhAc) ₃ ·Phen	130 (77 К), 210 (300 К)	[27]
HPhOAc	-	Eu(PhOAc) ₃ ·2H ₂ O	2 (77 К), 3 (300 К)	[27]
		Eu(PhOAc) ₃ ·Phen	110 (77 К), 215 (300 К)	[27]
HNBenz	-	Eu(NBenz) ₃ ·3H ₂ O	2 (77 К), 0.5 (300 К)	[27]
		Eu(NBenz) ₃ ·3H ₂ O	2-0.35	[28]
		Eu(NBenz) ₃ ·Phen	45 (77 К), 30 (300 К)	[27]
		Eu(NBenz) ₃ ·Phen	50-5	[28]
		Eu(NBenz) ₃ ·Bpy	50-5	[28]
		Tb(NBenz) ₃ ·3H ₂ O	0.14-0	[28]
		Tb(NBenz) ₃ ·Phen	3-0.3	[28]
		Tb(NBenz) ₃ ·Bpy	3-0.3	[28]

* Значения триплетного уровня для фенантролина (Phen) 22100 см⁻¹

Продолжение таблицы 2

HNPhAc	-	Eu(NPhAc) ₃ ·2H ₂ O	0.5 (77 K), 0.2 (300 K)	[27]
		Eu(NPhAc) ₃ ·Phen	50 (77 K), 1.5 (300 K)	[27]
H(1-Napht)	19050 [27] 19084 [29]	Eu(1-Napht) ₃	32 (77 K), 3 (300 K)	[27]
		Eu(1-Napht) ₃ ·Phen	130 (77 K), 125 (300 K)	[27]
		Eu(1-Napht) ₃ ·H ₂ O	0.7	[29]
		Tb(1-Napht) ₃ ·H ₂ O	-	[29]
H(1-NaphtAc)	-	Eu(1-NaphtAc) ₃ ·2.5H ₂ O	25 (77 K), 18 (300 K)	[27]
		Eu(1-NaphtAc) ₃ ·Phen	45 (77 K), 46 (300 K)	[27]
H(2-Napht)	19230 [27] 19231 [29]	Eu(2-Napht) ₃ ·3H ₂ O	33 (77 K), 43 (300 K)	[27]
		Eu(2-Napht) ₃ Phen	85 (77 K), 140 (300 K)	[27]
		Eu(2-Napht) ₃ 2H ₂ O	6	[29]
		Tb(2-Napht) ₃ 2H ₂ O	-	[29]
H(2-NaphtOAc)	-	Eu(2-NaphtOAc) ₃ 4H ₂ O	1 (77 K), 0.5 (300 K)	[27]
		Eu(2-NaphtOAc) ₃ Phen	160 (77 K), 68 (300 K)	[27]
HFura	-	Eu(Fura) ₃ ·3H ₂ O	60	[28]
		Eu(Fura) ₃ ·Phen	300-200	[28]
		Eu(Fura) ₃ ·Bpy	150-50	[28]
		Tb(Fura) ₃ ·3H ₂ O	10	[28]
		Tb(Fura) ₃ ·Phen	74-43	[28]

Продолжение таблицы 2

HDNBenz	-	$\text{Eu}(\text{DNBenz})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2-0.35	[28]
		$\text{Eu}(\text{DNBenz})_3 \cdot \text{Phen}$	50-5	[28]
		$\text{Eu}(\text{DNBenz})_3 \cdot \text{Bpy}$	50-5	[28]
		$\text{Tb}(\text{DNBenz})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0.5-0	[28]
		$\text{Tb}(\text{DNBenz})_3 \cdot \text{Phen}$	2.9-0.3	[28]
		$\text{Tb}(\text{DNBenz})_3 \cdot \text{Bpy}$	2.9-0.3	[28]
HAnthr	25200- 23800 [28]	$\text{Eu}(\text{Anthr})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0-3	[28]
		$\text{Eu}(\text{Anthr})_3 \cdot \text{Phen}$	5-15	[28]
		$\text{Eu}(\text{Anthr})_3 \cdot \text{Bpy}$	5-15	[28]
		$\text{Tb}(\text{Anthr})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	28-43	[28]
		$\text{Tb}(\text{Anthr})_3 \cdot \text{Phen}$	48-57	[28]
		$\text{Tb}(\text{Anthr})_3 \cdot \text{Bpy}$	48-57	[28]
HPhAnthr	25200- 23800 [28]	$\text{Eu}(\text{PhAnthr})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	0-3	[28]
		$\text{Eu}(\text{PhAnthr})_3 \cdot \text{Phen}$	5-15	[28]
		$\text{Eu}(\text{PhAnthr})_3 \cdot \text{Bpy}$	5-15	[28]
		$\text{Tb}(\text{PhAnthr})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	14	[28]
		$\text{Tb}(\text{PhAnthr})_3 \cdot \text{Phen}$	48-57	[28]
		$\text{Tb}(\text{PhAnthr})_3 \cdot \text{Bpy}$	48-57	[28]
HSal	23800 [29]	$\text{Eu}(\text{Sal})_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	0-3	[28]
		$\text{Eu}(\text{Sal})_3 \cdot \text{Phen}_{1.5}$	70-35	[28]
		$\text{Tb}(\text{Sal})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	28-43	[28]
HMSal	-	$\text{Eu}(\text{MSal})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0-3	[28]
		$\text{Eu}(\text{MSal})_3 \cdot \text{Phen}_{1.5}$	70-35	[28]
		$\text{Tb}(\text{MSal})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	28-43	[28]
		$\text{Tb}(\text{MSal})_3 \cdot \text{Phen}_{1.5}$	71-114	[28]
HSSal	24300 [29]	$\text{Eu}_2(\text{SSal})_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	0-3	[28]
		$\text{Eu}_2(\text{SSal})_3 \cdot \text{Phen}$	70-35	[28]
		$\text{Tb}(\text{SSal})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	86	[28]
		$\text{Tb}_2(\text{SSal})_3 \cdot \text{Phen}$	71-114	[28]

Продолжение таблицы 2

HDNSal	18800 [28]	$\text{Na}_3\text{Eu}(\text{DNSal})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	500	[28]
		$\text{Na}_3\text{Tb}(\text{DNSal})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0	[28]
HOxin	-	$\text{Eu}(\text{Oxin})_3$	0.5	[28]
		$\text{Tb}(\text{Oxin})_3$	0	[28]
HNOxin	-	$\text{Eu}(\text{NOxin})_3$	7	[28]
		$\text{Tb}(\text{NOxin})_3$	0	[28]
HSOxin	-	$\text{Eu}_2(\text{Oxin})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	55	[28]
		$\text{Tb}_2(\text{Oxin})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	0	[28]
H(9-ACA)	-	$\text{Eu}(9\text{-ACA})_3$	-	[29]
		$\text{Tb}(9\text{-ACA})_3$	-	[29]
H(o-PhBA)	23095 [29]	$\text{Eu}(\text{o-PhBA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3	[29]
		$\text{Tb}(\text{o-PhBA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2	[29]
H(p-PhBA)	20492 [29]	$\text{Eu}(\text{p-PhBA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5	[29]
		$\text{Tb}(\text{p-PhBA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.8	[29]
HCA	20408 [29]	$\text{Eu}(\text{CA})_3$	40	[29]
		$\text{Tb}(\text{CA})_3$	-	[29]
H(p-tertBuBA)	24875 [29]	$\text{Eu}(\text{p-tertBuBA})_3$	20	[29]
		$\text{Tb}(\text{p-tertBuBA})_3$	14	[29]
H(o-MeBA)	27397 [29]	$\text{Eu}(\text{o-MeBA})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	6	[29]
		$\text{Tb}(\text{o-MeBA})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	17	[29]
H(m-MeBA)	25316 [29]	$\text{Eu}(\text{m-MeBA})_3$	15	[29]
		$\text{Tb}(\text{m-MeBA})_3$	21	[29]
H(p-MeBA)	24630 [29]	$\text{Eu}(\text{p-MeBA})_3$	4	[29]
		$\text{Tb}(\text{p-MeBA})_3$	15	[29]
H ₂ Phth	23810 [29]	$\text{Eu}(\text{Phth})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	11	[29]
		$\text{Tb}(\text{Phth})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	12	[29]
H ₂ IsoPhth	23923 [29]	$\text{Eu}(\text{IsoPhth})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	9	[29]
		$\text{Tb}(\text{IsoPhth})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10	[29]
H ₂ TerePhth	23256 [29]	$\text{Eu}(\text{TerePhth})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	9	[29]

Это можно объяснить триплет-триплетным межмолекулярным переносом энергии с основного лиганда на молекулу ароматического диимина и передачей энергии иону лантаноида через гетероатомы азота, а не через карбоксильную группу. Поэтому для синтеза интенсивно люминесцирующих карбоксилатов лантаноидов необходимо использовать именно ароматические карбоновые кислоты, либо кислоты имеющие другие функциональные группы способные к координации с ионами лантаноидов в составе своей ароматической системы.

Наибольшей интенсивностью люминесценции среди исследованных карбоксилатов европия, согласно работе [29], обладает $\text{Eu}(\text{CA})_3$, среди соединений тербия - $\text{Tb}(\text{m-MeBA})_3$. Согласно работам [27, 28] наибольшей интенсивностью обладает 3,5-трис-динитросалицилат европия(III), $\text{Tb}(\text{MSal})_3 \cdot \text{Phen}_{1.5}$ и $\text{Tb}_2(\text{SSal})_3 \cdot \text{Phen}$.

В двух других работах [30, 31] динитросалицилаты лантаноидов были изучены более подробно. Были синтезированы комплексы состава $\text{M}_3\text{Ln}(\text{3,5-NO}_2\text{-Sal})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$; $\text{M}=\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+$), при их изучении было установлено, что наибольшая интенсивность люминесценции наблюдается у $\text{M}_3\text{Ln}(\text{3,5-NO}_2\text{-Sal})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $\text{M}=\text{Li}^+, \text{Na}^+$ и выше в 10 раз, по отношению к двух водному трис-бензоату европия(III), что сопоставимо с квантовым выходом люминесценции одного из наиболее интенсивно люминесцирующего β -дикетоната европия - фенантролинтрис-бензоилметаната европия(III). При увеличении массы щелочного металла интенсивность люминесценции падает в 10 раз у комплекса с ионами цезия. У комплексов тербия люминесценции не наблюдается, т.к. значение триплетного уровня лиганда (19400см^{-1}) ниже $^5\text{D}_4$ - уровня тербия (20500см^{-1}).

1.3 Метод центрифужного полива («SpinCoating») получения пленок

Как известно, большинство исследователей и специалистов в области нанесения покрытий выделяют четыре основных этапа данного процесса. Главными являются этап четвертый (контроль испарения) и этап третий (контроль потока). Огромное действие на итоговую толщину покрытия оказывают именно эти три этапа.



Рисунок 4 – Нанесение покрывающей жидкости на твердую подложку

Нанесение покрывающей жидкости на подложку проходит на первом этапе.

Нанесение может быть сделано с помощью метода струйной печати, которое распыляет раствор на покрытие. Вообще, объем покрывающей жидкости превосходит количество, которое требуется для формирования нужной толщины покрытия. Следует упомянуть, что перед процессом нанесения можно было бы пропустить раствор через фильтр (микронный), для удаления мелкодисперсных частицы, способные испортить конечное покрытие. Так же необходимо следить за тем, как покрывающая жидкость была нанесена на всю поверхность пластины или подложки, иначе это может привести к неполному охвату.

Постепенное добавление скорости вращения подложки до нужного значения выполняется на втором этапе.



Рисунок 5 – Увеличение скорости вращения подложки

Этот этап несет, в основном, удаление жидкости с поверхности подложки при помощи вращательного движения. При просмотре данного процесса на малое время могут возникнуть спиральные вихри на поверхности подложки. Это связано с инерцией в верхней части слоя жидкости при том условии, что подложка вращается с большей скоростью. В конце слой жидкости становится достаточно тонким и однородным по толщине во всем своем объеме. В конечном счете, достигается необходимая скорость вращения и вращательное ускорение балансируется вязким сопротивлением сдвигу, при которой жидкость нанесена тонким слоем (меньше микрометра).

На предпоследнем этапе подложка вращается с постоянной скоростью и вследствие силы внутреннего трения слой жидкости утончается.

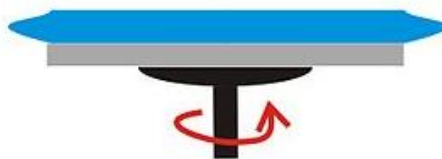


Рисунок 6 – Вращение подложки с постоянной скоростью

Этот этап объясняется, прежде всего, истончением слоя жидкости. Утончение слоя жидкости будет, как правило, однородно, но в ряде случаев с растворами, содержащими летучие растворители, в большей части можно наблюдать интерференцию по мере их удаления центрифугированием. Часто

наблюдаются краевые эффекты, которые связаны с тем, что жидкость равномерно текла наружу, а на краю идет образование капель, которые в дальнейшем отрываются от жидкости. Тем самым, в зависимости от поверхностного натяжения, вязкости, скорости вращения и т.д., могут образовываться малые шарикообразные покрытия разной толщины на концах пластины. Математическое моделирование потока позволяет сделать вывод о том, что жидкость характеризуется ньютоновской вязкостью (т.е. линейной) и если сначала жидкость равномерно распределена по поверхности пластины, то профиль толщины слоя жидкости в любое указанное время также будет равномерным. В идеальных условиях это приводит к единообразию покрытия.

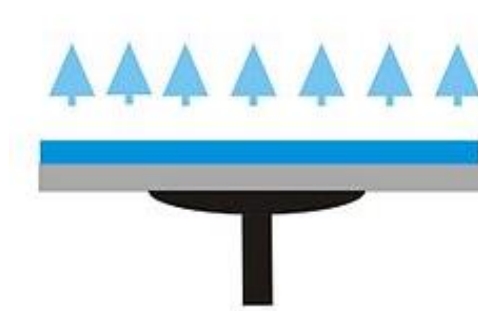


Рисунок 7 – Выпаривание растворителя

На последнем этапе подложка вращается с постоянной скоростью и происходит выпаривание растворителя.

Толщина слоя жидкости доходит до такого состояния, когда начинают оказывать влияние эффекты вязкости. Тут основной процесс – это выпаривание летучих растворителей. На деле происходит эффективное замораживание покрытия на месте ввиду того, что повышается его вязкость с последующим превращением в «гель» [37].

1.4 Метод Ленгмюра–Блоджетт получения пленок

Технология Ленгмюра–Блоджетт – метод образования на поверхности водной субфазы на границе раздела мономолекулярных слоев дифильных соединений (пленок Ленгмюра) и их последующего переноса на твердые подложки, в конечном итоге получая пленки Ленгмюра–Блоджетт (ПЛБ).

История подобных структур началась еще с работ Франклина, который количественно оценивал площадь растекающейся по поверхности озера масляной пленки. Метод Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) получил большое развитие в работах Ханса Куна в 1960–ых, годах, использовавшего его для управления положением и ориентацией молекул [32], что дало возможность произвести сложные ансамбли, называемые сейчас супрамолекулярными структурами.

Этот метод послойного нанесения на подложки без дефектов (стеклянные, металлические, полимерные и др.) востребованного числа однородных и упорядоченных кристаллических мономолекулярных пленок является, по–видимому, единственным, с помощью которого можно наносить разнообразные органические вещества наподобие сплошных ориентированных пленок. Толщина пленки (от единиц нанометров до нескольких микрометров) может контролироваться с точностью порядка два с половиной нм [33].

Для получения пленок Ленгмюра необходимо, чтобы исследуемое вещество образовывало стабильный монослой на водной поверхности. Молекулы соединений, которые соответствуют этому условию, как правило, имеют гидрофильную полярную «голову» и углеводородный «хвост», а также длинный липофильный (т.е. гидрофобный или жирорастворимый). Такие вещества называются амфифильными [34], дифильными или поверхностно–активными (ПАВ) (рис. 8). В некоторых случаях они выступают в качестве матрицы при формировании молекулярных слоев неамфифильных веществ, которые не способны образовать монослой.

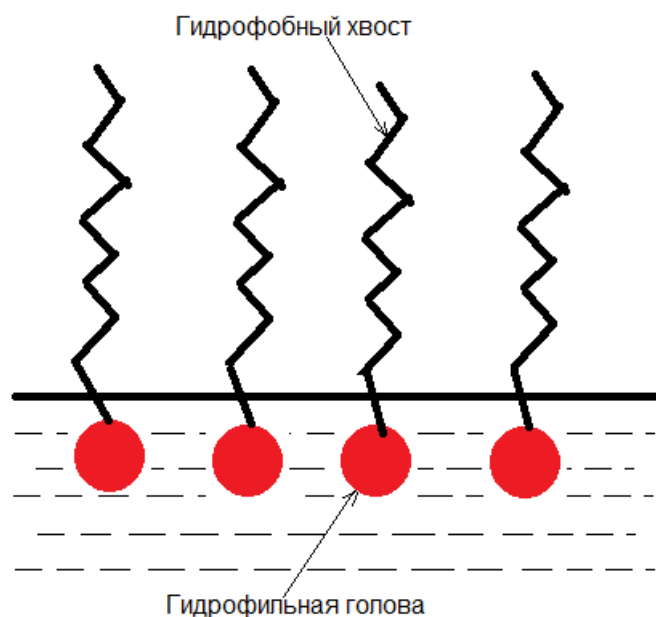


Рисунок 8 – Амфифильные молекулы на поверхности водной субфазы

Легко вносящиеся в локальную структуру воды полярные «головы» дифильных молекул в ней остаются, а углеводородные «хвосты» выталкиваются из неё, вследствие энергетической невыгодности, которая возникает при перестройке водородных связей в водной фазе при вхождении хвоста в нее.

Поэтому по поверхности водной субфазы (А) растекается дифильное вещество (В), при этом количественное условие растекания есть возможность выражения его через коэффициент растекания:

$$S_{A/B} = \gamma_A - (\gamma_B + \gamma_{AB}), \quad (6)$$

где $S_{A/B}$ – коэффициент расплывания жидкости В по жидкости А;

γ_A и γ_B – коэффициенты поверхностного натяжения жидкостей;

γ_{AB} – коэффициент поверхностного натяжения на границе их раздела.

В объеме жидкости находится небольшая часть молекул. Растворимость понижается примерно на порядок величины при удлинении углеводородного «хвоста» на два атома углерода и зависит от длины радикала.

Сравнительно несдавливаемый конденсированный монослой показывает свойства двумерного тела или жидкости, т.е. при снижении поверхностного давления до нуля не демонстрирует закономерность к постоянному растеканию.

Было изучено, что жирные кислоты, мыла жирных кислот с неразветвленной цепью, мыла ненасыщенных кислот и кислот с разветвленной молекулярной цепью, многие фосфолипиды, красители, немногие непредельные соединения, способные в дальнейшем полимеризоваться в мультимолекулярные структуры, образуют устойчивые монослои [35].

Чтобы образовать монослой Ленгмюра, вещество растворяется в органическом растворителе (хлороформ, гексан или их смесь), который не обязан взаимодействовать ни с поверхностно-активными веществами, ни с водной субфазой. После, рассчитанное количество раствора ставится на поверхность субфазы ванны ЛБ, вдоль которой скользят подвижные барьеры(поршень), сжимая содержащийся на ее поверхности монослой дифильного вещества, который образуется после испарения растворителя на поверхности воды. Поведение монослоя отличается путем измерения поверхностного давления π , которое устанавливается весами Вильгельми.

$$\pi = \gamma - \gamma_0, \quad (7)$$

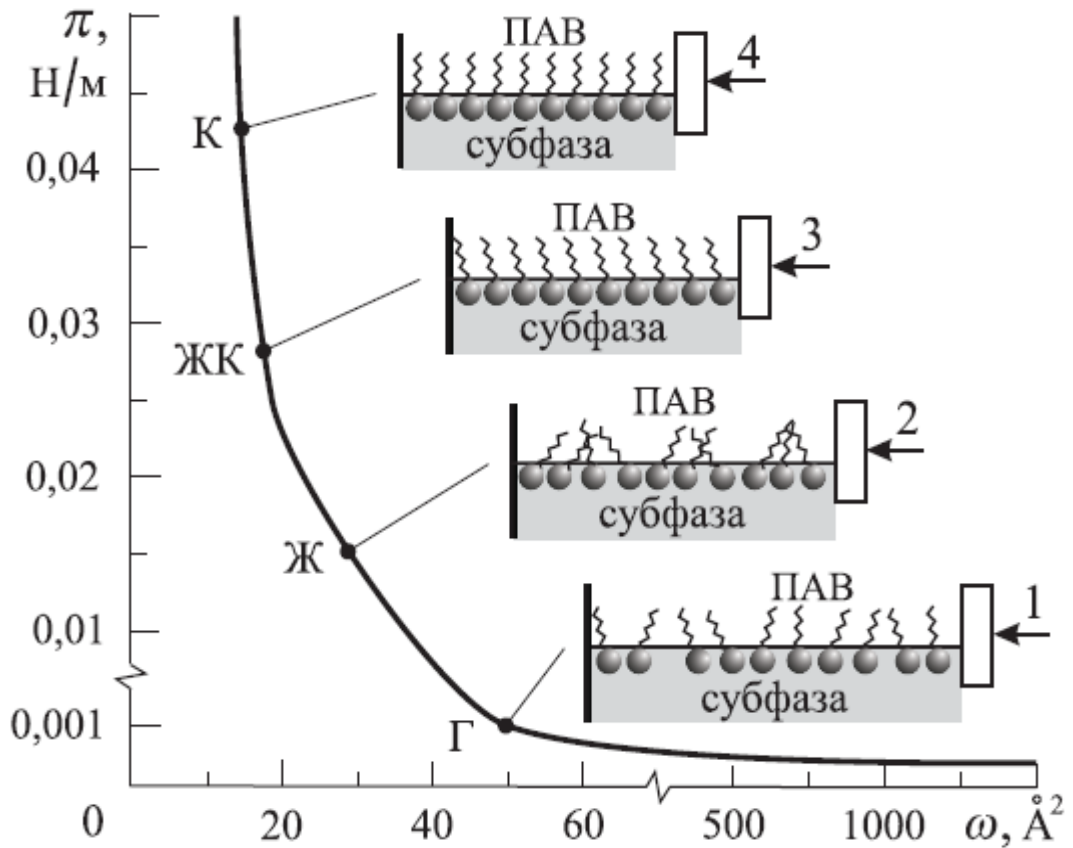
где π – поверхностное давление;

γ – напряженность поверхности монослоя;

γ_0 – напряженность поверхности чистой субфазы.

Зная полное число дифильных молекул и регистрируя значения π (мН/м) от площади на молекулу A ($\text{\AA}^2/\text{мол}$) при сдвигании барьеров, выстаривается $\pi - A$ изотерма, содержащая информацию об уникальных эффектах межмолекулярного взаимодействия в монослое, так и о уникальности поведения сложной амфифильной молекулы (ее

переориентации, конформационных перестройках и т.д.) при изменении поверхностного давления. Двумерный монослой при повышении давления проходит разнообразные состояния, имеющие определенное сходство с трехмерным газом, жидкостью и твердыми объектами, и характеризуются разной энергией взаимодействия между молекулами (рисунок 9).



1 – газовая фаза; 2 – изотропно–жидкая; 3 – жидкокристаллическая;
4 – кристаллическая

Рисунок 9 – Прохождение монослоя через различные фазы

В первом случае (рис. 9(1)) молекулы поверхностно–активных веществ без затруднений разбросаны на поверхности водной субфазы, их действия аналогично идеальной двумерной газовой фазе, состояние которой можно описать уравнением (8), в котором предусматривались для поступательного движения молекул всего две степени свободы:

$$\pi A = kT. \quad (8)$$

Молекулы распространяются независимо друг от друга и создают давление на барьер в виде ударов. При повышении давления и сдвигании поршней вид уравнения (8) нарушается. Но для описания такой молекулярной системы может быть применено подобие уравнения Ван-дер-Ваальса с малыми допущениями [36]:

$$\left(\pi + \frac{a}{A^2}\right)(A - b) = kT, \quad (9)$$

где a – коэффициент, который учитывает поправку к давлению из-за взаимодействия амфифильных молекул друг с другом;

b – коэффициент, приходящейся на молекулу в сплошном монослое, соответствующий минимальной площади.

Важно указать, что экспериментальные $\pi - A$ изотермы в области больших A (газовая фаза) идут заметно ниже предсказываемых уравнениями (8 и 9). Это можно объяснить ассоциацией амфифильных молекул друг с другом и образованием димеров, тримеров и т.д. [37], что приводит к уменьшению числа частиц, которые образуют двумерный газ, и, следовательно, к снижению теоретических значений π .

Во втором случае, при последующем увеличении поверхностного давления, возникает переход из газообразной фазы в изотропно-жидкую фазу. Ориентационная упорядоченность молекул по сути отсутствует, но у них сильное взаимодействие друг с другом (рисунок 9(2)). Углеводородные «хвосты» в большинстве случаев принимают разнообразные конфигурации, но со снижением площади монослоя их гибкость уменьшается. Сжимаемость монослоя δ , которая определяется (10) уравнением в этом случае значительно меньше, чем в газовой фазе:

$$\delta = -\frac{1}{A} \left(\frac{\partial A}{\partial \pi} \right)_T. \quad (10)$$

В третьем случае, возникает переход монослоя в анизотропно–жидкую (жидкокристаллическую фазу) (рисунок 9(3)) при сдвигании барьеров еще ближе к центру ванны. Углеводородные радикалы сохраняя достаточную гибкость, но теперь ориентированы в среднем вдоль нормали к поверхности.

В четвертом случае, происходит переход монослоя в двумерную кристаллическую фазу (рисунок 9(4)) при еще одном сжатии. Структуры углеводородных «хвостов» остаются фиксированными, «хвосты» теряют гибкость.

Последующее сжатие монослоя сопровождается быстрым увеличением давления из-за низкой сжимаемости твердой фазы. Монослой, в какой момент, не выдерживая нагрузки, ломается, происходит коллапс монослоя. В большинстве примеров монослой, при определенном заданном давлении рушится и лезет сам на себя, образуя устойчивую многослойную структуру. Такое поведение особенно типично для молекул, склонных к образованию трехмерных жидкокристаллических фаз. Значение наименьшего поперечного сечения молекулы можно определить экстраполяцией крутым перегибом в части кривой от точки коллапса монослоя к нулевому давлению.

1.4.1 Мономолекулярные слои Ленгмюра-Блоджетт люминесцирующих комплексных соединений лантаноидов

Первым этапом работы был сбор и анализ литературных данных по молекулярным слоям Ленгмюра-Блоджетт люминесцирующих комплексных соединений лантаноидов.

Выполнив поиск литературных данных и обобщив полученную информацию, можно выделить четыре способа получения люминесцирующих пленок Ленгмюра-Блоджетт комплексов лантаноидов:

1. Использование готового комплекса лантаноида с дифильным лигандом: $\text{Ln}^{3+}\text{L}^{n-}_m$ [38], где Ln^{3+} – ион лантаноида, L^{n-}_m – дифильный лиганд.

2. In situ комплексообразование на границе воздух-жидкость между ионами лантаноида в водной субфазе и пленкой ЛБ: $\text{Ln}^{3+}_{(\text{aq})} + m\text{L}^{n-} \rightarrow \text{Ln}^{3+}\text{L}^{n-}_m$ [39-41], где Ln^{3+} – ион лантаноида, L^{n-}_m – дифильный лиганд.

3. Использование дополнительного длинноцепочечного лиганда в комплексе: LnL_1L_2 [42, 43], где Ln^{3+} – ион лантаноида, L_1 – лиганд, сенсibiliзирующий люминесценцию иона лантаноида, L_2 – дополнительный длинноцепочечный лиганд.

4. Получение пленок ЛБ смешанного типа : $\text{Ln}^{3+}\text{L}^{n-}_m / \text{SA}$ или AA [44, 45], где Ln^{3+} – ион лантаноида, L^{n-}_m – дифильный лиганд, SA – стеариновая кислота, AA – арахидоновая кислота).

В первом, самом простом случае, используют готовый комплекс лантаноида, лиганд которого выполняет двойную функцию: образование пленки ЛБ и сенсibiliзация люминесценции иона лантаноида. Как показано на рисунке 10, рассчитанное количество ПАВ помещается на поверхность субфазы, и когда растворитель испаряется, на поверхности воды формируется монослой ПАВ, который впоследствии сжимается подвижными барьерами, скользящими вдоль поверхности субфазы. После, образованная ПЛ, переносится с поверхности водной субфазы на твердую подложку.

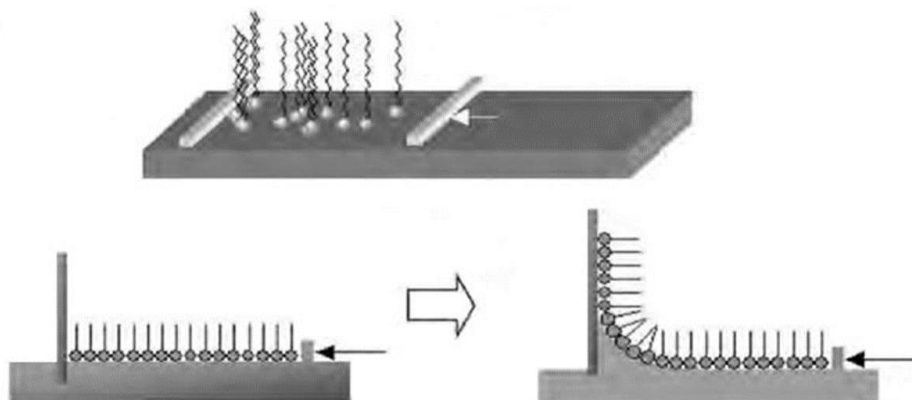


Рисунок 10 – Получение ПЛБ, с использованием готового комплекса лантаноида с дифильным лигандом

Как показано на рисунке 11, во втором случае, при формировании ПЛ используют соли лантаноидов, которые растворяют в водной субфазе, затем помещают рассчитанное количество ПАВ на поверхность субфазы и сжимают его подвижными барьерами. При этом происходит *in situ* комплексообразование на границе воздух-жидкость между ионами лантаноида в водной субфазе и пленкой Ленгмюра лиганда, который выполняет двойную функцию: образование пленки и сенсбилизация люминесценции иона лантаноида.

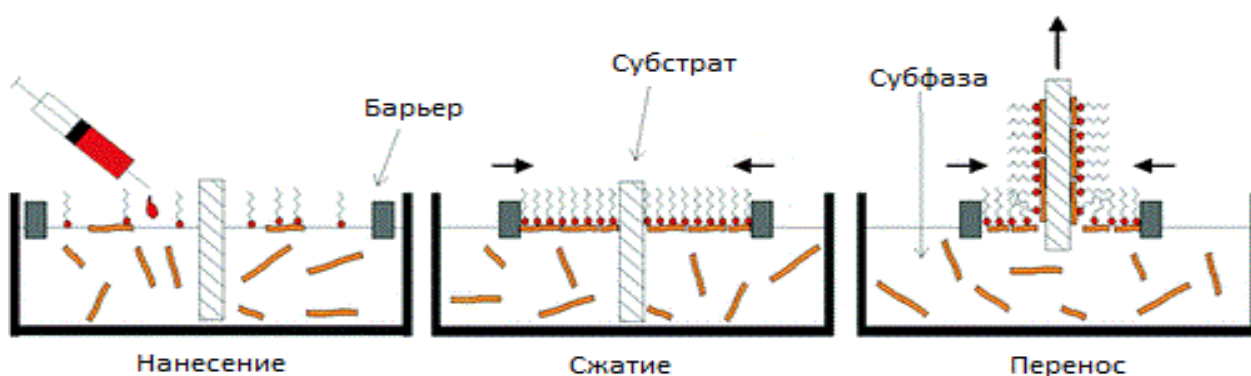


Рисунок 11 – Получение ПЛБ, в присутствии ионов лантаноида в субфазе

В третьем случае, для получения ПЛБ, используют комплекс лантаноида с двумя лигандами, первый длинноцепочный лиганд выполняет пленкообразующую функцию, а второй лиганд ведет себя как донор энергии для сенсбилизации люминесценции иона лантаноида.

Последним способом, является получение смешанных пленок, представляющих собой смесь классических пленкообразующих веществ, например стеариновой кислоты $C_{17}H_{35}COOH$ (SA) или арахидиновой кислоты $C_{19}H_{39}COOH$ (AA), и функционального комплекса лантаноида, лиганд которого выполняет двойную функцию: образование пленки ЛБ и сенсбилизация люминесценции иона лантаноида.

Для примера, на рисунке 12 показан лиганд, который использовался при получении смешанных ПЛБ, содержащих ионы европия(III) [44], в смеси со стеариновой кислотой для обеспечения более стабильной ПЛ для более легкого и полного переноса на подложку, а также для обеспечения более высокого поверхностного давления, так как при получении ПЛ чистого лиганда поверхностного давления не хватало для получения пленки. Авторами было также определено, что комплекс имеет высоко упорядоченное распределение в пленке и взаимодействует со стеариновой кислотой. Спектры возбуждения подтвердили механизм передачи энергии лиганд-европий, а спектры фотолюминесценции показали, что интенсивность люминесценции усиливается с увеличением числа слоев ЛБ.

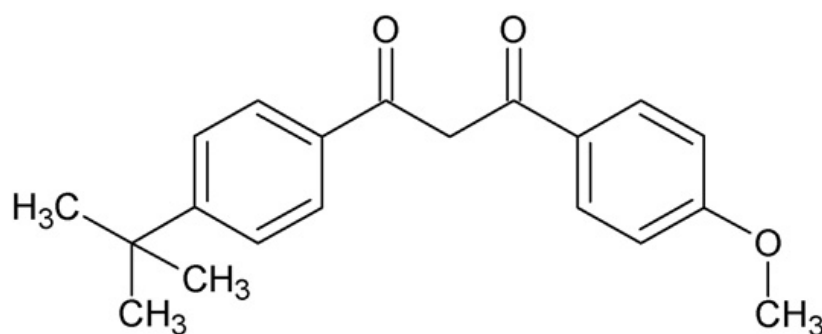


Рисунок 12 – Структура молекулы лиганда bmdm (1-(4-метоксифенил)-3-(4-третбутилфенил)пропан-1,3-дион) [20]

Пример люминесцирующего комплекса лантаноида, который использовался для получения ПЛБ третьим способом – с использованием дополнительного длинноцепочечного лиганда в комплексе, показан на рисунке 13 [42]. Этот комплекс (E)-N-гексадецил-4-(2-(4-диэтиламинофенил)этинил)-пиридиниябис[1,6-бис(1'-фенил-3'-метил-5'-пиразолон-4')-гексадион(1,5)] неодима был получен как нелинейный оптический хромофор второго порядка. Катион неодима(III) окружен четырьмя отрицательно заряженными лигандами пиразолоната. Образованный одновалентный анион связан с молекулярным катионом на основе

хемицианина. Молекула хемицианина имеет длинный гидрофобный хвост ($C_{16}H_{33}$) и выполняет пленкообразующую функцию. Коэффициент переноса составил 0,3.

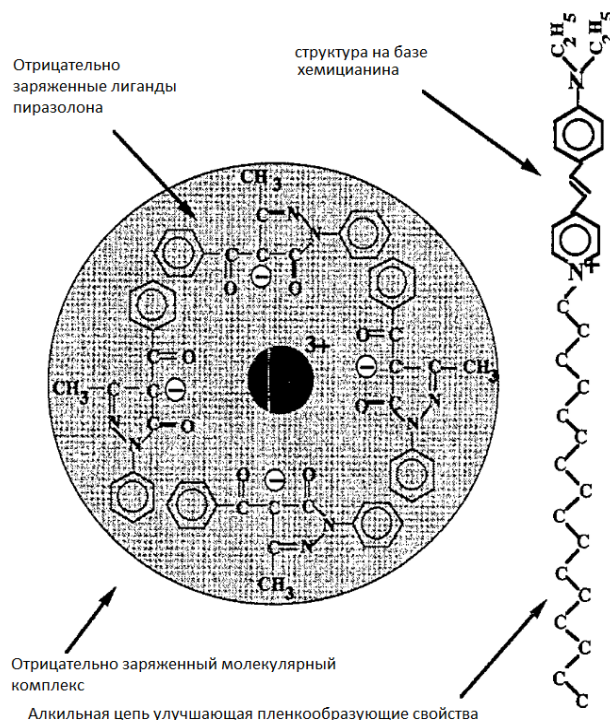


Рисунок 13 – Химическая структура молекулярного комплекса, содержащего неодим Nd [42]

Структура полученных пленок была не определена. Толщина монослоя, найденная методом рентгеновской рефлектометрии, - 32 Å. Полярность комплекса сильно влияет на передачу энергии, предполагается для улучшения люминесцентных характеристик исключить его дипольный и ионный характер.

В литературе было найдено описание получения ПЛБ с использованием субфазы, содержащей редкоземельные ионы (Eu^{3+} , Dy^{3+}) [39]. Было исследовано влияние ионов на монослой п-додеканоилоксибензоата (12-ОВА) и п-миристоилоксибензоата (14-ОВА). Структура лигандов представлена на рисунке 14. Коэффициент переноса пленок примерно единица.

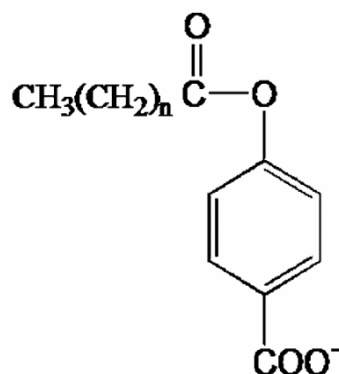


Рисунок 14 – Химическая структура длинноцепочечного лиганда
($n = 10$ и 12) [39]

ИК-спектры подтвердили образование комплексов. Изучение полученных пленок на АСМ показало, что пленки были однородными и без трещин, состоящими из плотно упакованных зерен со средним размером 241 нм. ПЛБ обладают сильной люминесценцией, сигнал может быть обнаружен из одного слоя.

В литературе также описано получение люминесцирующих ПЛБ с использованием готового комплекса лантаноида с дифильным лигандом, в качестве которого использовали длинноцепочечный монодокозилфталат [38]. Структура комплекса представлена на рисунке 15.

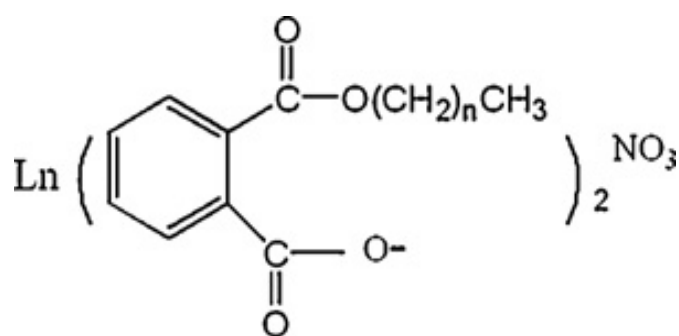


Рисунок 15 – Химическая формула комплекса лантаноида с
длинноцепочечным монодокозил фталатом (22-Phth)
($n = 21$, Ln = Eu, Tb, Dy) [38]

Коэффициенты переноса пленок около единицы. Методом малоугловой рентгеновской дифракции было установлено, что пленки имеют высокоупорядоченную структуру. Среднее расстояние между слоями (10,26 Å) было получено в соответствии с уравнением Брэгга. Эта величина меньше рассчитанной на основе молекулярного моделирования вероятно из-за того, что длинные алкильные цепи имеют угол наклона от вертикального положения. Интенсивность поглощения УФ увеличивается линейно с увеличением числа слоев ЛБ, что указывает на то, что пленки являются однородно нанесенными. Результаты экспериментов показывают, что данный лиганд подходит для возбужденных состояний T_b, D_u, но не эффективно сенсублизирует ион европия в ПЛБ.

2 Методическая часть. Техника эксперимента

2.1 Получение хлоридов тербия(III), гадолиния(III) и европия(III)

В фарфоровую чашу помещали оксида лантаноида и растворяли в небольшом избытке концентрированной соляной кислоты. Полученный раствор выпаривали на водяной бане до 1/3 объема и растворяли в воде несколько раз до постоянного значения pH 5,0. Хлорид лантаноида собирали и сушили до постоянного веса в эксикаторе. Таким образом получались семиводный хлорид гадолиния(III), шестиводный хлорид европия(III), шестиводный хлорид тербия(III).

2.2 Синтез лигандов

2.2.1 Получение пара-додецилоксибензойной кислоты

В круглодонную колбу насыпали 3,5 г пара-гидроксибензальдегида, 4,5 г карбоната калия, 0,9 г йодида калия, а также приливали 7,5 мл додецилбромида. Смесь растворяли в 50 мл ацетона и кипятили с обратным холодильником в течение 86 часов. Окончание синтеза определяли с помощью тонкослойной хроматографии. Затем раствор фильтровали через складчатый фильтр, фильтрат собирали и отгоняли из него ацетон.

После чего в круглодонную колбу с пара-додецилоксибензальдегидом, помещенной в ледяную воду для поддержания температуры ниже 5 °С, медленно при постоянном перемешивании приливали реактив Джонса. После чего смесь перемешивали в течение часа. Далее в колбу приливали 20 мл хлороформа для растворения полученной кислоты. Затем жидкости разделяли на делительной воронке, органическую часть фильтровали от примесей оксида хрома(III), упаривали и выделяли пара-додецилоксибензойную кислоту.

Очистку проводили в аппарате Сокстлета в гексане. После чего отгоняли растворитель и в чистом виде выделяли кислоту.

2.2.2 Получение пара-октадецилоксибензойной кислоты

В круглодонную колбу насыпали 3,5 г пара-гидроксибензальдегида, 4,5 г карбоната калия, 0,9 г йодида калия, а также приливали 8,5 мл октадецилбромида. Смесь растворяли в 50 мл ацетона и кипятили с обратным холодильником в течение 86 часов. Окончание синтеза определяли с помощью тонкослойной хроматографии. Затем раствор фильтровали через складчатый фильтр, фильтрат собирали и отгоняли из него ацетон.

После чего в круглодонную колбу с пара-октадецилоксибензальдегидом, помещенной в ледяную воду для поддержания температуры ниже 5 °С, медленно при постоянном перемешивании приливали реактив Джонса. После чего смесь перемешивали в течение часа. Далее в колбу приливали 20 мл хлороформа для растворения полученной кислоты. Затем жидкости разделяли на делительной воронке, органическую часть фильтровали от примесей оксида хрома(III), упаривали и выделяли пара-октадецилоксибензойную кислоту. Очистку проводили в аппарате Сокстлета в гексане. После чего отгоняли растворитель и в чистом виде выделяли кислоту.

2.2.3 Синтез орто-додэцилоксибензойной кислоты

Салициловый альдегид объемом 1,8 мл смешали с 4,1 мл додецилбромида. К данной смеси добавили 3,6 г карбоната калия и 0,6 г йодида калия. Полученную массу растворяли в ацетоне и кипятили в течение 86 часов. Далее смесь отфильтровывали от примесей и отгоняли ацетон.

Полученный нами орто-додэцилоксибензальдегид массой 4,8 г окисляли реактивом Джонса, который готовили смешением 12 г оксида хрома(VI) с 36

мл воды и 12 мл серной кислоты. Полученную смесь мешали при нагревании до завершения окисления в течение трех часов.

2.3 Получение комплексных соединений лантаноидов

0,3 моль кислоты и 0,3 моль щелочи растворяли в этаноле по отдельности, затем смешивали их и добавляли по каплям и постоянном перемешивании раствор, содержащий 0,1 моль хлорида лантаноида. В результате выпадал белый творожистый осадок. Раствор с осадком перемешивали на магнитной мешалке в течение часа. Затем полученное соединение отфильтровывали и сушили при 80 °С до постоянного веса.

Для получения смешаннолигандных комплексных соединений с 1,10-фенантролином к 3 ммоль этанольного раствора NaOH прибавляют 3 ммоль кислоты в спирте и 1 ммоль раствора 1,10-фенантролина в этаноле. В получившуюся смесь по каплям добавляют 1 ммоль раствора хлорида тербия до выпадения белого осадка. Осадок перемешивается на магнитной мешалке в течении нескольких часов, после чего был отфильтрован и высушен в вакуумной сушилке при 70 °С до постоянной массы.

2.4 Физико-химические исследования комплексных соединений

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C растворов лигандов в дейтерированном хлороформе записывались на ЯМР-спектрометре JNM ECA 400.

Содержание иона лантаноида(III) в комплексе определяли комплексометрическим титрованием. Предварительно навеску комплексного соединения разрушали путем медленного нагревания до 900 °С. Полученный оксид растворяли в избытке азотной кислоты, содержание металла в растворе определяли по методике представленной ниже.

К слабокислому раствору, содержащему лантаноид (5 – 50 мг) добавляют 2 – 3 капли 0,1%-ого раствора ксиленолового оранжевого и соляной

кислоты до перехода окраски в чисто желтую (2 – 3 капли), а затем по каплям 25%-ый раствор уротропина до перехода окраски в красно-фиолетовую и после этого приливают еще 0,5 – 1 мл.

Полученный раствор оттитровывают 0,05 М раствором трилона Б (ЭДТА) до перехода окраски в чисто желтую.

Содержание иона металла в комплексе определяли по формуле:

$$\omega(Ln^{3+}) = \frac{C_{ЭДТА} \times V_{ЭДТА} \times V_{колбы}(Ln^{3+}) \times Ar(Ln^{3+}) \times 100\%}{1000 \times V_{алик.}(Ln^{3+}) \times m_{навеск.}}, \quad (11)$$

где $C_{ЭДТА}$ – молярная концентрация ЭДТА, моль/л;

$V_{ЭДТА}$ – объем титранта, мл;

$V_{колбы}(Ln^{3+})$ – объем колбы, л;

$Ar(Ln^{3+})$ – атомная масса лантаноида, г/моль;

$V_{алик.}(Ln^{3+})$ – объем аликвоты, мл;

$m_{навеск.}$ – масса навески, г.

По результатам трех титрований брали среднее.

Деривотограммы записывались на DERIVATOGRAPH–С. Исследуемые вещества подвергали термическому горению на воздухе со скоростью нагрева 10 °С/мин.

Инфракрасные спектры записывались на ИК фурье-спектрометре «Vertex 70» (Bruker) в диапазоне волновых чисел 4000 – 350 см⁻¹ с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) на кристалле алмаза.

Люминесцентные измерения проводились на спектрофлуориметре «Флюорат-02-Панорама» (Люмекс, Россия). Квантовые выходы люминесценции комплексных соединений были измерены относительным методом с использованием в качестве стандартов комплексных соединений Eu(III) и Tb(III) с 2,6-пиридиндикарбоновой кислотой [29].

Спектры поглощения регистрировались на спектрометре НІТАНІ U-3900 в диапазоне 180-1000 нм, а также на спектрофлуориметре «Флюорат-02-Панорама».

Спектры возбуждения фотолюминесценции соединений записывали на спектрофлуориметре Флюора-02 «Панорама» с приставкой «Лягушка» для записи спектров люминесценции твердых образцов. Длительность открытия строга выставляли на 4000 мкс, задержку – на 0,7 мкс, длину волны регистрации – на 545 нм (соответствует самому интенсивному пику люминесценции тербия(III)).

В случае веществ в порошках выставлялась сверхнизкая чувствительность ФЭУ (чтобы избежать «зашкаливания»). В случае тонких пленок измерения проводились на средней чувствительности ФЭУ, что позволяло регистрировать спектры с приемлемым уровнем интенсивности.

Для отсекаания кратных длин волн регистрации применялись стеклянные фильтры прозрачные в УФ-области (для канала возбуждения) или в видимой области спектра (для канала регистрации).

2.5 Получение тонкопленочных материалов методом SpinCoating

Используемые в работе растворители очищали от примесей перегонкой. В случае изопропанола перегонка проводилась однократно со сбором фракции при температуре кипения 80 – 81 °С (азеотроп изопропанола с водой). В случае хлороформа сначала проводилась обычная перегонка для отделения основных загрязняющих примесей, а затем собранную фракцию повторно перегоняли в инертной атмосфере (аргон).

Все подложки (как стеклянные) очищали по общей схеме, представляющей собой последовательное выдерживание по 20 минут в трех очищающих средах: водном растворе ПАВ, сверхчистой воде, изопропиловом спирте. После выдерживания в растворе ПАВ и в изопропаноле перед переходом к последующему этапу подложки промывались сверхчистой водой.

Окончательное высушивание подложек проводилось в заранее разогретом до температуры 120 – 130 °С сушильном шкафу.

При отсутствии необходимости использования чистых подложек непосредственно после процедуры очистки их хранили в закрытых чашках Петри, а перед дальнейшим применением повторяли процедуру очистки изопропанолом.

Растворы комплексных соединений готовили путем прибавления заданного объема растворителя (хлороформа) к навеске вещества. При необходимости раствор слегка подогревали для полного растворения комплекса.

Тонкие плёнки получали на установке для центрифужного полива SPIN-1200D. Перед нанесением раствора подложка помещалась на вакуумную присоску, затем задавались следующие параметры: скорость вращения подложки (об./мин), время вращения подложки в секундах.

Морфологию пленок изучали на оптическом микроскопе отраженного света, совмещенным с микроинтерферометром МИИ ЛОМО-4М, на растровом электронном микроскопе JSM 5000 и на сканирующем зондовом микроскопе JSPM 5400 с использованием безконтактных кантилеверов NT-MDT NSG-10.

Увеличение оптического микроскопа было шестнадцатикратным. На растровом электронном микроскопе получали микрофотографии с увеличением в 1000, 5000 и 10000 раз. С помощью сканирующего зондового микроскопа в нескольких местах пленки проводилась запись поверхности 20x20 мкм или 10x10 мкм.

Помимо этих методов пленки предварительно оценивались визуально: внешне и по однородности свечения при возбуждении люминесценции ртутной лампой.

Толщины тонких пленок определяли двумя методами: с помощью микроинтерферометра МИИ ЛОМО-4М по сдвигу интерференционной картины и с помощью сканирующего зондового микроскопа JSPM 5400. При

помощи лезвия в пленке создавалась ступень, на которой и проводились измерения.

Для изучения фотолюминесценции пленок их помещали под излучение ртутной лампы, пропускаемое через оптический фильтр УФС-5, что позволяло отсеять мешающую часть излучения в видимой области спектра.

К пленкам на расстоянии 2,6 см (фокусное расстояние собирающей) подводился оптический световод спектрометра и производилась запись спектра.

Для этих целей в лаборатории из подручных материалов была создана своя установка, включающая ртутную лампу, импровизированный световод с разъемом для вставки сменных фильтров и специальный держатель световода спектрометра, позволявший регулировать расстояние до образца.

Минусом такой системы является нестабильная работа ртутной лампы, что привело к тому, что при необходимости сравнения интенсивности люминесценции различных серий образцов приходилось каждый раз записывать все спектры заново.

2.6 Получение и исследование монослоев Ленгмюра и пленок Ленгмюра-Блоджетт

Экспериментальные исследования монослоев на поверхности водной субфазы с помощью π -А изотерм сжатия и получение образцов для последующих исследований проводилось на установке KSV Minitrough.

Поверхностное давление измерялось с помощью весов Вильгельми, на которых установлена пластинка Вильгельми, изготовленная из платины с длиной нижней грани равной 20 мм. Точность измерения поверхностного давления составляет 0,01 мН/м (погрешность менее 1%).

Для формирования монослоев и ПЛБ использовали $1 \cdot 10^{-3}$ М раствор кислоты или комплекса в хлороформе марки «ч.д.а.». При приготовлении рабочего раствора погрешность составляла порядка 1%. При взвешивании

навески точность взвешивания составляла 0,0001 г. Измерение наносимых на субфазу объемов растворов лигандов проводилось с точностью не хуже $\pm 1\%$.

После подготовки установки к работе на поверхность очищенной субфазы микрошприцом наносили рабочий раствор вещества в хлороформе. Объем наносимого раствора варьировали от 50 до 90 мкл, с промежутком в 10 мкл. Концентрация рабочего раствора рассчитывалась исходя из площади, приходящейся на молекулу вещества в газофазном состоянии монослоя. После испарения в течении 15 минут растворителя, приступали к регистрации $\pi - A$ изотерм. Скорость сжатия монослоя составляла 10 мм/мин. Запись изотерм сжатия проводили при постоянной температуре равной $22,5 \pm 1^{\circ}\text{C}$.

3 Структура и физико-химические свойства лигандов, комплексных соединений и пленок на их основе

3.1 Структура и свойства алкилоксибензойных кислот

Данный способ синтеза (рисунок 16) выбран в связи с относительно легким выполнением и доступностью реактивов, а также на первой стадии мы предотвращаем образование сложно-эфирной связи за счет альдегидной группы, что позволяет экономить соответствующий алкилбромид и облегчает вторую стадию образования соответствующей кислоты.

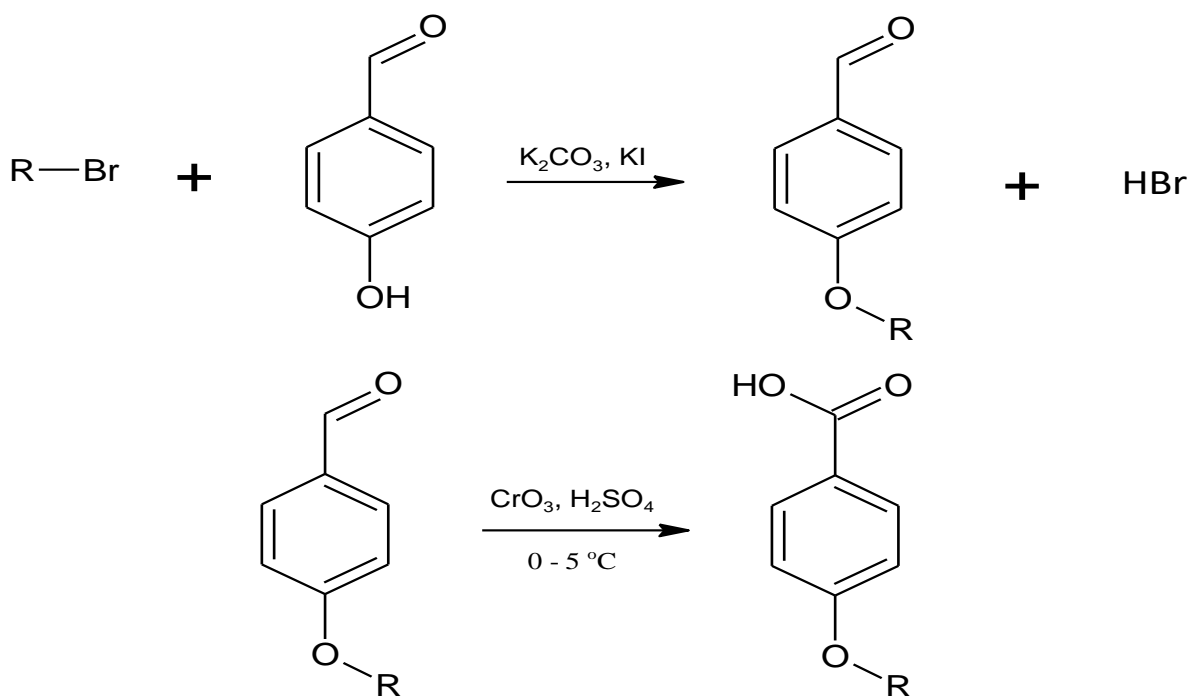


Рисунок 16 – Схема синтеза *para*-алкилоксибензойных кислот

На первой стадии получали *para*-алкилоксибензальдегид взаимодействием *para*-гидроксибензальдегида и соответствующего алкилбромиды. В качестве катализатора вводили йодид калия, а для слабощелочной среды – карбонат калия. Всю смесь растворяли в ацетоне и кипятили в течение 86 часов. После чего раствор отфильтровывали от примесей и отгоняли из него ацетон.

На второй стадии проводили окисление альдегида до кислоты реактивом Джонса [49] при температуре ниже 5 °С. Смесь перемешивали в течение часа. На поверхности водного раствора образовывалась кислота, которую растворяли в хлороформе и разделяли на делительной воронке. Очистку проводили в аппарате Сокслета в гексане. Выпавшую в осадок кислоту собирали и сушили до постоянной массы в эксикаторе.

Аналогичным образом получали орто-додецилоксибензойную кислоты, только с использованием орто-додецилоксибензальдегида.

Идентификацию и чистоту продукта контролировали методами тонкослойной хроматографии и ЯМР-спектроскопии. Соединения представляют собой белые кристаллические твердые вещества, которые хорошо растворимы в хлороформе, плохо растворимы в этаноле и нерастворимы в воде, устойчивы на воздухе.

ЯМР спектр ^1H пара-додецилоксибензойной кислоты (рисунок 17) содержит триплет на 0,8 м.д. метильных протонов (5) группы $-\text{CH}_3$; квадруплет метиленовых протонов на 1,4 м.д. (4) групп $-\text{CH}_2-$; триплет на 4,0 м.д. метильных протонов (3) $-\text{CH}_2-$; дуплеты в области 6,9 и 8,0 м.д. бензольных протонов (1, 2); слабый синглет в области 10 м.д. карбоксильного протона.

Соотношение интегральных интенсивностей 3 : 20 : 2 : 2 : 2 для пара-додецилоксибензойной кислоты. По данному соотношению видно, что кислота получена достаточно чистой.

ЯМР спектр ^1H пара-октадецилоксибензойной кислоты (рисунок 18) содержит триплет на 0,8 м.д. метильных протонов (5) группы $-\text{CH}_3$; квадруплет метиленовых протонов на 1,4 м.д. (4) групп $-\text{CH}_2-$; триплет на 4,0 м.д. метильных протонов (3) $-\text{CH}_2-$; дуплеты в области 6,9 и 8,0 м.д. бензольных протонов (1, 2); слабый синглет в области 10 м.д. карбоксильного протона.

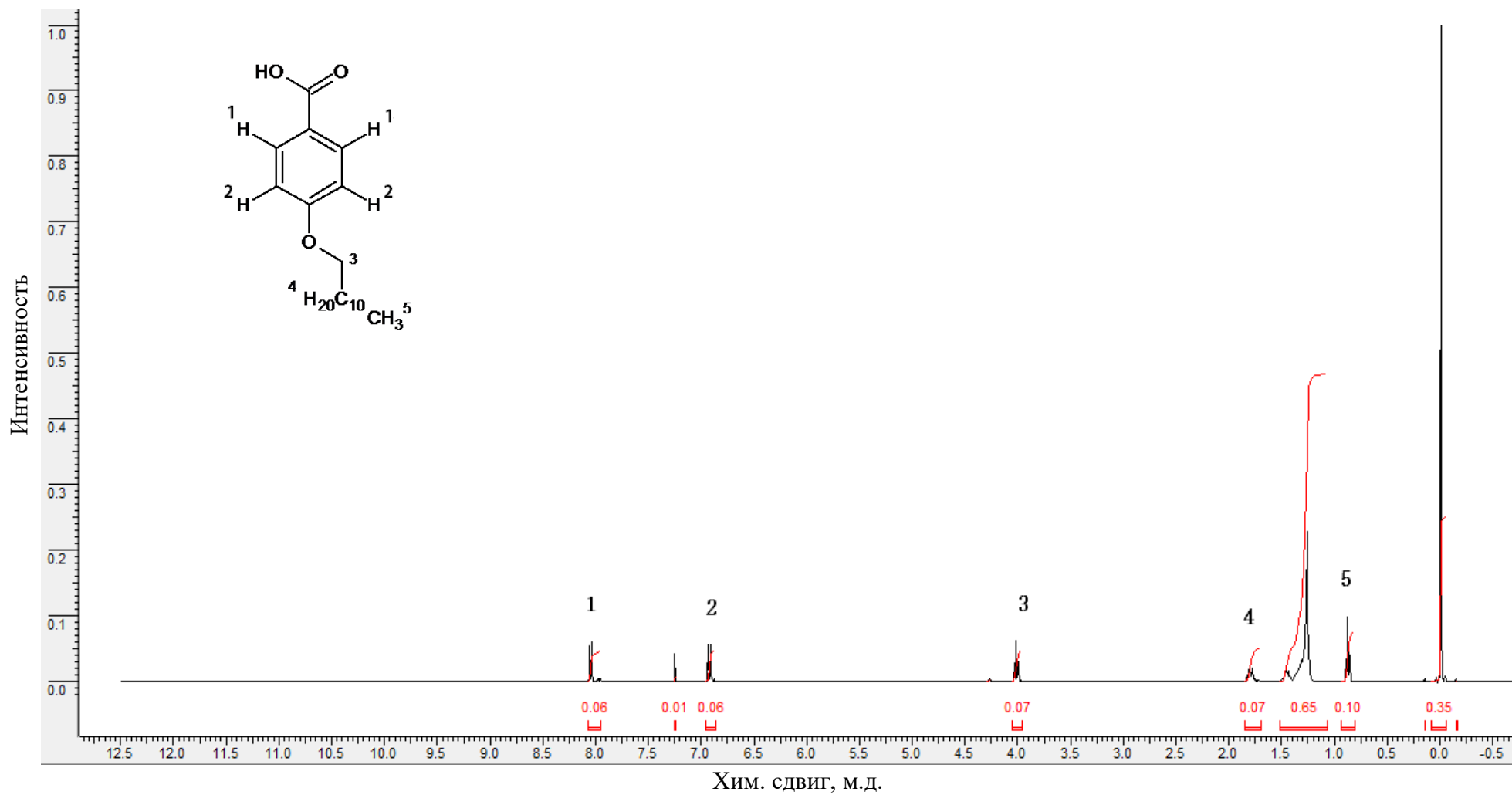


Рисунок 17 – ЯМР ¹H спектр пара-додecilоксибензойной кислоты

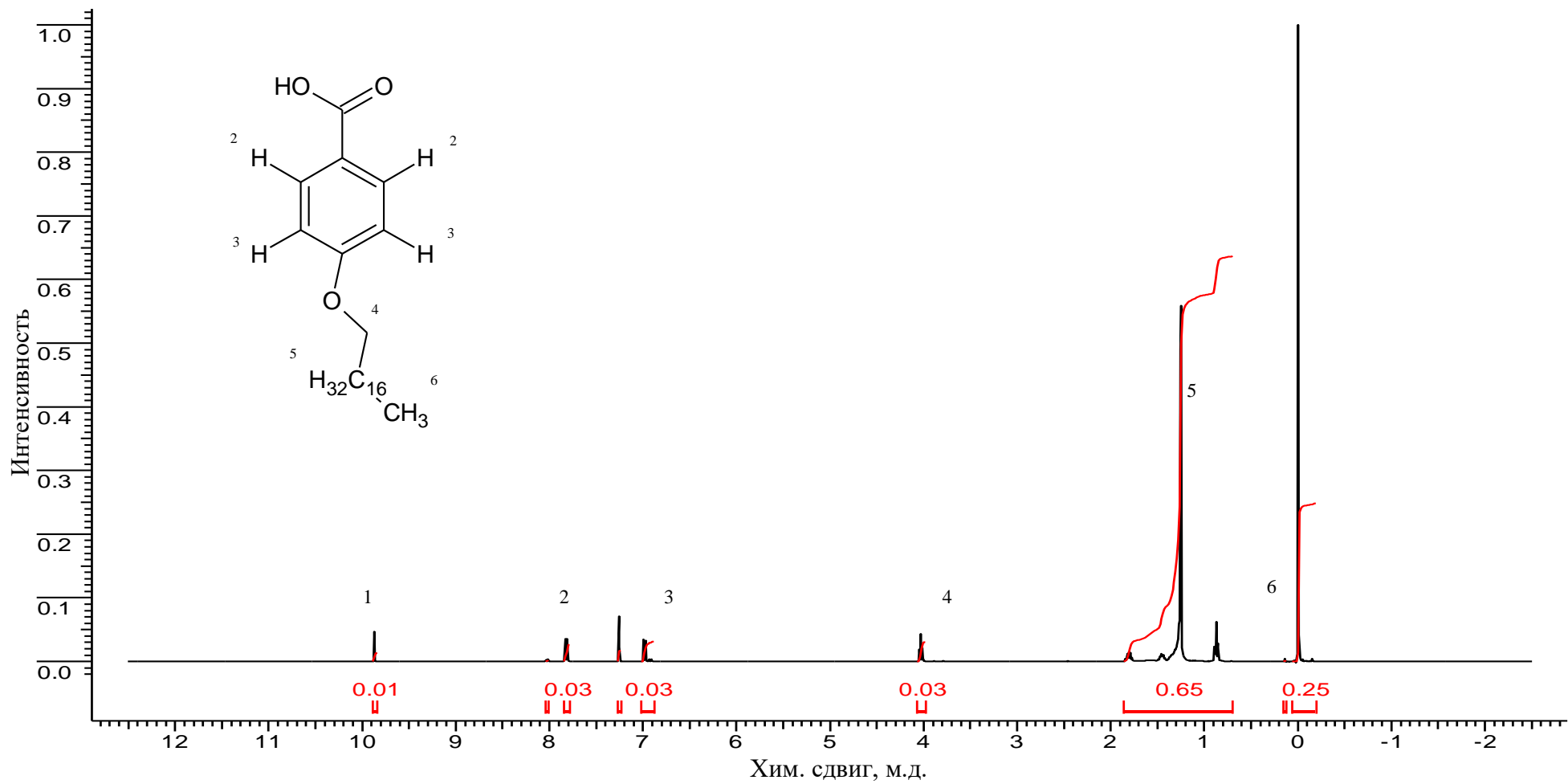


Рисунок 18 – ЯМР ^1H спектр пара-октадецилоксибензойной кислоты

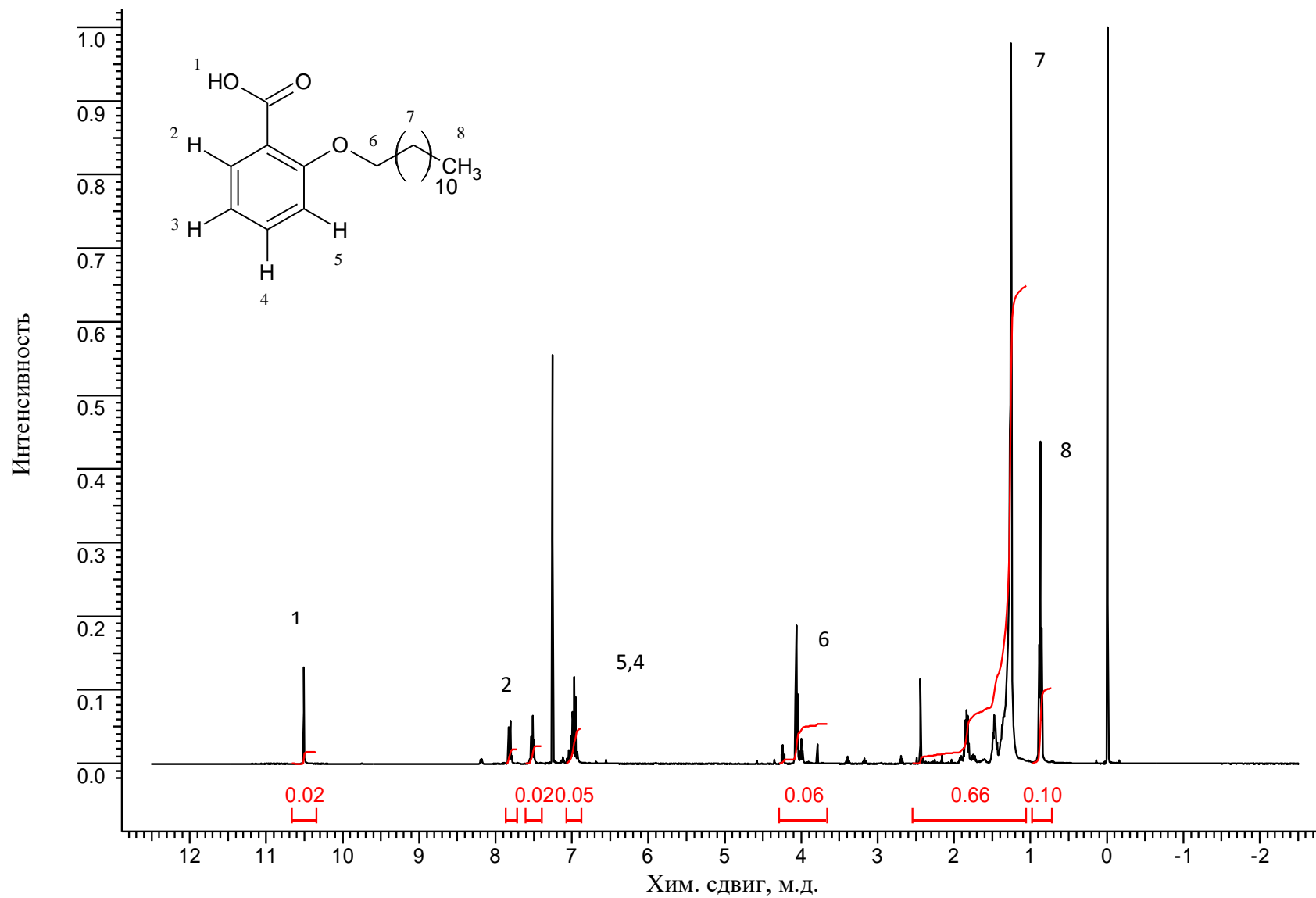


Рисунок 19 – ЯМР спектр орто-додecilоксibenзойной кислоты

Соотношение интегральных интенсивностей 3 : 20 : 1 : 1 : 1 для пара-октадецилоксибензойной кислоты. По данному соотношению было установлено, что основного вещества содержится 30%, в связи с чем была проведена его перекристаллизация.

ЯМР спектр ^1H орто-додецилоксибензойной кислоты (рисунок 20) содержит триплет на 0,9 м.д. метильных протонов (1) группы $-\text{CH}_3$; мультиплет метиленовых протонов на 1,3 м.д. (7) групп $-\text{CH}_2-$; триплет на 4,1 м.д. метильных протонов (6) $-\text{CH}_2-$; дуплеты в области 7,0 и 7,8 м.д. (5, 2) и триплеты в области 7,0 и 7,5 м.д. (4, 3) бензольных протонов; слабый синглет в области 10,5 м.д. (1) карбоксильного протона. Соотношение интегральных интенсивностей 5 : 30 : 2 : 2 : 1 : 1 : 1 для орто-додецилоксибензойной кислоты. По данным соотношениям установлено, что основного вещества содержится 70 %, в связи с чем была проведена его перекристаллизация.

3.2 Синтез, строение и свойства комплексных соединений

Как известно [60], карбоновые кислоты с лантаноидами преимущественно координируются в анионной форме, поэтому рН при синтезе должно составлять величину, большую пяти. При более высоких значениях рН ион лантаноида будет гидролизироваться, что приведет к образованию осадка $\text{Ln}(\text{OH})_3$ или гидроксикомплекса. В связи с этим значение рН при получении комплексов составило величину равную 5 – 6.

Для получения сменаннолигандных комплексных соединений тербия (III) с алкилоксибензойными кислотами использовалась следующая методика: смешивали этанольные растворы карбоновых кислот, щелочи и 1,10-фенантролина в эквимольных количествах. После чего, по каплям приливали спиртовой раствор хлорида тербия. Получившийся осадок выделяли из раствора и высушивали при 70°C до постоянной массы.

В ходе синтеза происходили следующие реакции:

- 1) $\text{HL} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaL} + \text{H}_2\text{O}$
- 2) $\text{Tb}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{TbCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
- 3) $3\text{NaL} + \text{TbCl}_3 \rightarrow 3\text{NaCl} + \text{TbL}_3$
- 4) $3\text{NaL} + \text{TbCl}_3 + \text{Phen} \rightarrow 3\text{NaCl} + \text{Tb(L)}_3\text{Phen}$

При синтезе использовали хлориды лантаноидов потому, что хлорид-ион, в отличие от сульфат-ионов, карбонат-ионов, ацетат-ионов и др., имеет наименьшую координирующую способность и не входит во внутреннюю координационную сферу.

Таблица 3 – Данные элементного анализа синтезированных комплексных соединений

Соединение	Содержание, %							
	Найдено				Вычислено			
	Ln	C	H	N	Ln	C	H	N
$\text{TbL}^{12}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	14,36	61,68	8,20	-	14,30	61,61	8,25	-
$\text{GdL}^{12}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	14,21	61,68	8,21	-	14,17	61,70	8,27	-
$\text{EuL}^{12}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	13,82	61,16	8,28	-	13,76	62,00	8,31	-
$\text{TbL}^{18}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	11,72	66,22	9,41	-	11,65	66,05	9,39	-
$\text{GdL}^{18}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	11,61	67,09	9,38	-	11,70	67,02	9,37	-
$\text{EuL}^{18}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	11,26	66,42	9,38	-	11,20	66,39	9,43	-
$\text{Tb(o-L}^{12})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	14,31	61,66	8,24	-	14,30	61,61	8,25	-
$\text{Gd(o-L}^{12})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	14,15	61,73	8,26	-	14,17	61,70	8,27	-
$\text{Eu(o-L}^{12})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	13,77	61,16	8,29	-	13,76	62,00	8,31	-
$\text{TbL}^{12}_3\text{Phen}$	12,52	65,11	7,65	2,18	12,48	65,08	7,68	2,20
$\text{TbL}^{18}_3\text{Phen}$	10,52	68,46	8,75	1,91	10,42	68,48	8,79	1,84

Согласно данным элементного анализа и комплексонометрического титрования на содержание иона лантаноида (табл. 3), состав полученных комплексных соединений отвечает общей формуле $LnL_3 \cdot nH_2O$, где $Ln = Eu^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+}$; HL – анион алкилоксибензойной кислоты, $n=1-2$. В случае смешаннолигандных комплексных соединений состав комплексов отвечает общей формуле TbL_3Phen , где $Phen$ – 1,10-фенантролин.

По данным термогравиметрического анализа при (рис. 20-23) нагревании комплексов до 90-100 °С наблюдается процесс удаления координированной воды, который сопровождается эндоэффектом с минимумом на кривой ДТА около 100 °С. В интервале температур 285-465 °С наблюдается медленная потеря массы, вызванная разложением лиганда (декарбоксилирование и отщепление углеводородного радикала). Процесс сопровождается серией эндотермических эффектов в интервале 350-450 °С. Дальнейшее повышение температуры приводит к выгоранию органического остатка, которое сопровождается экзотермическим эффектом с максимумом на кривой ДТА при 475 °С. Конечным продуктом термолиза является оксид соответствующего металла.

Результаты термического анализа всех комплексов представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Результаты термического анализа полученных соединений

Соединение	Содержание, %			
	Найдено		Вычислено	
	Ln	H ₂ O	Ln	H ₂ O
TbL ¹² ₃ ·2H ₂ O	14,54	1,28	14,56	1,65
GdL ¹² ₃ ·2H ₂ O	13,97	1,81	14,01	1,66
EuL ¹² ₃ ·2H ₂ O	14,35	–	14,40	1,65
TbL ¹⁸ ₃ ·2H ₂ O	11,79	1,39	11,83	1,34
GdL ¹⁸ ₃ ·H ₂ O	11,35	1,41	11,37	1,35
EuL ¹⁸ ₃ ·2H ₂ O	11,66	–	11,69	1,34

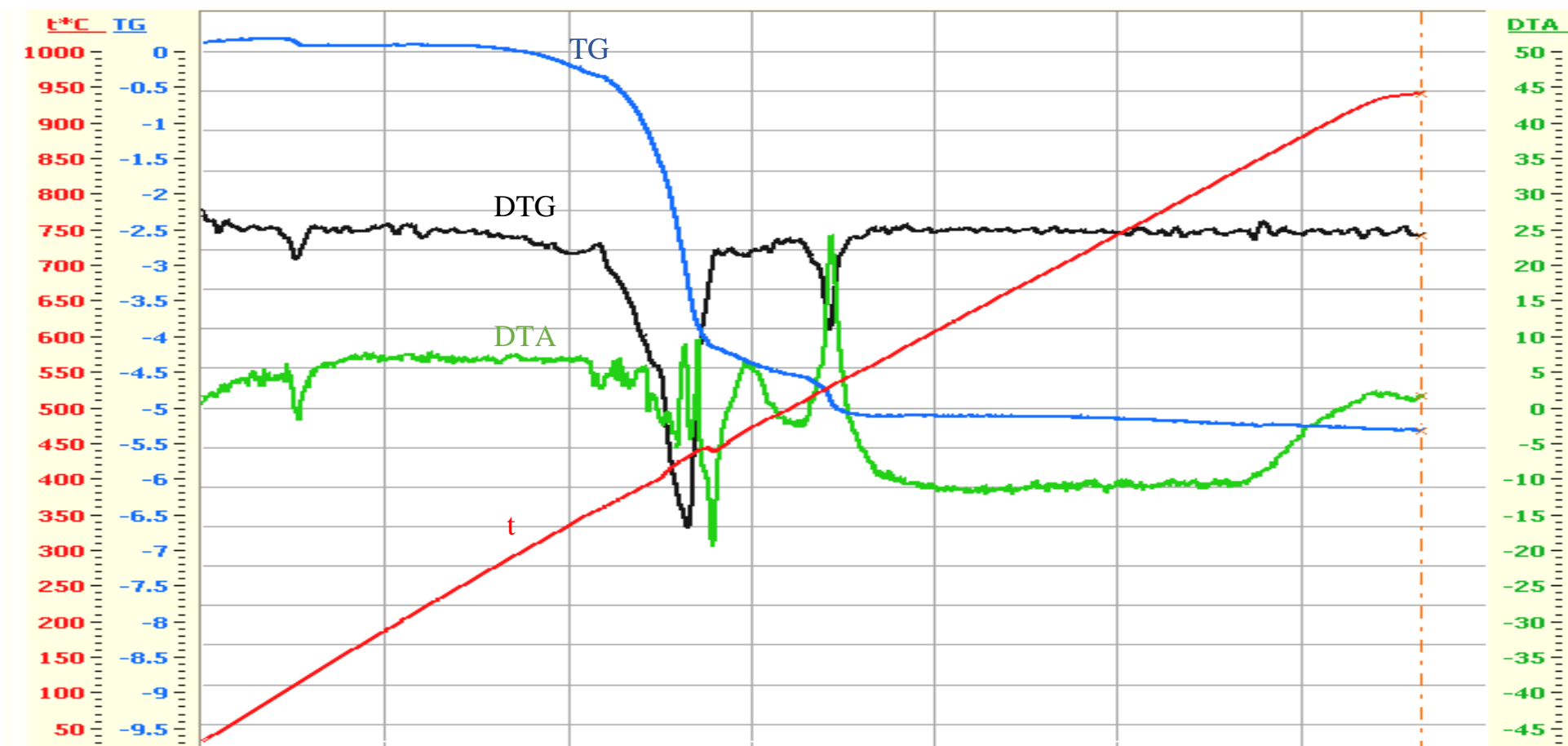


Рисунок 20 – Дериwатограмма комплексного соединения тербия(III) с пара-додецилоксибензойной кислотой

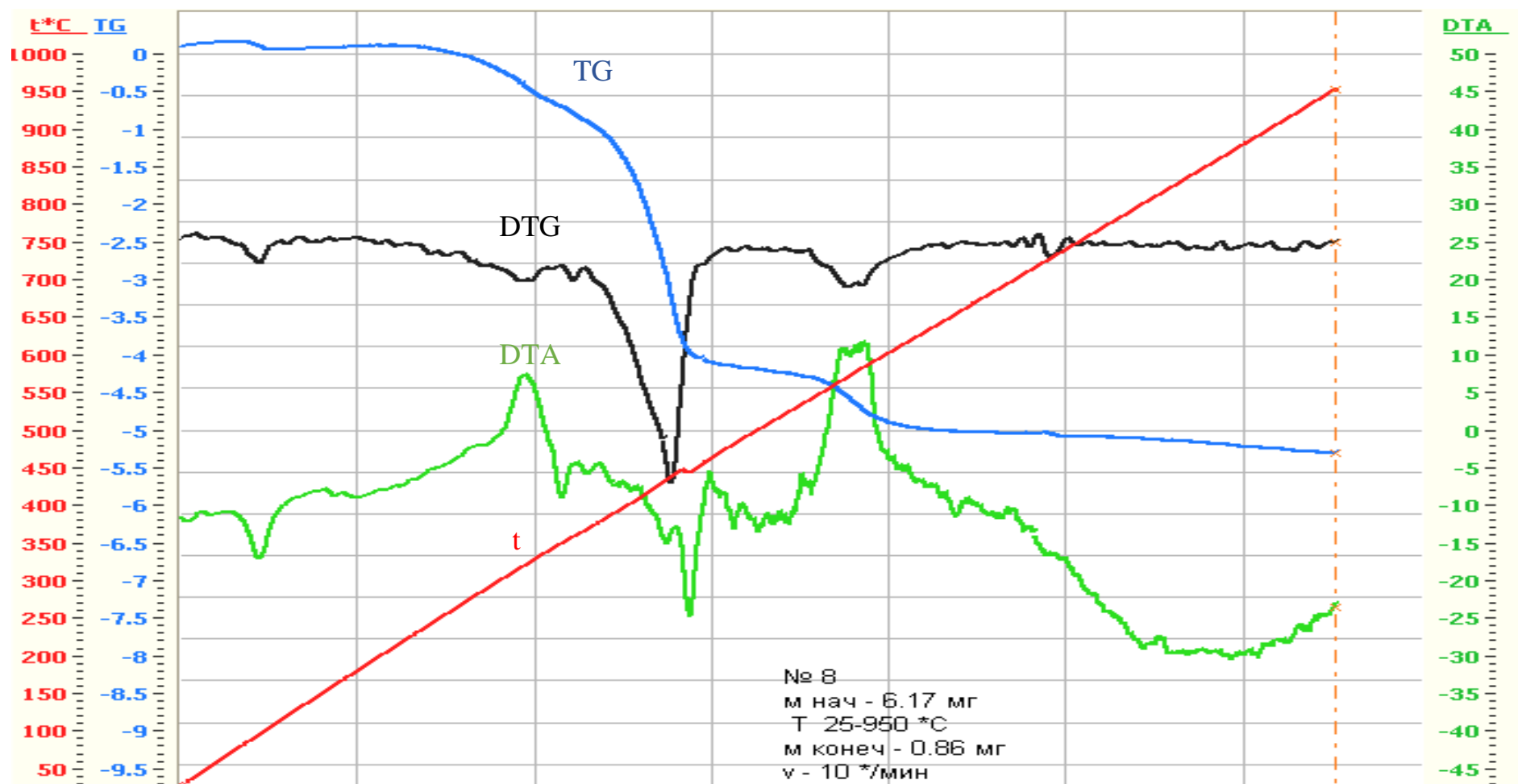


Рисунок 21 – Дериватограмма комплексного соединения европия(III) с пара-додецилоксибензойной кислотой

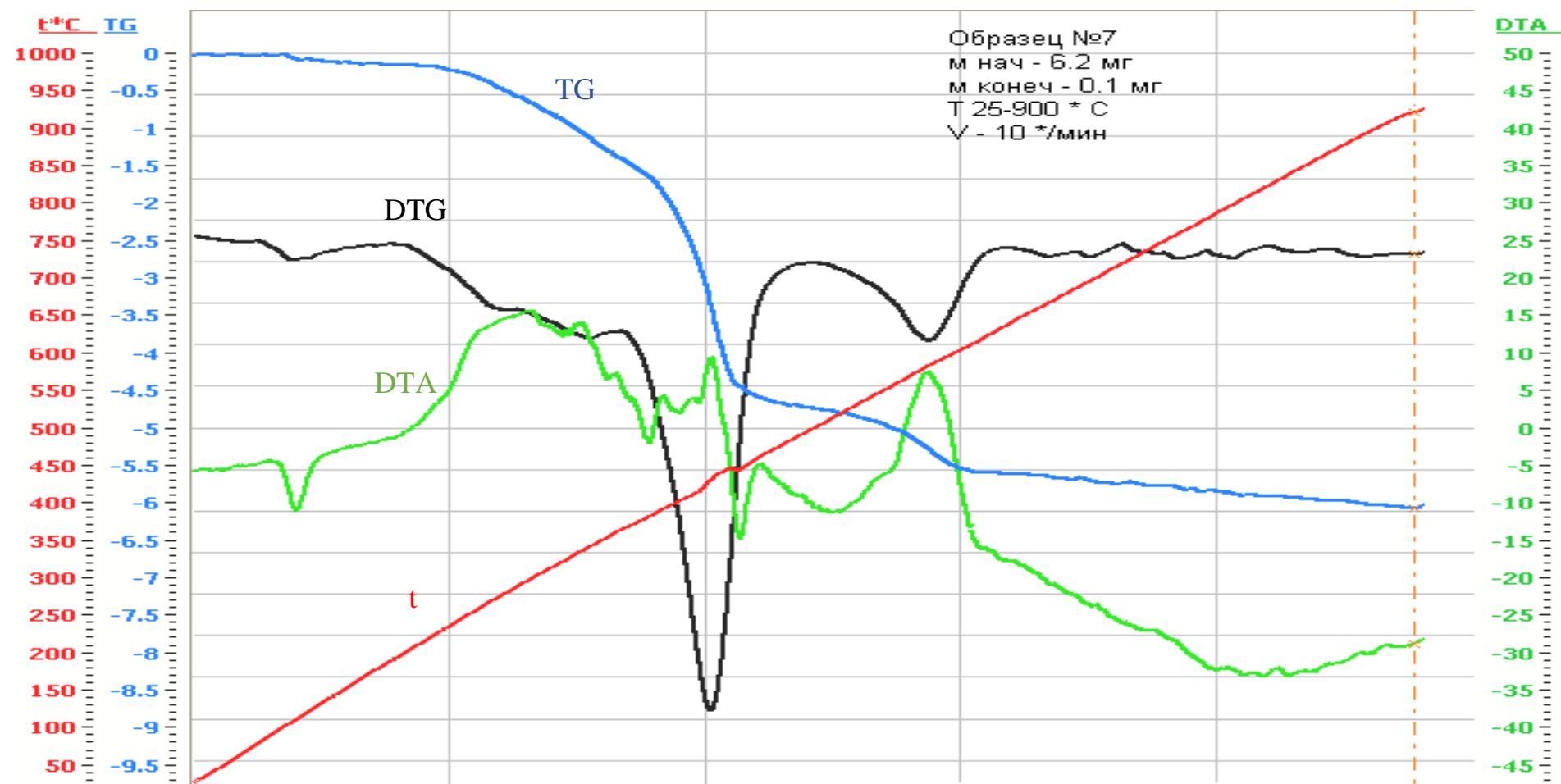


Рисунок 22 – Дериватограмма комплексного соединения тербия(III) с пара-октадецилоксибензойной кислотой

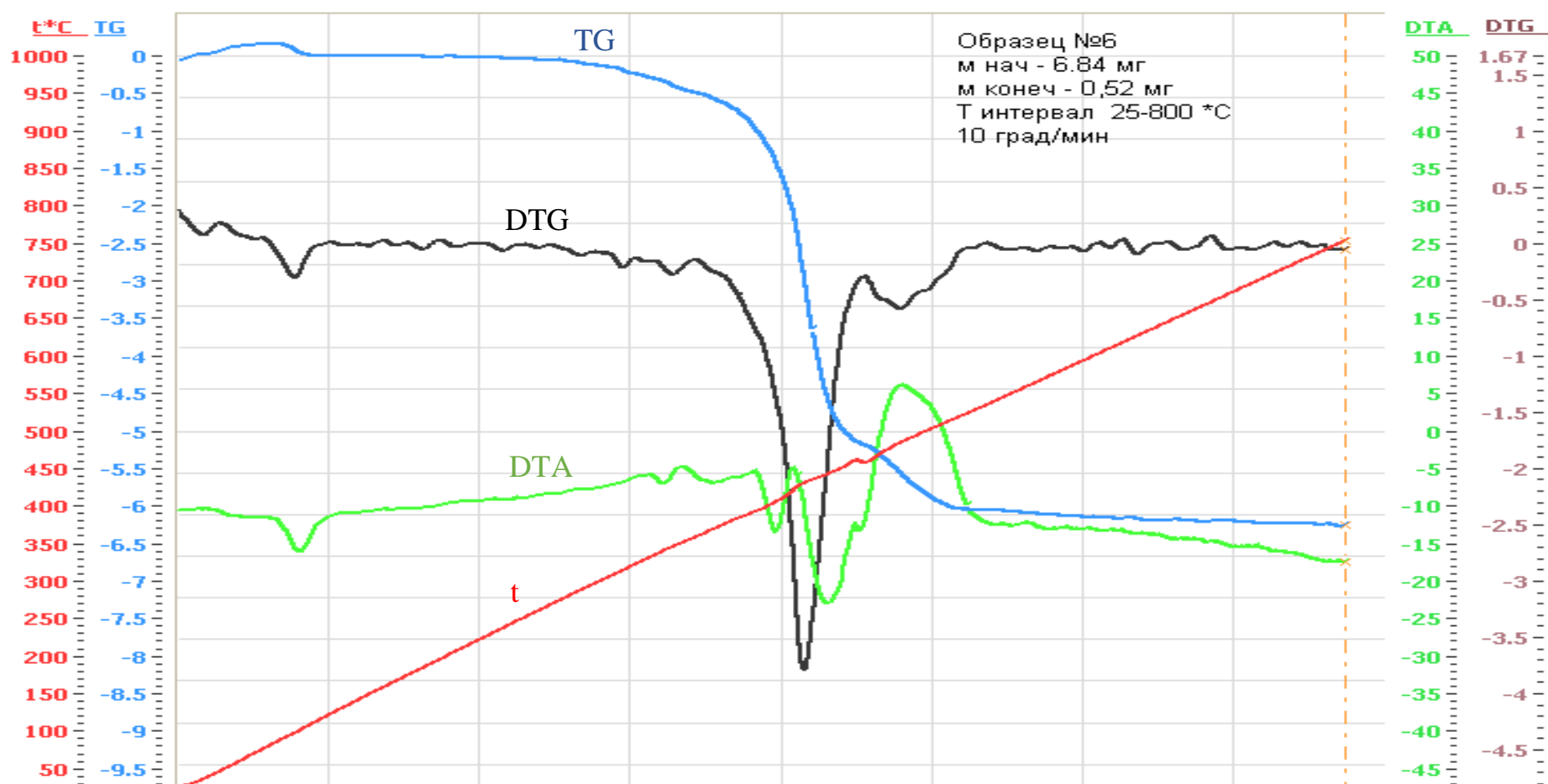
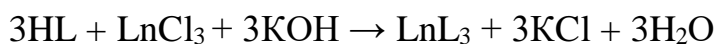


Рисунок 23 – Дериватограмма комплексного соединения европия(III) с пара-октадецилоксибензойной кислотой

Таким образом при комплексообразовании протекает следующая реакция:



Все составляющие данной схемы находились в спиртовом растворе.

Для определения способа координации алкилоксибензойных кислот с ионами лантаноидов, комплексы были исследованы методом ИК-спектроскопии. Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах лигандов и комплексов представлено в таблице 5.

В спектре комплексов, в отличие от спектра лиганда, не наблюдается группы полос в области $2800 - 2400 \text{ см}^{-1}$, которые соответствуют димерам карбоновых кислот, а также отсутствует полоса валентного колебания $C=O$ связи ($1688 - 1692 \text{ см}^{-1}$), что может свидетельствовать об образовании комплекса.

Для определения способа координации используется разница между валентным ассиметричным и валентным симметричным колебанием карбоксильной группы. В случае комплексов лантаноидов эта величина составляет $185 - 193 \text{ см}^{-1}$, что свидетельствует об образовании комплексного соединения. Так как величина $\Delta\nu < 220 \text{ см}^{-1}$, то координация карбоксильной группы бидентатная.

Исходя из этого, можно предположить, что способ координации металла с лигандом, будет таким, как представлено на рисунке 24.

В случае со смешаннолигандными комплексными соединениями происходит смещение полос поглощения пиридиновых колец, что свидетельствует о координации 1,10-фенантролина с ионом лантаноида (рис. 25).

Таблица 5 – Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах кислот и их КОМПЛЕКСОВ

Соединение	Отнесение, см ⁻¹					
	$\nu(\text{O}-\text{H})$ для карб. к-т	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	$\Delta\nu = \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ - $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	$\nu(\text{C}=\text{N}),$ $\nu(\text{C}=\text{C})$
HL ¹²	2800 – 2400	1688	—	—	—	—
TbL ¹² ₃ ·2H ₂ O	—	—	1610	1425	185	—
GdL ¹² ₃ ·2H ₂ O	—	—	1607	1421	186	—
EuL ¹² ₃ ·2H ₂ O	—	—	1608	1419	189	—
HL ¹⁸	2800 – 2400	1692	—	—	—	—
TbL ¹⁸ ₃ ·2H ₂ O	—	—	1615	1422	193	—
GdL ¹⁸ ₃ ·H ₂ O	—	—	1610	1418	192	—
EuL ¹⁸ ₃ ·2H ₂ O	—	—	1612	1423	189	—
Ho-L ¹²	2800 – 2400	1688	—	—	—	—
Tb(o-L ¹²) ₃ ·2H ₂ O	—	—	1610	1425	185	—
Gd(o-L ¹²) ₃ ·2H ₂ O	—	—	1607	1421	186	—
Eu(o-L ¹²) ₃ ·2H ₂ O	—	—	1608	1419	189	—
Phen	—	—	—	—	—	1419 1495 1587
TbL ¹² ₃ Phen	—	—	1608	1426	182	1422 1507 1593
TbL ¹⁸ ₃ Phen	—	—	1595	1424	171	1423 1508 1591

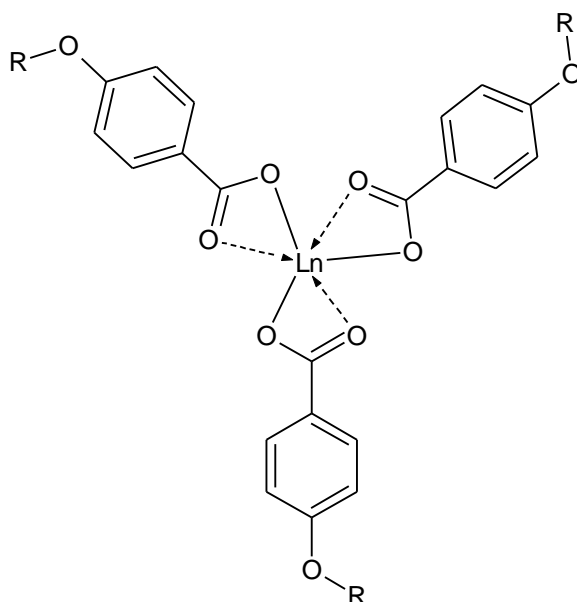


Рисунок 24 – Предполагаемый способ координации иона лантаноида Ln (где Ln = Tb; Eu; Gd) с лигандом (где R = C₁₂H₂₅ ; C₁₈H₃₇)

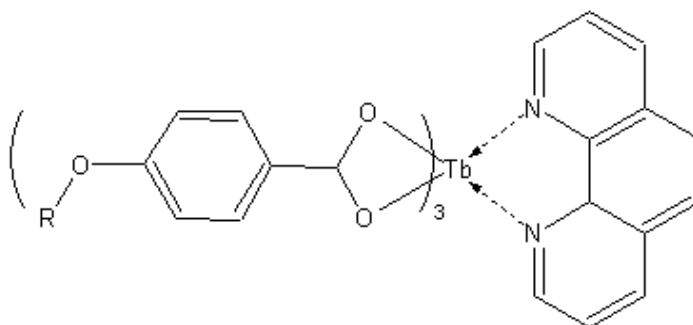


Рисунок 25 – Предположительная структура смешаннолигандного комплекса тербия (III) с 1,10-фенантролином и пара-додецилоксибензойной (R = C₁₂H₂₅) или пара-октадецилоксибензойной (R = C₁₈H₃₇) кислотой

Для определения возможности использования полученных комплексных соединений в качестве люминофоров нами были изучены спектры люминесценции твердых образцов.

Спектры фосфоресценции комплексных соединений гадолиния, записанные при температуре 77 К, использованы для определения энергии возбужденного триплетного состояния (T₁) лигандов, так как для иона Gd³⁺ ближайший терм возбужденного состояния лежит в УФ-области, и поэтому

спектр флуоресценции связан с переходом молекулы лиганда из возбужденного триплетного состояния в основное синглетное.

По спектрам флуоресценции комплексов гадолиния с пара-додецилоксибензойной, пара-октадecilоксibenзойной и пара-додецилоксибензойной кислотами (рис. 26-28) были определены энергии триплетных уровней, которые равны 20290 см^{-1} , 20200 см^{-1} и 21540 см^{-1} соответственно.

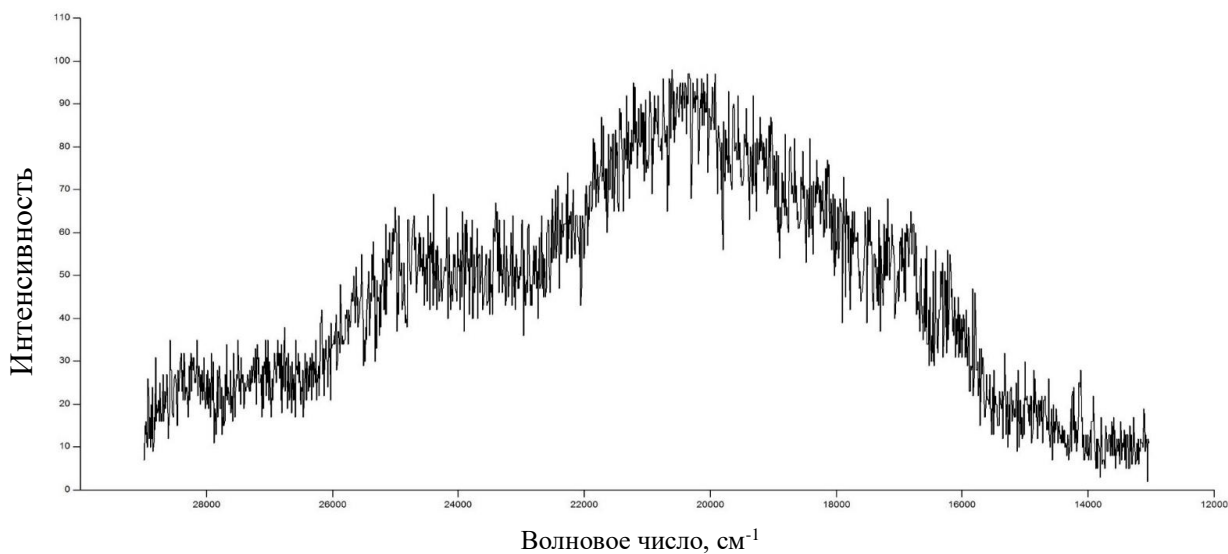


Рисунок 26 – Спектр люминесценции пара-додецилоксибензоата гадолиния(III)

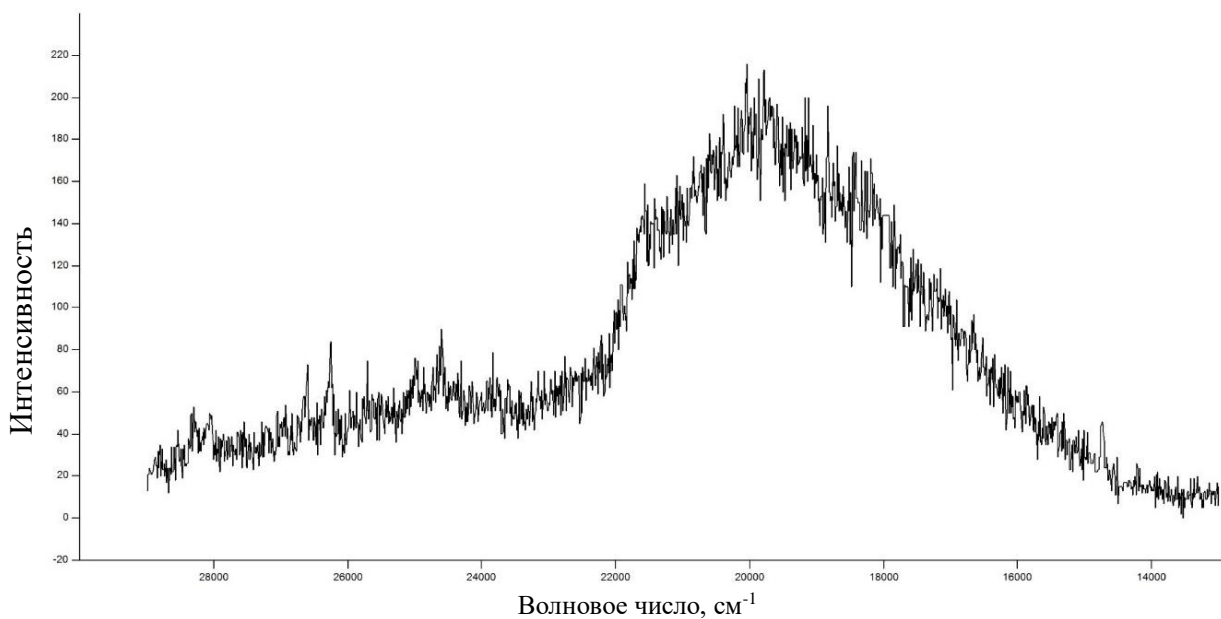


Рисунок 27 – Спектр люминесценции пара-октадecilоксibenзоата гадолиния(III)

Так как спектры флуоресценции представляют собой несколько полос испускания, наложенных друг на друга, то для определения энергии возбужденного триплетного уровня данные спектры были разложены на составляющие с помощью программы ProgGausRas, разработанной на кафедре общей, неорганической химии и информационно-вычислительных технологий в химии ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет». Для примера на рисунке 28 приведен скриншот данной программы и разложение (деконволюция) спектра орто-октадецилоксибензоата гадолиния(III). За энергию возбужденного триплетного состояния принимался максимум самой коротковолновой полосы испускания.

Как известно [6], оптимальные значения разницы между энергиями T_1 и 5D_4 терма иона Tb^{3+} (20500 см^{-1}) является $2500 - 4000\text{ см}^{-1}$. В нашем случае разница для пара-додецилоксибензоата тербия(III) равна -160 см^{-1} , а для пара-октадецилоксибензоата тербия(III) – -250 см^{-1} , что не укладывается в указанный диапазон (рис. 29, 30). Поэтому люминесценция данных комплексов не эффективна, что подтверждается экспериментальными спектрами (рис. 31).

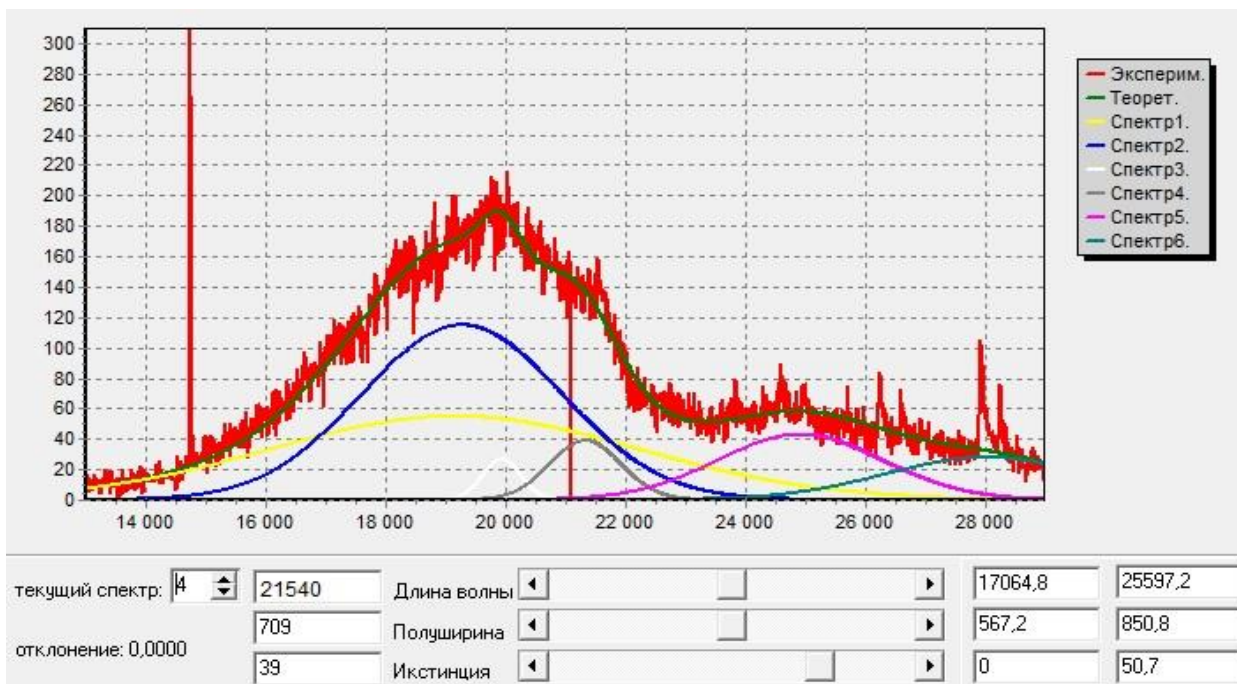


Рисунок 28 – Спектр люминесценции орто-октадецилоксибензоата гадолиния(III), разложенный на составляющие в программе ProgGausRas

Для комплексов Eu^{3+} оптимальным значением между энергиями T_1 и 5D_0 термина (17200 см^{-1}) является $2500 - 3500 \text{ см}^{-1}$. В нашем случае разница для пара-додецилоксибензоата европия(III) равна 3040 см^{-1} , для пара-октадецилоксибензоата европия(III) – 2950 см^{-1} , что укладывается в данный диапазон (рис. 29, 30). Поэтому люминесценция данных комплексов эффективна, что подтверждается экспериментальными спектрами (рис. 32).

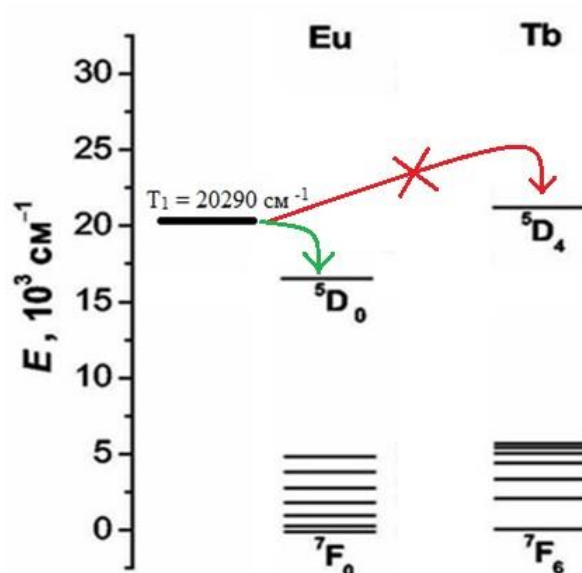


Рисунок 29 - Энергетическая диаграмма внутримолекулярного переноса пара-додецилоксибензоатов европия(III) и тербия(III)

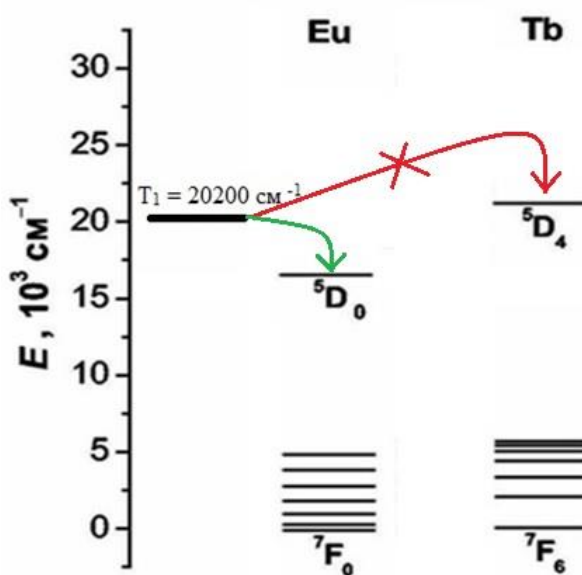


Рисунок 30 – Энергетическая диаграмма внутримолекулярного переноса пара-октадецилоксибензойной европия(III) и тербия(III)

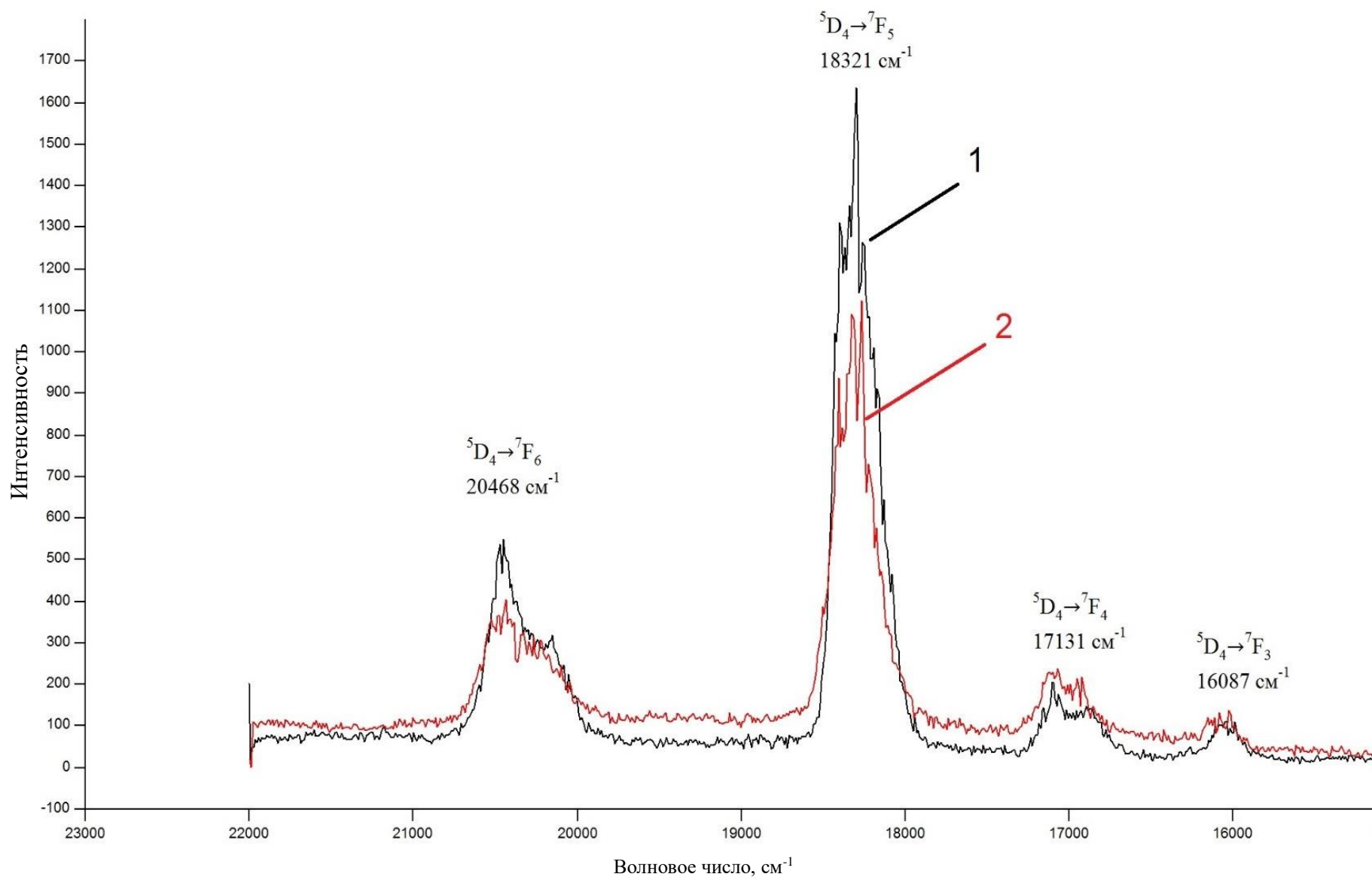


Рисунок 31 – Спектры люминесценции пара-додecilоксibenзоата (1) и пара-октадецилоксибензоата (2) тербия(III)

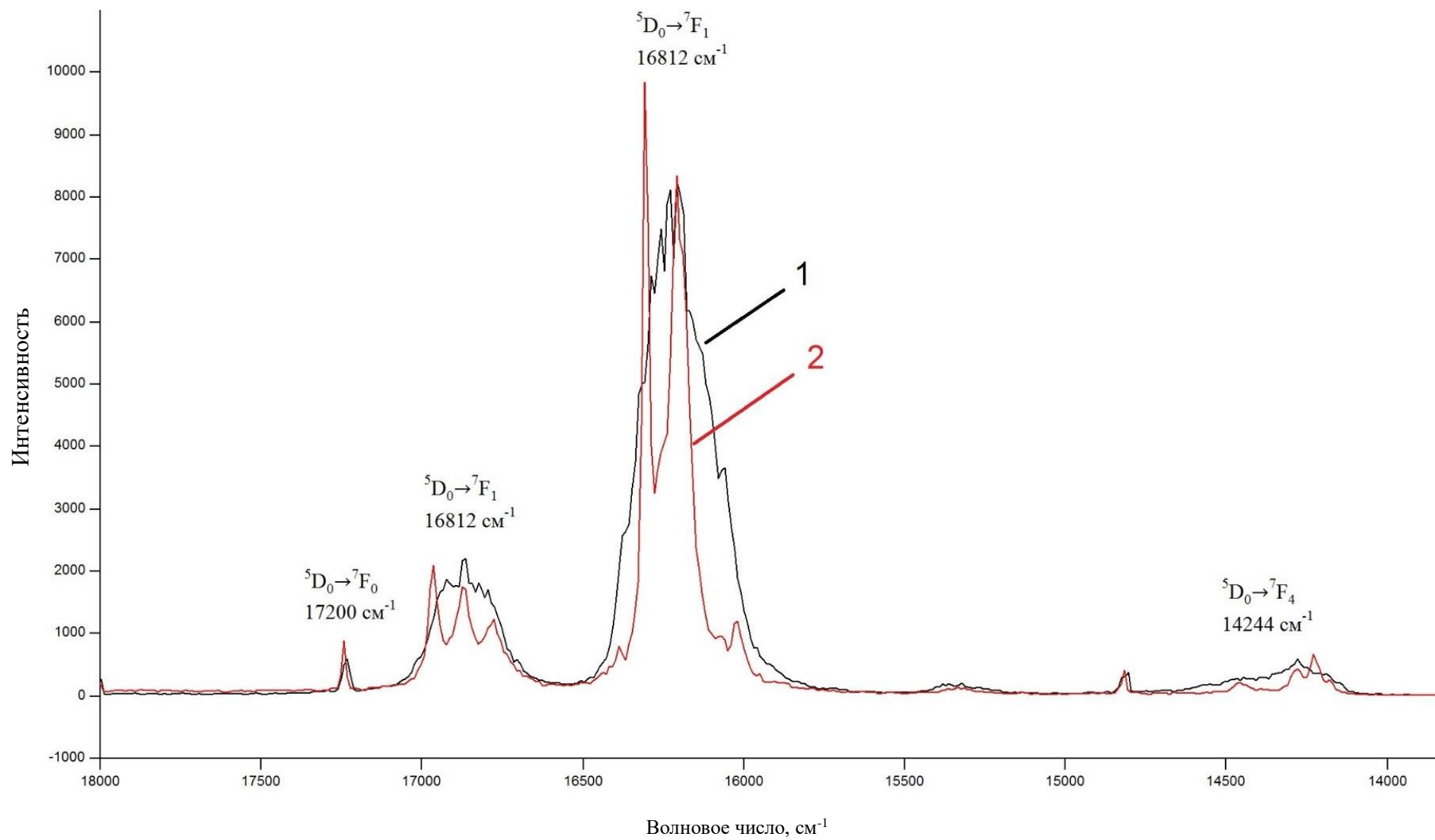


Рисунок 32 – Спектры люминесценции пара-додецилоксибензоата (1) и пара-октадецилоксибензоата (2) европия(III)

В случае орто-додецилоксибензоатов значение энергетического зазора для тербия равно 1040 см^{-1} , а для европия(III) 4240 см^{-1} . Отсюда можно сделать вывод, что эффективным будет перенос энергии возбуждения с аниона орто-додецилоксибензойной кислоты на ион тербия(III) (рис. 33), что подтверждается экспериментом (рис. 34).

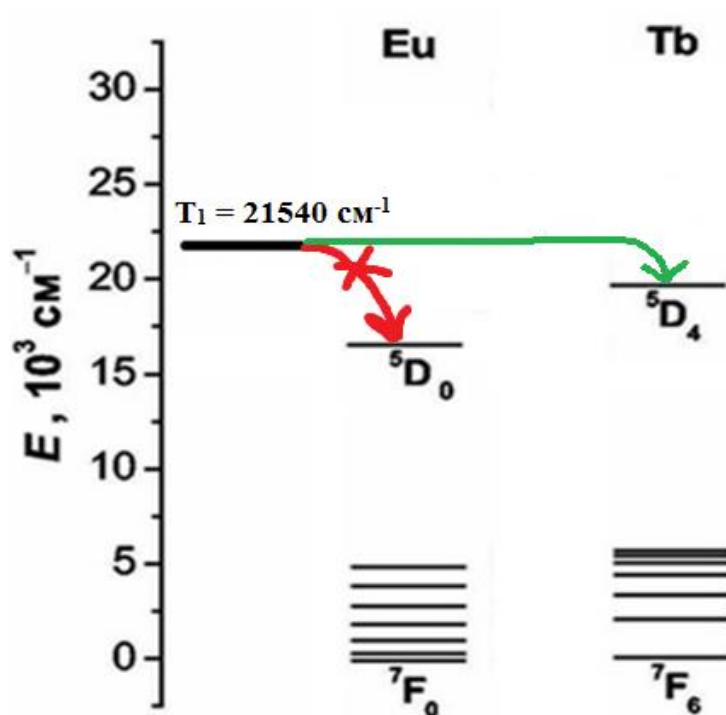


Рисунок 33 – Энергетическая диаграмма внутримолекулярного переноса орто-додецилоксибензоатов европия(III) и тербия(III)

Для увеличения интенсивности люминесценции комплексных соединений тербия(III) нами были получены смешаннолигандные комплексные соединения с 1,10-фенантролином.

На рисунках 35 и 36 представлены спектры люминесценции комплексных соединений тербия(III) с пара-додецилоксибензойной и пара-октадецилоксибензойной кислотой и их смешаннолигандных комплексов с фенантролином. Интегральная интенсивность пара-додецилоксибензоата тербия(III) при введении фенантролина увеличивается в 26,8 раза, а пара-октадецилоксибензоата – в 5,0 раз.

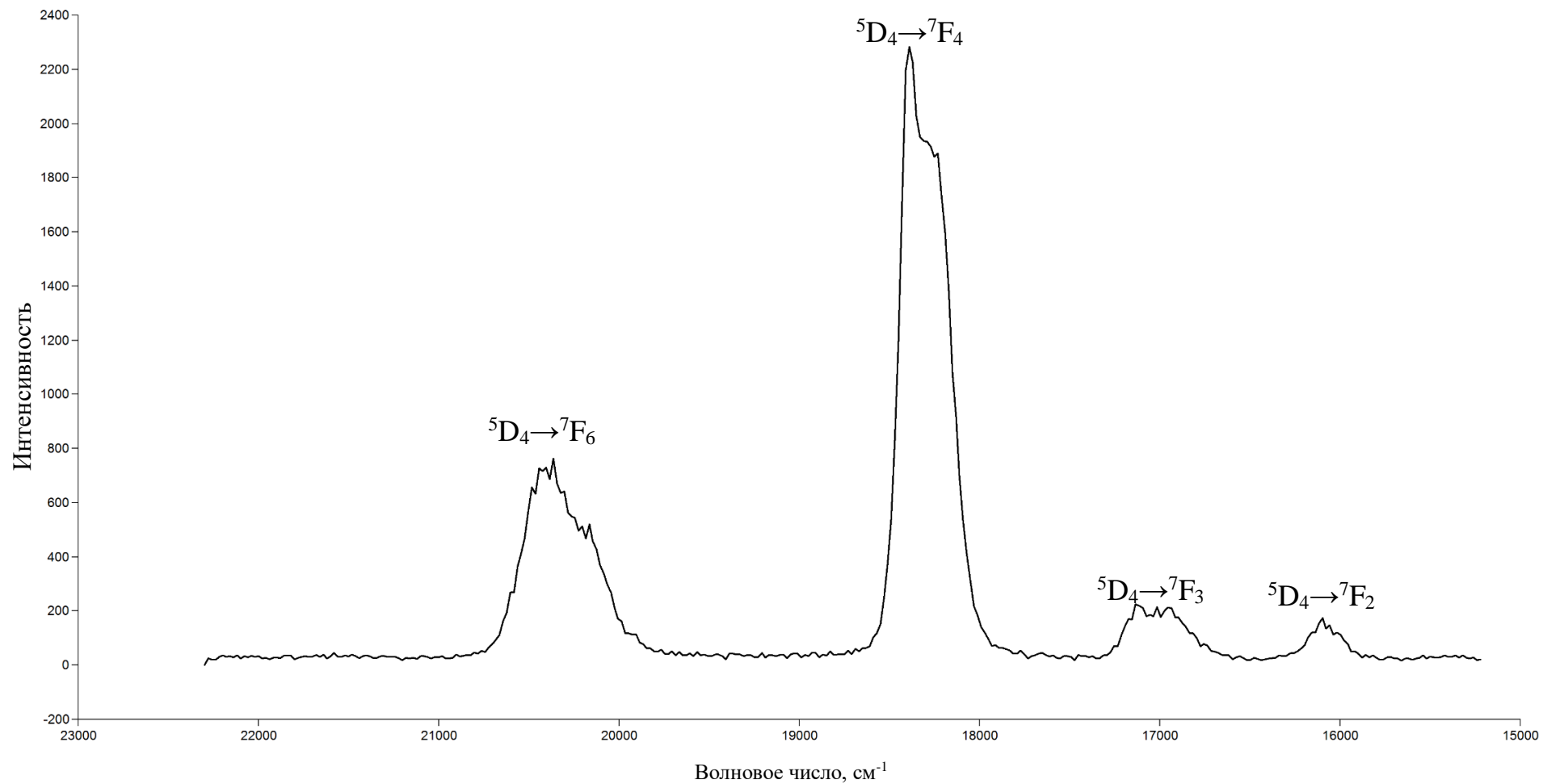


Рисунок 34 – Спектр люминесценции комплекса тербия(III) с орто-додecilоксibenзойной кислотой

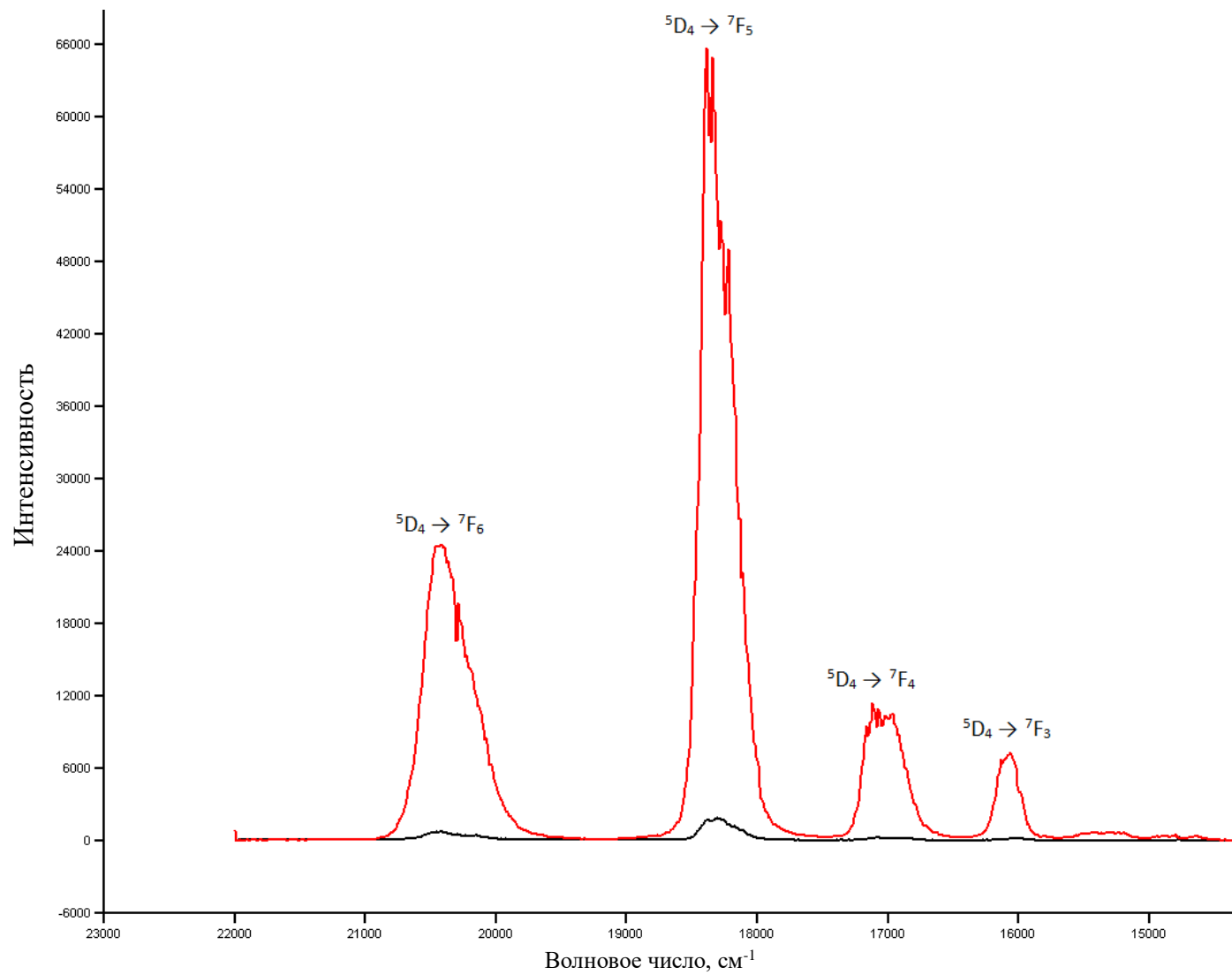


Рисунок 35 – Спектр люминесценции пара-додецилоксибензоата тербия (III) и пара-додецилоксибензоата тербия (III) с фенантролином

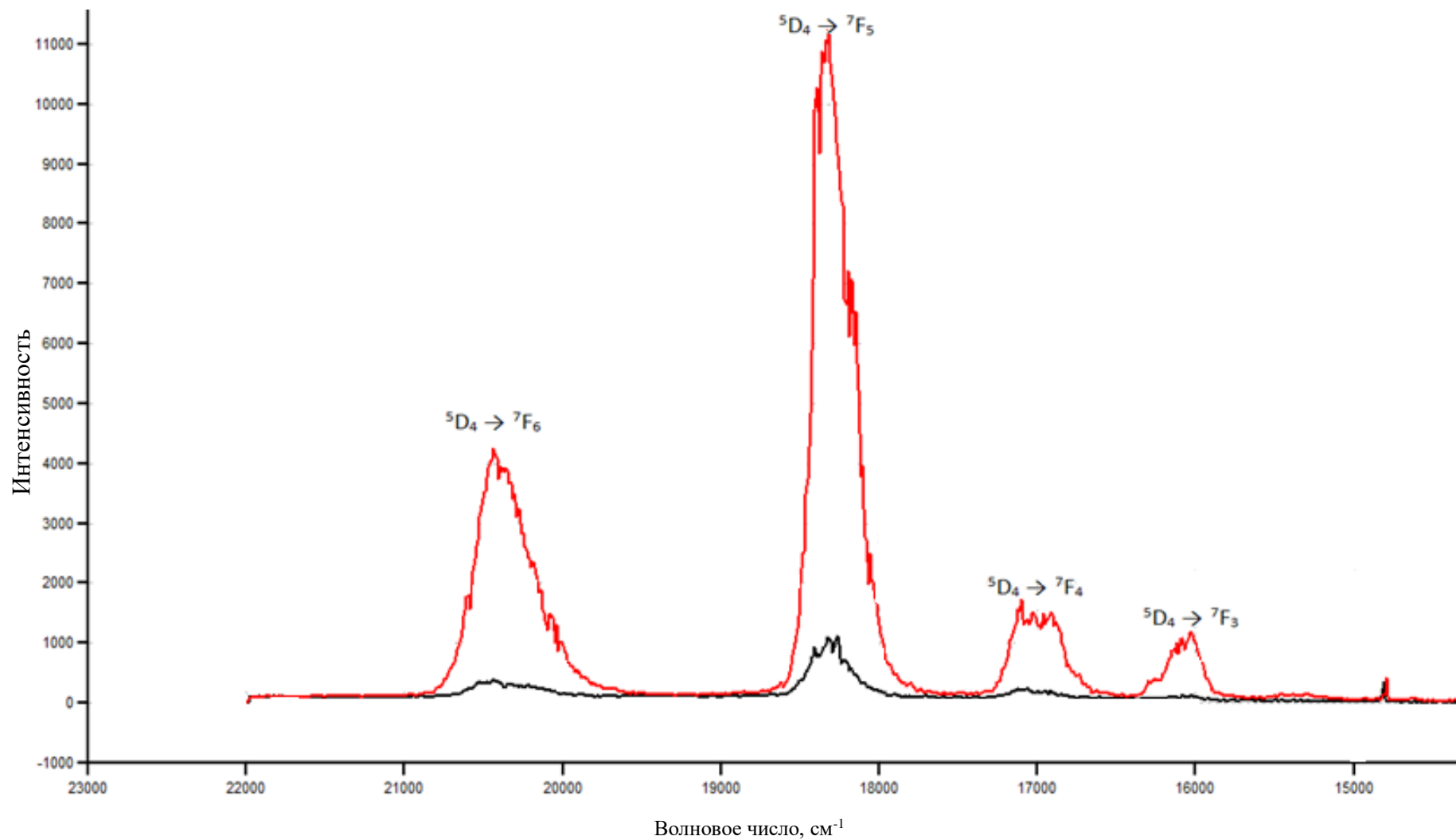


Рисунок 36 – Спектр люминесценции пара-октадецилоксибензоата тербия (III) и пара-октадецилоксибензоата тербия(III) с фенантролином

Данное увеличение люминесценции обусловлено отсутствием молекул воды во внутренней координационной сфере, которая тушит люминесценцию, а также дополнительной сенсбилизацией процесса переноса энергии возбуждения через молекулу фенантролина.

Механизм переноса энергии между органическими лигандами и ионами лантаноидов согласуется с теорией (В.Т. Панюшкин и др. Лантаноиды. Простые и комплексные соединения. – Ростов-на-Дону, 1980. – 295 с.), согласно которой перенос энергии с участием ионов лантаноидов (Eu^{3+} , Tb^{3+}) на триплетный уровень органических молекул и от него осуществляется по обменно-резонансному механизму: скорость межмолекулярно переноса энергии от лиганда к иону лантаноида определяется не физическими процессами переноса энергии, а химическими процессами внедрения молекулы триплетного лиганда в координационную сферу иона лантаноида. Что касается интенсивности полос поглощения в спектрах, то согласно теории Джадда-Офельта полосы поглощения ионов Eu^{3+} чувствительны к изменению окружения и интенсивность полос люминесценции возрастает в смешаннолигандных комплексных соединениях, что и наблюдается в эксперименте. Так как основной характеристикой люминесценции является квантовый выход, то следующим этапом было определение квантовых выходов люминесценции синтезированных комплексных соединений.

Наиболее простым методом определения квантовых выходов люминесценции, является относительный метод определения квантовых выходов в растворе, поэтому именно его мы и использовали в данной работе.

Расчет квантовых выходов вели по формуле

$$Q_x = \frac{E_x \cdot A_r(\lambda_r)}{E_r \cdot A_x(\lambda_x)} Q_r \quad (12)$$

где E – интегральная интенсивность;

A – оптическая плотность, при длине волны возбуждения;

x (индекс) – значения относящиеся к исследуемому образцу;

r (индекс) – значения относящиеся к стандартному образцу,

Q – квантовый выход;

λ – длина волны возбуждения.

В качестве стандартов нами были использованы водные растворы комплексов европия(III) и тербия(III) с 2,6-пиридиндикарбоновой кислотой(H_2Dipic) с концентрацией 10^{-6} моль/л, приготовленные в боратном буфере при pH 9,2. Квантовые выходы 0,21 и 0,12 для $[Tb(Dipic)_3]^{3-}$ и $[Eu(Dipic)_3]^{3-}$ соответственно [25].

Такие же условия были использованы для приготовления растворов исследуемых комплексов.

Определение квантовых выходов комплексов лантаноидов в растворе проводится в присутствии буферных растворов. В работе [8] используется трис-буфер pH=7,4. В работе [15] используется боратный буфер pH=9,2.

В работе [30] посвященной количественному определению Tb(III) люминесцентным методом показано, что максимальная интенсивность люминесценции наблюдается при pH около 12. Образование при этом осадка гидрооксидов лантаноидов не происходит, вследствие низкой концентрации иона лантаноида (10^{-5} ; 10^{-6} M).

В связи с этим нами была использована методика определения квантовых выходов в присутствии боратного буфера, pH=9,2, описанная в работе Латва [15].

После приготовления растворов были записаны их спектры поглощения, возбуждения и люминесценции. Спектрофлуориметр «Флюорат-02-Панорама», где в качестве источника используется импульсная ксеноновая лампа, позволяет измерять отдельно спектры фосфоресценции и спектры флуоресценции, меняя параметры измерительного строба: задержка измерения после вспышки лампы и длительность измерения. В случае флуоресценции используются малые значения обоих параметров, задержка = 0,7 и длительность = 4,8. В результате спектр содержит широкую полосу люминесценции лиганда (рисунок 37).

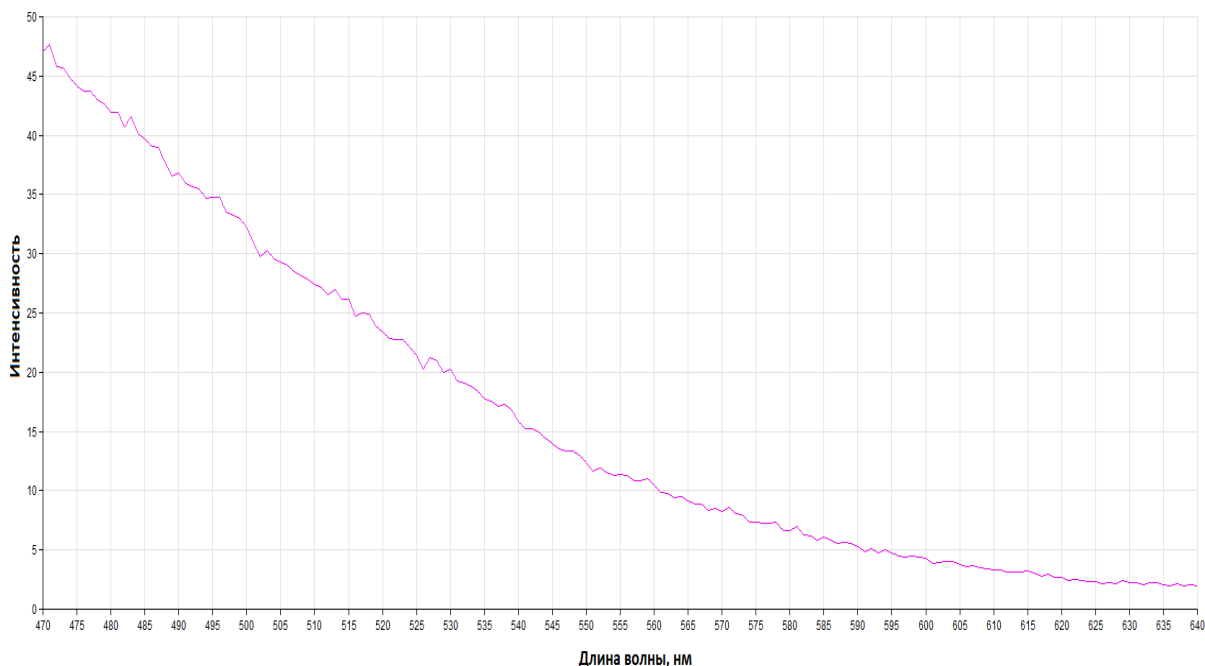


Рисунок 37 – Спектр люминесценции $[Tb(Dipic)_3]^{3-}$ (задержка 0,7 мкс, длительность 4,8 мкс)

В случае фосфоресценции нами использовались параметры, подтвержденные экспериментальным путем на примере комплексов тербия (III) и европия (III) с 2,6-пиридиндикарбоновой кислотой. Полученные спектры содержат только излучение иона лантаноида (рисунок 38 и 39). Поэтому нами при определении квантовых выходов были использованы параметры для изменения фосфоресценции.

Спектрофлуориметр «Флюорат-02-Панорама» позволяет работать в режиме фотометрии, но т.к. прибор однолучевой, то оптическая плотность была определена из спектров возбуждения при сравнении спектра возбуждения исследуемого комплекса со спектров возбуждения боратного буфера. Экспериментальные данные сведены в таблице 6, где также приведены рассчитанные квантовые выходы.

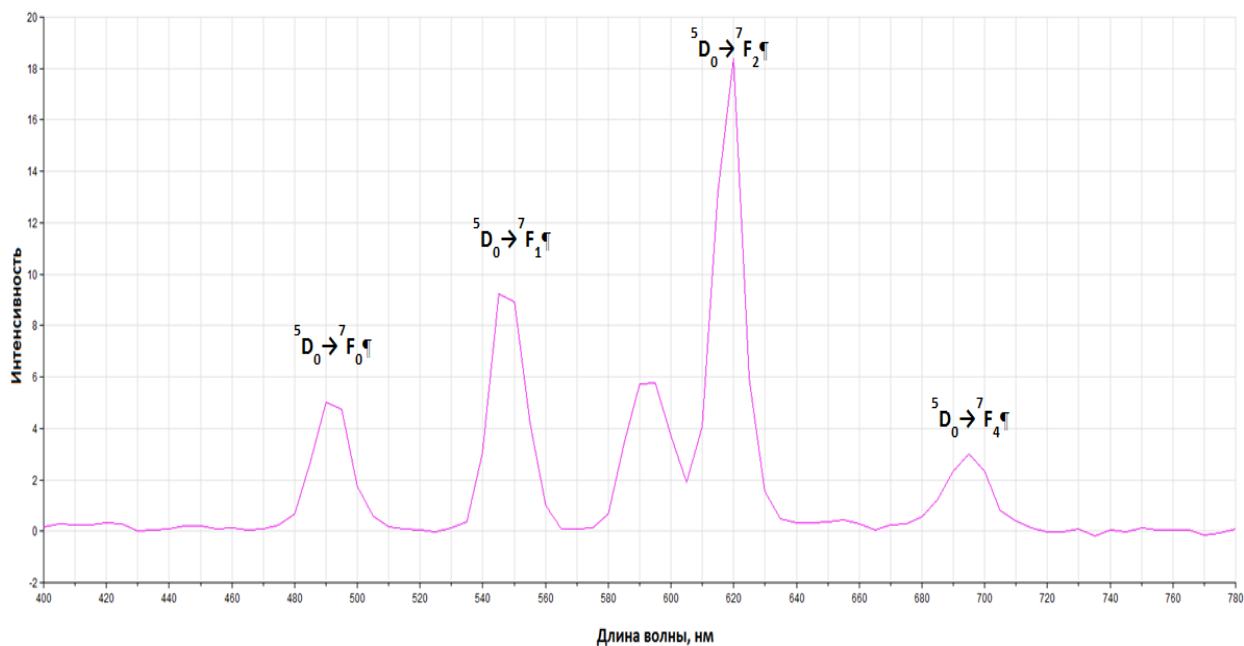


Рисунок 38 – Спектр люминесценции $[\text{Eu}(\text{Dipic})_3]^{3-}$ (задержка 20 мкс, длительность 2000 мкс)

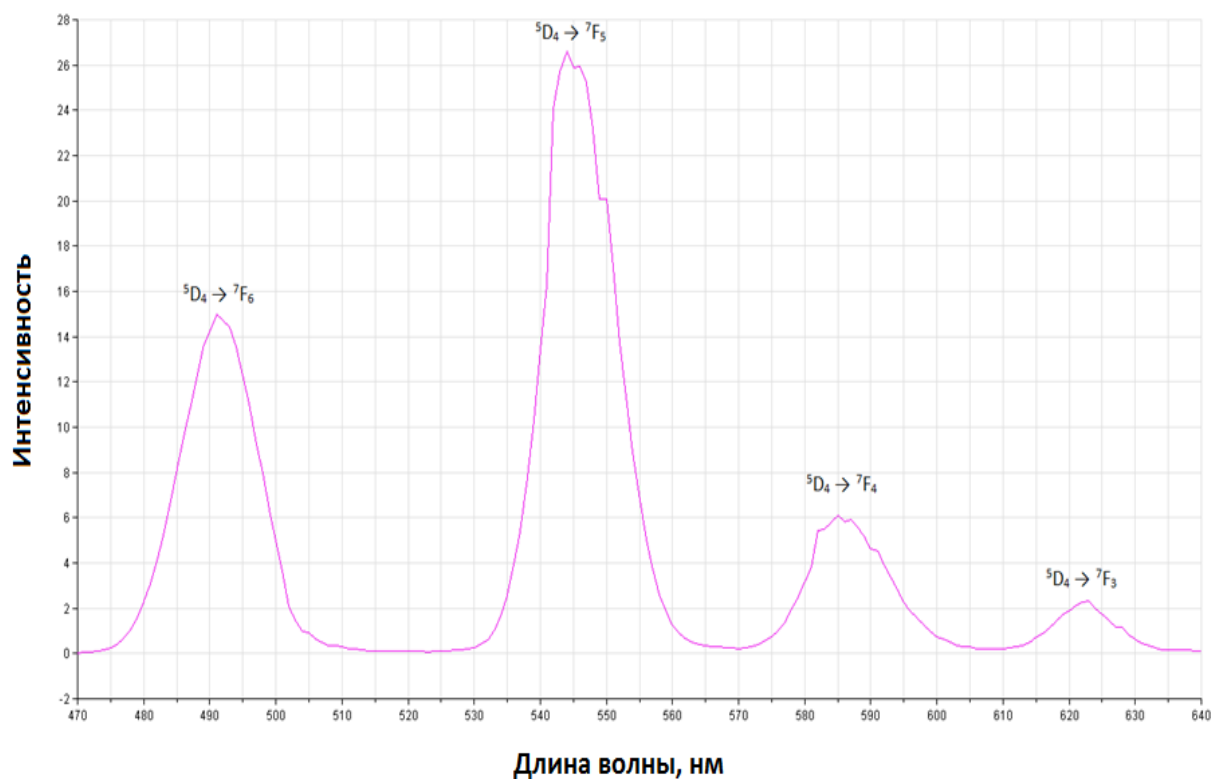


Рисунок 39 – Спектр люминесценции $[\text{Tb}(\text{Dipic})_3]^{3-}$ (задержка 20 мкс, длительность 2000 мкс)

Таблица 6 – Рассчитанные квантовые выходы для комплексов Eu^{3+} и Tb^{3+}

Соединение	Квантовый выход
$\text{TbL}^{12}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,04
$\text{GdL}^{12}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-
$\text{EuL}^{12}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,06
$\text{TbL}^{18}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,02
$\text{GdL}^{18}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-
$\text{EuL}^{18}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,08
$\text{Tb}(\text{o-L}^{12})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,02
$\text{Gd}(\text{o-L}^{12})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-
$\text{Eu}(\text{o-L}^{12})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-
$\text{TbL}^{12}_3\text{Phen}$	0,18
$\text{TbL}^{18}_3\text{Phen}$	0,14

3.3 Тонкопленочные материалы, полученные методом SpinCoating

Все полученные комплексные соединения обладают хорошей растворимостью в хлороформе. Поэтому дальнейшая работа проводилась с растворами комплексов в хлороформе.

Путём варьирования таких параметров как объём напускаемого раствора, концентрация раствора, скорость и время вращения подложки, а также визуальной оценки характера дефектов, производился подбор параметров для получения тонких плёнок наилучшего качества.

На рисунке 40 приведена микрофотография поверхности полученной из раствора комплексного соединения тербия(III) с пара-додецилоксибензойной кислотой плёнки, из которой отсутствие кристаллических вкраплений для

соединения, что можно объяснить аморфным строением пленок, что является важным параметром при создании органического светодиода.

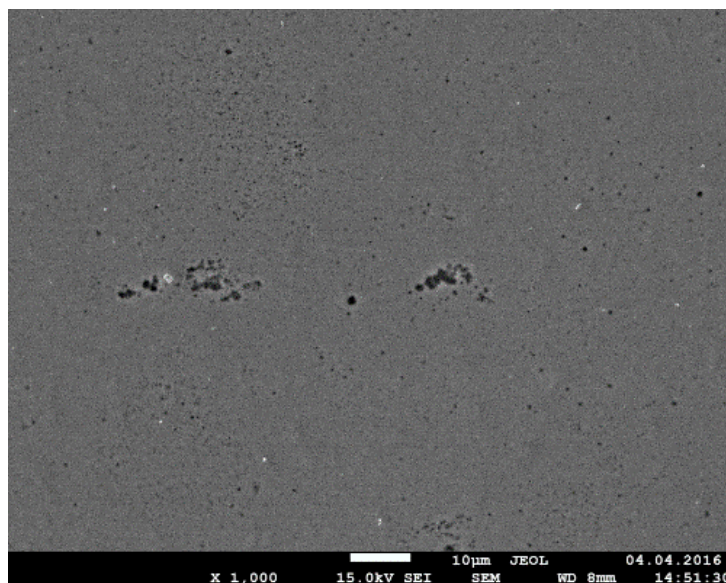


Рисунок 40 – Микрофотографии поверхности плёнки комплексного соединения тербия(III) с пара-додецилоксибензойной кислотой

Для полученной пленки был записан спектр люминесценции, который имеет аналогичный как твердого состояния вид (рис. 41).

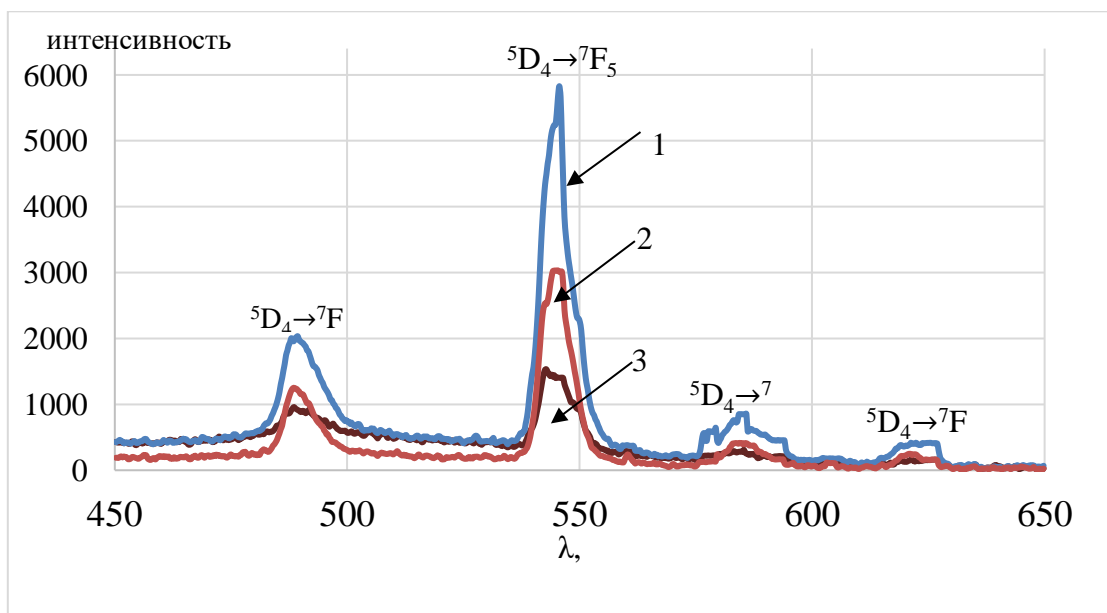


Рисунок 41 – Спектры люминесценции комплексного соединения тербия(III) с пара-додецилоксибензойной кислотой в виде раствора (1), порошка(2) и пленки (3)

3.4 Плёнки, полученные по технологии Ленгмюра-Блоджетт

Для определения возможности образования монослоя химическим соединением, записывается зависимость поверхностного давления (π , мН/м) от площади, приходящейся на одну молекулу (A_0 , Å²/мол), так называемая изотерма сжатия.

Первоначальным этапом было получение изотерм сжатия парадодецилоксибензойной кислоты, структурная формула которой представлена на рисунке 42.

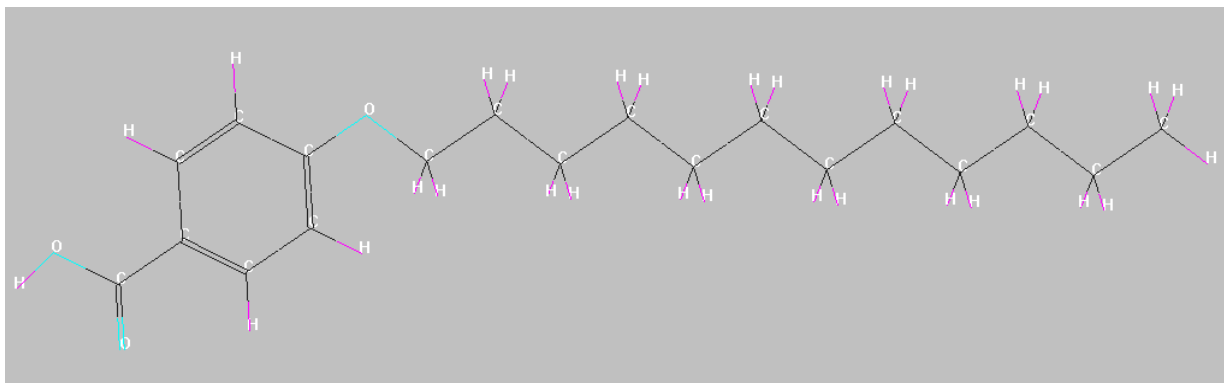


Рисунок 42 – Структурная формула молекулы пара-додецилоксибензойной кислоты

Данный лиганд был выбран, так как он является длинноцепочечным - гидрофобный хвост состоит из 12 атомов углерода -, следовательно, может образовывать пленки Ленгмюра-Блоджетт. Он также обладает эффективной люминесценцией в видимой области в комплексных соединениях с лантаноидами.

Экспериментальные исследования монослоев на поверхности водной субфазы с помощью π -A изотерм сжатия и получение образцов для последующих исследований проводилось на установке KSV Minitrough.

Поверхностное давление измерялось с помощью весов Вильгельми, на которых установлена пластинка Вильгельми, изготовленная из платины с

длинной нижней грани равной 20 мм. Точность измерения поверхностного давления составляет 0,01 мН/м (погрешность менее 1%).

Для формирования монослоев использовали раствор пара-додецилоксибензойной кислоты в хлороформе концентрацией 1,388 мг/мл. Массу вещества для приготовления рабочего раствора определяли исходя из величины площади молекулы, которую рассчитывали, измеряя расстояние между атомами в молекуле, с помощью компьютерной программы «HyperChem». При взвешивании навески пара-додецилоксибензойной кислоты точность взвешивания составляла 0,0001 г. Для очистки хлороформа от примеси этанола, его несколько раз встряхивали с водой (в соотношении 2:1 об.). Затем хлороформ высушивали над хлористым кальцием и перегоняли без доступа влаги воздуха над небольшим количеством ангидрида фосфора при температуре 61,2⁰С. «Абсолютированный» хлороформ хранили в герметичной закрытой посуде из темного стекла. При приготовлении рабочего раствора погрешность составляла порядка 1%.

В качестве водной субфазы была взята бидистиллированная вода. После подготовки установки к работе на поверхность очищенной субфазы микрошприцом наносили рабочий раствор вещества в хлороформе. Объем наносимого раствора подбирали исходя из расчетов величины площади молекулы, так, чтобы сжатие начиналось с газофазного состояния монослоя. После испарения в течении 15 минут растворителя, приступали к регистрации $\pi - A$ изотерм. Запись осуществлялась при различных скоростях сжатия барьеров и объёмах наносимого вещества. Запись изотерм сжатия проводили при постоянной температуре равной 22,5 ± 1⁰С.

На рисунке 43 представлена изотерма сжатия монослоя пара-додецилоксибензойной кислоты на поверхности водной субфазы: Скорость сжатия монослоя составляла 10 мм/мин.

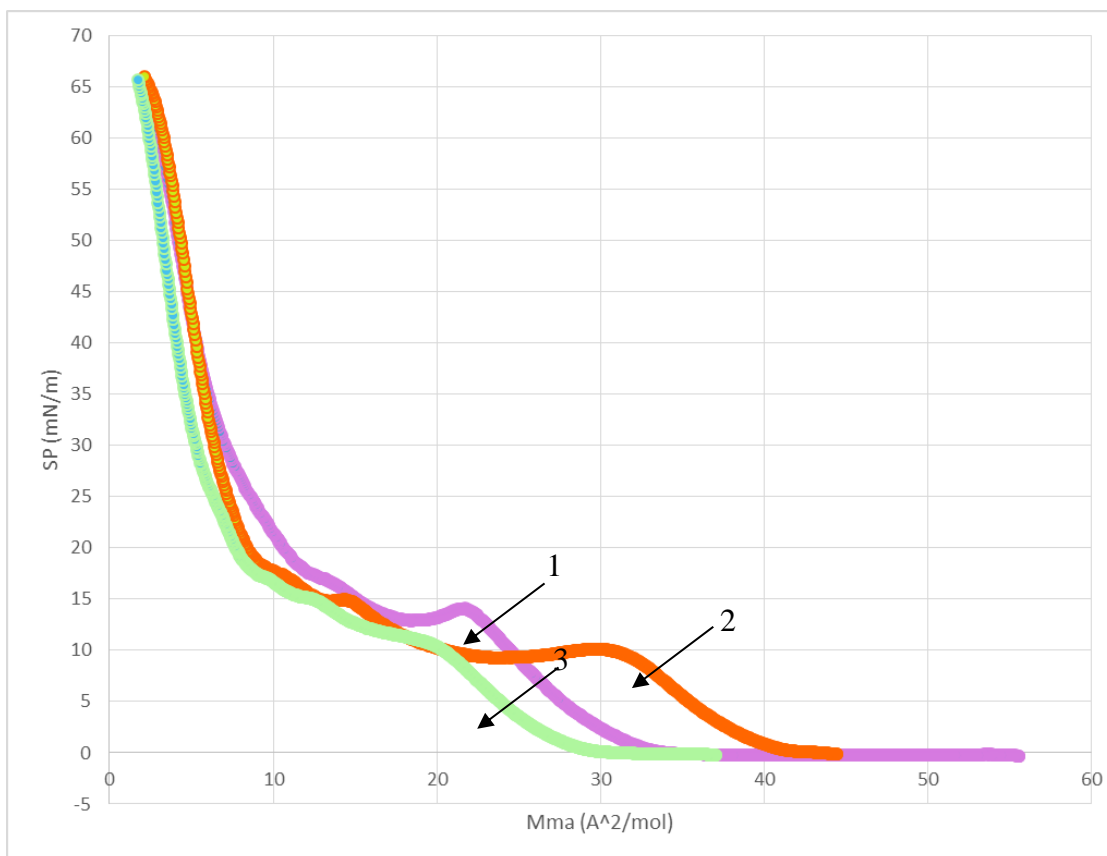


Рисунок 43 – Изотермы сжатия пара-додecilоксибензойной кислоты при разных объемах наносимого раствора (1 – 16 мкл, 2 – 20 мкл, 3 – 24 мкл)

Основные параметры, получаемые на основании изотерм сжатия монослоя: A_0 – площадь, приходящаяся на молекулу в конденсированном монослое; и $\pi_{\text{коллапса}}$ – давление, отвечающее разрушению конденсированного монослоя.

Однако на рисунке 43 видно, что изотермы имеют не классический профиль, без выраженной твердо-кристаллической фазы. и без достижения коллапса. Следовательно, параметры A_0 и $\pi_{\text{коллапса}}$ не были определены. Видно, что в области π от 0 до ~ 15 мН/м монослои находятся в состоянии «газ», ~ 15 - ~ 20 мН/м в состоянии «жидкость» и более 20 мН/м в жидко-кристаллическом состоянии.

Было сделано предположение, что молекула при сжатии на поверхности водной субфазы изменяет свою конфигурацию, как представлено на рисунке 44.

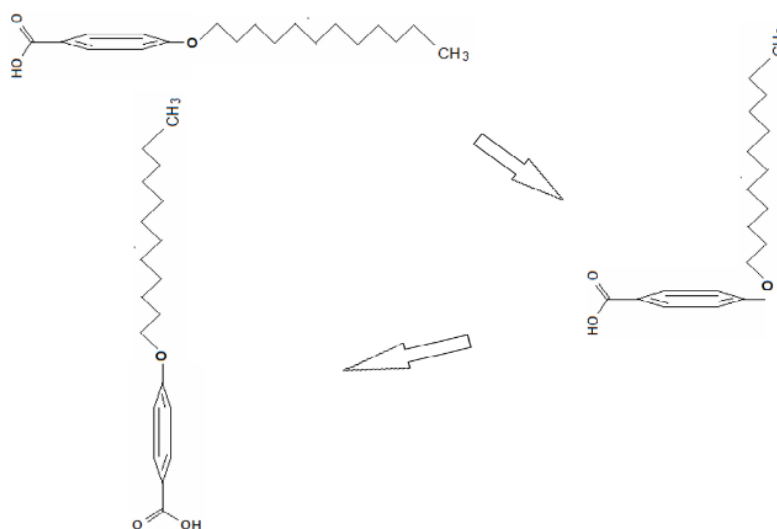


Рисунок 44 - Конфигурации молекулы пара-додecilоксibenзойной кислоты

При уменьшении площади приходящейся на молекулу амфифильный хвост выталкивается из поверхности водной субфазы и занимает положение перпендикулярное ей. При дальнейшем уменьшении площади молекула полностью поднимается над субфазой, сохраняя возможность совершать вращательные движения вокруг своей оси. При дальнейшем сжатии молекула теряет эту возможность, так как происходит межмолекулярное перекрытие р-орбиталей в бензольных кольцах (стекинг-взаимодействие). В связи с этим пленку Ленгмюра можно представить как упорядоченную кристаллическую структуру, состоящую из бензольных колец у основания (рисунок 45).

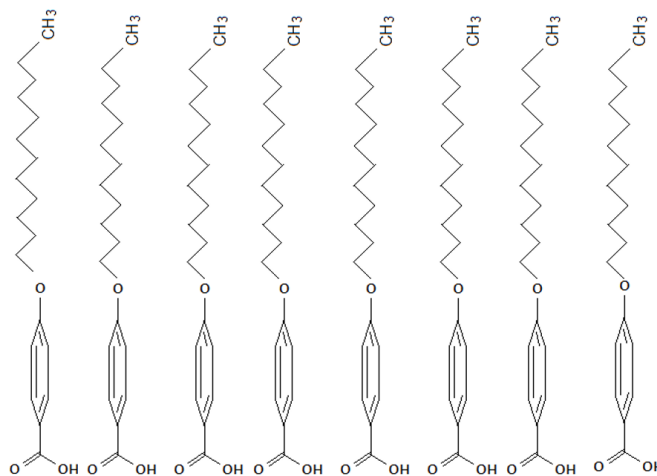


Рисунок 45 – Упорядоченная кристаллическая структура, состоящая из бензольных колец (стекинг-взаимодействие)

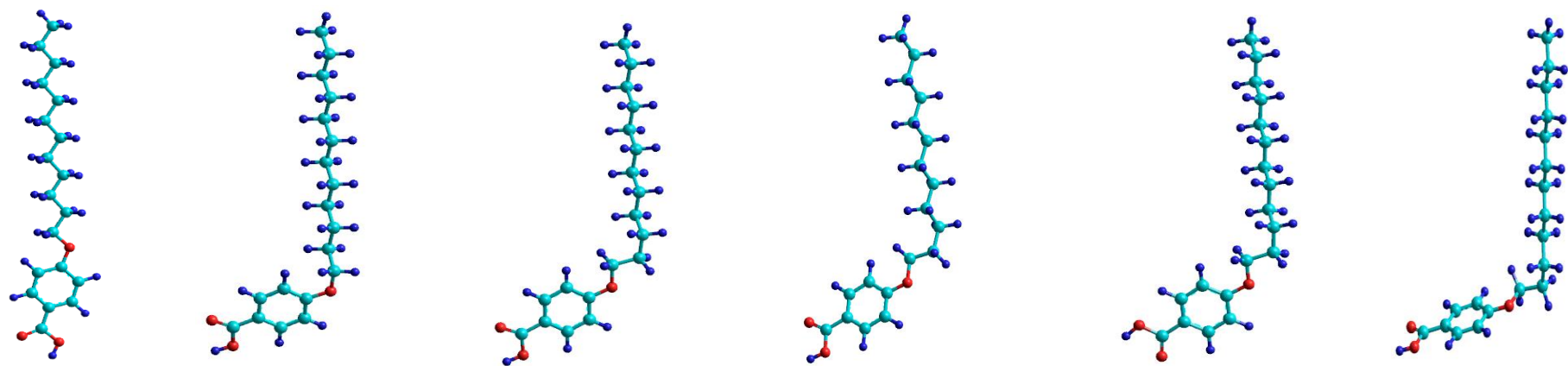
С помощью компьютерной программы HyperChem полуэмперическим квантовохимическим методом AM1 была изучена относительная устойчивость конформационных изомеров пара-додецилоксибензойной кислоты (рис. 46).

Из приведенных данных можно видеть, что исследуемого лиганда реализуется большое число конформационных изомеров с близкой энергетической устойчивостью в пределах разности энергий между изомерами менее 2 ккал/моль. Это может свидетельствовать о том, что изотерма сжатия исследуемого лиганда будет характеризоваться большим числом изломов, отражающих переходы между структурно различными формами лиганда.

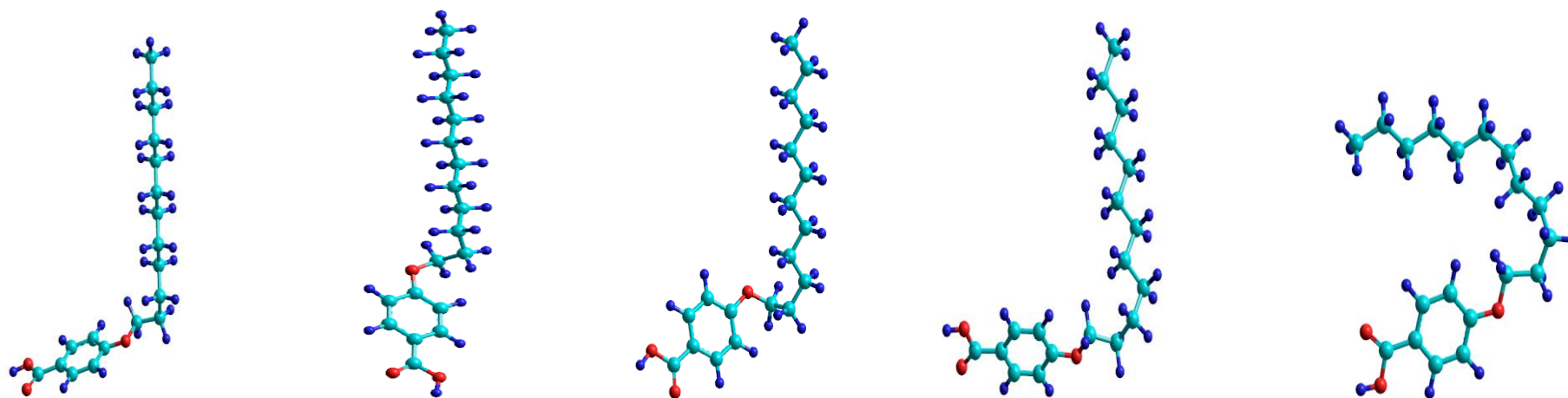
Для определения минимальной величины эффективной площади молекулы исследуемого лиганда были изучены кластеры из 36 молекул изучаемой кислоты и различного числа молекул воды в водном подслое толщиной около 10\AA (рис. 47).

Таким образом, производился учет сжатия от практически не взаимодействующих молекул кислоты до состояния соответствующего их плотной упаковки, что соответствовало изучаемому диапазону предельной площади поверхности молекулы изучаемой кислоты в монослое на поверхности водной фазы от 50 до $21\text{\AA}^2/\text{молекулу}$.

Строились модельные кластеры из заранее оптимизированных методом молекулярной механики в приближении силового поля MM+ молекул изучаемой кислоты, которые размещались вертикально и периодически на поверхности нанопленки воды толщиной 10\AA с углублением на высоту фрагмента бензойной кислоты. Размер подслоя из молекул воды прогрессивно уменьшался по площади для моделирования эффекта сжатия монослоя изучаемой кислоты на нанопленке воды.

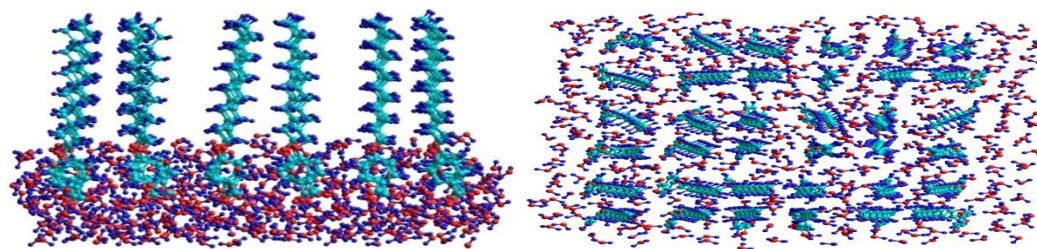


$\Delta E= 0$ $\Delta E= 0,01$ ккал/моль $\Delta E= 0.61$ ккал/моль $\Delta E= 0.63$ ккал/моль $\Delta E= 0.66$ ккал/моль $\Delta E= 1.13$ ккал/моль

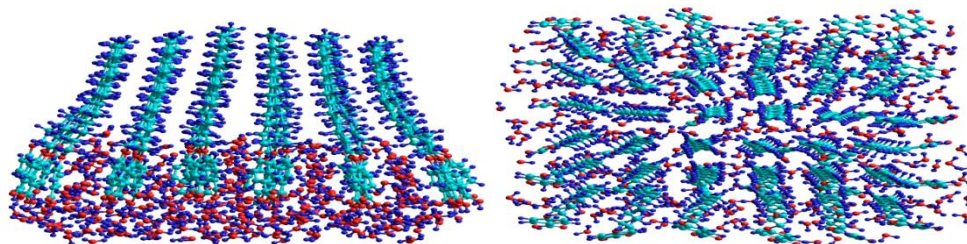


$\Delta E= 1.17$ ккал/моль $\Delta E= 1.19$ ккал/моль $\Delta E= 1.40$ ккал/моль $\Delta E= 2.01$ ккал/моль $\Delta E= 2.65$ ккал/моль

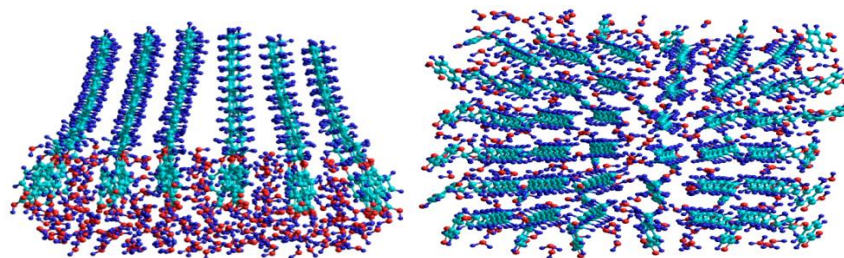
Рисунок 46 – Конформационные изомеры пара-додecilоксибензойной кислоты



$$S_{\text{эфф.}} = 44,5 \text{ \AA}^2/\text{молекулу}$$



$$S_{\text{эфф.}} = 29,5 \text{ \AA}^2/\text{молекулу}$$



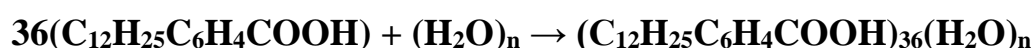
$$S_{\text{эфф.}} = 23,0 \text{ \AA}^2/\text{молекулу}$$

Рисунок 47 – Оптимизированные структуры модельных кластеров монослоя пара-додecilоксibenзойной кислоты с указанием эффективной величины площади молекулы

В ходе расчетов производилась оптимизация молекулярной геометрии изучаемых модельных кластеров методом сопряженных градиентов Поллака-Рибера по достижению по достижению оптимизационного предела в 0,2 ккал/моль, а далее блок-диагональным методом Ньютона-Рафсона без каких-либо ограничений по симметрии или структурных характеристик по достижению оптимизационного предела в 0,05 ккал/моль. Для оптимизированных методом Ньютона-Рафсона структур модельных кластеров также применялась дополнительная проверка путем оптимизации градиентным методом Флетчера-Ривза для поиска альтернативных более глубоко лежащих по энергии минимумов ППЭ в окрестности предварительно найденного минимума ППЭ. Все расчеты геометрии изучаемых модельных кластеров были выполнены с помощью программного пакета HyperChem.

Оптимизированные структуры модельных кластеров монослоя изучаемой кислоты приведены на рисунках ниже в двух проекциях с указанием эффективной величины площади молекулы. Можно видеть, что наибольшая величина $S_{эфф}=44,5 \text{ \AA}^2/\text{молекулу}$. Взаимодействие между молекулами изучаемой кислоты в монослое происходит лишь для небольших группировок, в свою очередь, при $S_{эфф}= 23,0 \text{ \AA}^2/\text{молекулу}$ все молекулы кислоты взаимодействуют в монослое между собой. Таким образом, можно оценить минимальную величину предельной площади молекулы изучаемой кислоты в монослое Ленгмюра на поверхности водной субфазы в $23,0 \text{ \AA}^2/\text{молекулу}$.

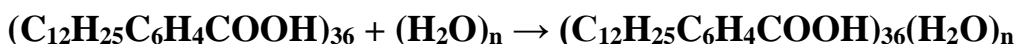
Также была рассчитана энергетика образования модельного монослоя Ленгмюра изучаемой кислоты на нанопленке воды с помощью следующего формализованного уравнения:



Рассчитанные значения нормированной на число молекул кислоты энергии образования кластера модельного монослоя Ленгмюра изучаемой

кислоты при $S_{эфф.} = 23,0 \text{ \AA}^2/\text{молекулу}$ составило величину $-26,35$ ккал/молекулу.

Нами также была рассчитана энергетика образования модельного монослоя Ленгмюра изучаемой кислоты на нанопленке воды с учетом возможного процесса участия в процессе самоассоциированных кластеров кислоты с помощью следующего формализованного уравнения:



Рассчитанное значение энергии самоассоциации молекул изучаемой кислоты в ее вертикально упорядоченных кластерах из 6×6 молекул составляет -25.19 кДж/моль на молекулу. С учетом возможного процесса самоассоциации молекул изучаемой кислоты рассчитанное значение энергии образования монослоя Ленгмюра при $S_{эфф.} = 23,0 \text{ \AA}^2/\text{молекулу}$ составляет -1.16 ккал/моль на молекулу кислоты.

Следующим этапом работы было изучение изотерм сжатия и перенос на подложку монослоя пара-додецилоксибензоата тербия(III). На рисунке 48 представлены изотермы сжатия монослоев пара-додецилоксибензоата тербия(III) на поверхности водной субфазы. Основные параметры, получаемые на основании изотерм сжатия монослоя: A_0 - площадь приходящаяся на молекулу в конденсированном монослое; и $\pi_{\text{коллапса}}$ - давление, отвечающее разрушению конденсированного монослоя. A_0 получали экстраполяцией прямолинейного участка изотерм до $\pi=0$, а $\pi_{\text{коллапса}}$ определяли по точке перегиба. На основании изотерм сжатия определяли давление нанесения монослоев на подложку, которое выбирали в середине прямолинейного участка, отвечающего жидкоконденсированному состоянию субстрата.

В соответствии с рисунком 48, A_0 изменяется при варьировании наносимого объема. Изотермы имеют классический профиль, с хорошо выраженной кристаллической фазой и высоким давлением коллапса. Видно,

что в области π от 0 до ~ 5 мН/м монослои находятся в состоянии «газ», $\sim 5 - \sim 20$ мН/м в состоянии «жидкость» и более 20 мН/м в конденсированном («твердом») состоянии.

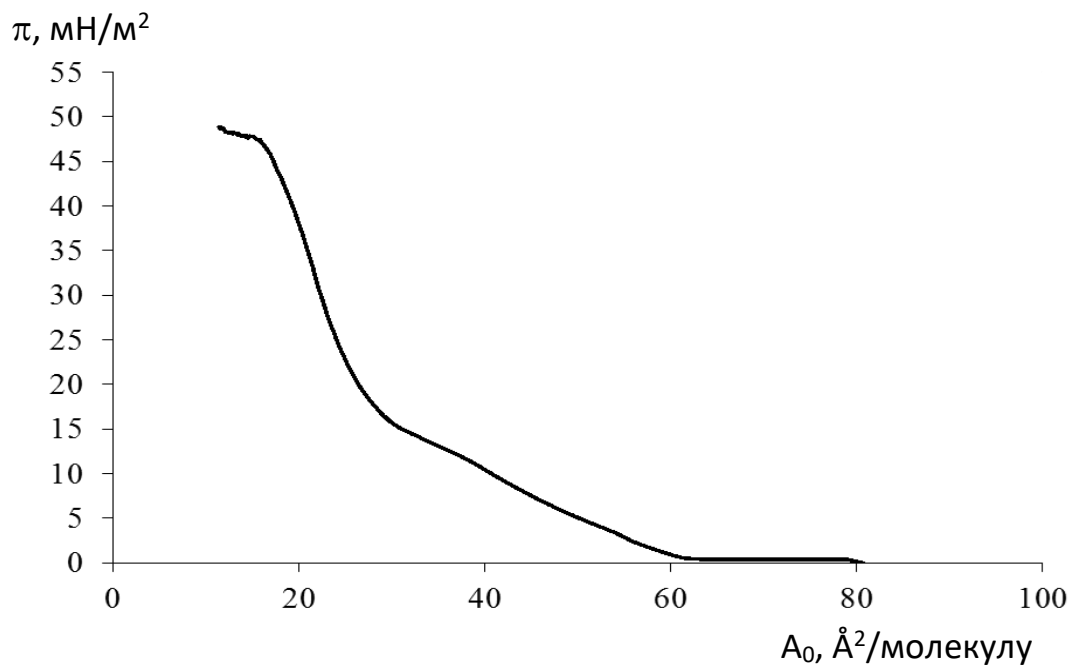


Рисунок 48 – Изотерма сжатия пара-додecilоксibenзоата тербия(III)

По результатам анализа изотерм сжатия монослоев пара-додecilоксibenзоата тербия(III) получен график зависимости A_0 от объема наносимого раствора (рис. 49).

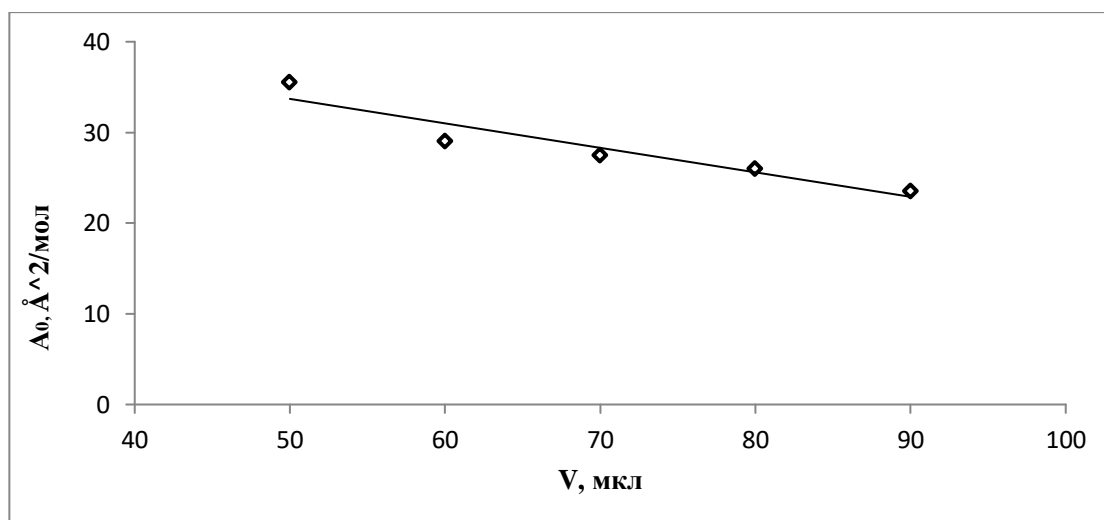


Рисунок 49 – График зависимости A_0 от объема наносимого раствора

Из рисунка 49 видно, что с увеличением объема наносимого раствора площадь, приходящаяся на молекулу комплекса уменьшается, что может указывать на образование в монослое 3D кангломератов.

Получение стабильных монослоев пара-додецилоксибензоата тербия(III) позволило впоследствии перенести их на кварцевую подложку.

Перенос монослоев с поверхности субфазы на твердую подложку методом Ленгмюра-Блоджетт проводили при температуре $22,5 \pm 1^\circ\text{C}$, поддерживая постоянной величину поверхностного давления. В качестве подложек для нанесения пленок использовались кварцевые пластины, которые предварительно обрабатывались кипячением в течении 15 минут в перекисно-аммиачном растворе, многократно ополаскивались бидистиллированной водой и сушились в инертной атмосфере. Рабочая площадь пластин $30 \times 10,75 \times 1,23$ мм.

Скорость движения барьеров и подложки через монослой составляла 10 мм/мин. После каждого цикла погружения – поднятия, т.е. нанесения двух монослоев, пленки сушили на воздухе в течении 20 минут.

Перенос монослоя осуществлялся по Y-типу. Исследуемый образец содержал четыре монослоя.

Нанесение монослоев ПАВ осуществлялось при поверхностном давлении рваном 30 мН/м.

Количественной мерой оценки степени переноса монослоев являлось значение коэффициентов переноса (k), которые были рассчитаны по формуле:

$$k = \Delta S / S_n \quad (13)$$

где S_n - площадь подложки,

ΔS - площадь, занятая монослоем на воде.

Коэффициенты переноса (k), полученные в процессе представлены в таблице 7.

Таблица 7 - Коэффициенты переноса монослоев пара-додецилоксибензоата тербия (III) на кварцевую подложку.

Монослои	Коэффициент переноса (k)
1 – 2	1
3 – 4	0,6

Из таблицы 7 видно, что при переносе первых двух слоев (перенос по одному слою на каждую сторону подложки) значение k равно 1, что указывает на перенос монослоя комплексного соединения на подложку. Далее, с увеличением числа слоев значение k уменьшается, что связано уже с нехваткой вещества на поверхности субфазы для покрытия всей площади подложки.

К сожалению зарегистрировать люминесценцию полученной ПЛБ не удалось из-за малой толщины пленки. Согласно литературным данным [41] для этого необходимо нанесение 40 и более слоев комплекса.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы комплексные соединения состава $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Tb}(\text{L})_3\text{Phen}$, где $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$, Tb^{3+} и Gd^{3+} ; $\text{L} =$ пара-октаоксибензойная (HL^8), пара-додецилоксибензойная (HL^{12}), пара-октадецилоксибензойная (HL^{18}), кислота, Phen – 1,10-фенантролин, $n=1-2$. Полученные комплексы охарактеризованы методами термогравиметрии и ИК-спектроскопии.

2. По спектрам люминесценции оценена разница между значениями энергий T_1 лиганда и ${}^5\text{D}_0$ иона Eu^{3+} с пара-додецилоксибензойная (3040 см^{-1}) и пара-октадецилоксибензойной (2950 см^{-1}) кислотами, что согласуется с экспериментальными данными.

3. Установлено, что для увеличения интенсивности люминесценции комплексных соединений тербия(III) необходимо использовать смешаннолигандные комплексные соединения с 1,10-фенантролином: интегральная интенсивность люминесценции пара-додецилоксибензоата тербия(III) при введении фенантролина увеличилась в 26,8 раза, а пара-октадецилоксибензоата тербия(III) – в 5,0 раз.

4. На основе синтезированных комплексных соединений доказана возможность получения тонкопленочных материалов методом центрифужного полива (SpinCoating). Установлено, что комплексы способны образовывать аморфные тонкие пленки, пригодные для дальнейшего практического использования.

5. По технологии Ленгмюра-Блоджетт установлено образование истинного монослоя комплекса аниона пара-октилоксибензойной кислоты с Tb^{3+} на поверхности водной субфазы и осуществлен его перенос на кварцевую подложку.

6. Изучены изотермы сжатия пара-додецилоксибензойной кислоты и установлено наличие трех фазовых переходов в псевдотвердом состоянии, что подтверждено квантовохимическими расчетами.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Хьюи, Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. – М.: Химия. – 1987.- 696 с.
2. Bünzli, J.-C. G. Benefiting from the unique properties of lanthanide ions / J.-C. G. Bünzli // Acc. Chem. Res. – 2006. – V. 39. – P. 53–61.
3. Bünzli, J.-C. G. Taking advantage of lanthanide luminescent ions / J.-C. G. Bünzli, C. Piguet // Chem. Soc. Rev. – 2005. – V. 34. – P. 1048–1077.
4. Полуэктов, Н.С. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов./ Н.С. Полуэктов, Л.И. Кононенко, Н.П. Ефрюшина, С.В. Бельтюкова. – К.: Наукова Думка, 1989. 256 с.
5. Золин, В.Ф. Редкоземельный зонд в химии и биологии / В.Ф. Золин, Л.Г. Коренева. – Москва, 1980. – 350 с.
6. Ельяшевич, М.А. Спектры редких земель / М.А. Ельяшевич. - М.: Гостехтеоретиздат, 1953. - 751 с.
7. Weissman, S.I. Intramolecular energy transfer: the fluorescence of complexes of europium / S.I. Weissman // J. Chem. Phys. - 1942. - N 10. – P. 214.
8. Latva, M. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield / M. Latva, H. Takalo. V.–M. Mikkala. C. Matachescu, J.C. Rodrigues–Ubis, J. Kankare // J. Lumin. – 1997. – V. 75. – P. 149.
9. de Sa, G.F. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes / G.F. de Sa, O.L. Malta, C de Mello Donega, A.M. Simas, R.L. Longo, P.A. Santa-Cruz, E.F. da Silva Jr. // Coord. Chem. Rev. - 2000. – V. 196. – P. 165-195.
10. Tobita, S. The paramagnetic metal effect on the ligand localized $S_1 \rightarrow T_1$ intersystem crossing in the rare-earth metal complexes with methyl salicylate / S. Tobita, M. Arakawa, I. Tanaka // J. Phys. Chem. – 1985. – V. 89. – P. 5649.

11. Brinen, J.S. Photoluminescence of lanthanide complexes. IV. Phosphorescence of lanthanum compounds / J.S. Brinen, F. Halverson, J.R. Leto // J. Chem. Phys. - 1965. – V. 42. – P. 4213.
12. Bunzli, J-C. G. New Opportunities for Lanthanide Luminescence / J-C. G. Bunzli, S. Comby, A-S. Chauvin, D.B. Caroline // Journal of rare earths. – 2007. - V.25. - P. 257– 274.
13. Gutierrez, F. Quantum chemistry-based interpretations on the lowest triplet state of luminescent lanthanides complexes. Part 1. Relation between the triplet state energy of hydroxamate complexes and their luminescence properties // F. Gutierrez, C. Tedeschi, L. Maron, J.-P. Daudey, R. Poteau. J. Azema, P. Tisnes, C. Picard // Dalton Trans. - 2004. – P. 1334.
14. Gutierrez, F. Quantum chemistry-based interpretations on the lowest triplet state of luminescent lanthanides complexes. Part 2. Influence of the electrostatic interactions on the triplet state energy of terbium complexes / F. Gutierrez, C. Tedeschi, L. Maron. J.-P. Daudey, J. Azema, P. Tisnes, C. Picard, R. Poteau // Theochem. – 2005. – V. 756. – P. 151.36.
15. Sato, S. Relations between intramolecular energy transfer efficiencies and triplet state energies in rare earth β -diketone chelates / S. Sato. M. Wada // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1970. – V. 43. – P. 1955.
16. Kido, J. Organo lanthanide complexes for electroluminescent materials / J. Kido, Y. Okamoto // Chem. Rev. – 2002. -V.102. - P. 2357.
17. Каткова, М.А. Координационные соединения редкоземельных металлов с органическими лигандами для электролюминесцентных диодов / М.А. Каткова, А.Г. Витухновский, М.Н. Бочкарев // Успехи химии. - 2005. - Т. 74. - № 12. - С. 1193-1215.
18. Utochnikova V. V. et al. Mixed–ligand terbium terephthalates: Synthesis, photophysical and thermal properties and use for luminescent terbium terephthalate thin film deposition // J. Photochem. Photobiol. – A Chem. 2013. –С. 253.

19. Bin, Hu. Photoacoustic and luminescence spectra study on the effects of chlorine substituent on the energy transfer of Eu(III)–chlorobenzoic acid / Bin Hu, Da Chen, Qingde Su // *Spectrochimica Acta Part A*. – 2007. – Vol. 66. – P. 273-276.
20. Viswanathan, S. 2-Chloro-5-nitrobenzoato complexes of Eu(III) and Tb(III) – A 1D coordination polymer and enhanced solution luminescence. / S. Viswanathan, Ana de Bettencourt-Dias // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2006. - Vol. 9. - P. 444-448.
21. Ercules, T. Synthesis, crystalline structure and photoluminescence investigations of the new trivalent rare earth complexes (Sm³⁺, Eu³⁺ and Tb³⁺) containing 2-thiophenecarboxylate as sensitizer / Ercules E.S. Teotonio, Maria Claudia F.C. Felinto, Hermi F. Brito, Oscar L. Malta, Antonio C. Trindade, Renato Najjar, Wieslaw Streck // *Inorganica Chimica Acta*. – 2004. - Vol. 357. – P. 451–460.
22. Pei, J. Synthesis and fluorescence studies on novel complexes of Tb (III) and Eu(III) with 4-(9*H*-carbazol-9-yl) benzoic acid. / Pei J., Geng Xiaotian, Yan Jianbo, Zhang Yanhui, Zhao Ying, Wang Yunyou, Sun Bo // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1998.
23. Fan, J. Lanthanide complexes with 8-quinolinyloxyacetate (qoa): Synthesis and supramolecular assembly by hydrogen bonds / J. Fan, Zhi-Hong Wang, Zhuo-Fen Huang, Xia Yin, Wei-Guang Zhang // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2010. - V. 13. - Is. 5. – P. 659-662.
24. Zolin, V.F. Spectroscopy of europium and terbium pyridine-carboxylates / V.F. Zolin, L.N. Puntus, V.I. Tsaryuk, V.A. Kudryashova, J. Legendziewicz, P. Gawryszewska, R. Szostak // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2004. - V.380. - P.279–284.
25. Zolin, V.F.. Spectroscopy of related series of Eu and Tb carboxylates // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2004. - V.380. – P.101–106.
26. Zolin, V.F. Spectroscopy of Eu³⁺ and Tb³⁺ pyridine- and pyrazine-2-carboxylates / V.F. Zolin, V.I. Tsaryuk, V.A. Kudryashova, K.P. Zhuravlev, P.

- Gawryszewska, J. Legendziewicz, R. Szostak. // *Journal of Alloys and Compounds*. -2008. -V.451. P. 149–152.
27. Tsaryuk, V. Blocking effect of ligand spacer groups on the luminescence excitation of europium aromatic carboxylates / V. Tsaryuk, V. Zolin, K. Zhuravlev, V. Kudryashova, J. Legendziewicz, R. Szostak // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2008. – Vol. 451. – P. 153-157.
28. Tsaryuk, V. Regulation of excitation and luminescence efficiencies of europium and terbium benzoates and 8-oxyquinolates by modification of ligands. / V. Tsaryuk, K. Zhuravlev, V. Zolin, P. Gawryszewska, J. Legendziewicz, V. Kudryashova, I. Pekareva // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2006. – Vol. 177. – P. 314-323.
29. Hilder, M. Spectroscopic properties of lanthanoid benzene carboxylates in solid state: Part 1. / M. Hilder, P.C. Junk, U.H. Kynast, M.M. Lezhnina // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2009. – Vol. 202. – P. 10-20.
30. Zhuravlev, K.V. Optical spectroscopy of europium 3,5-dinitrosalicylates - Intense red luminophores / K.V. Zhuravlev, V. Tsaryuk, V. Kudryashova, Yu. Zolin, J. Yakovlev, J. Legendziewicz // *Spectrochimica Acta Part A*. – 2009. - V.72. – P. 1020–1025.
31. Zhuravlev, K. Novel highly luminescent europium dinitrosalicylates / K. Zhuravlev, V. Tsaryuk, J. Legendziewicz, V. Kudryashova, P. Gawryszewska // *Optical Materials*. -2009. - V. 31. - P. 1822 - 1824.
32. Kuhn, H. Spectroscopy of monolayer assemblies / H. Kuhn, D. Mobius, H. Bucher // *Techniques of Chemistry* (Eds A.Weissberger, B.W. Rossiter) – New - York, Toronto: Wiley. - 1972. – V.1, pt. III B. – P. 507.
33. Биофизическая химия / Ч. Кантор, П Шиммель; А.А. Богданова. — Т. 1. — Москва: МИР, 1984. — 337с.
34. Старостин, В.В. Материалы и методы нанотехнологии / Под общей редакцией проф. Натрикеева Л.Н. // М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. - 2008. – 431 с.

35. Блинов, Л.М. Ленгмюровские пленки // Успехи физических наук. – 1988. – № 3. – С. 443 – 480.
36. Stoeckly, B. Equation of state of fatty-acid monolayers on water // Phys. Rev. A. - 1977. – V. 15. – P. 2558.
37. Meyerhofer D. Characteristics of resist films produced by spinning // Journal of Applied Physics. – 1978. – V. 49. – №. 7. – P. 3993-3997.
38. Bing Xu, Bing Yan Fabrication and photophysical property of Tb(III), Dy(III) and Eu(III) complex LB films containing double functional ligand of long chain mono docosyl phthalate // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 329 (2008) 7–11.
39. Bing Yan, Bing Xu Molecular assembly and photophysical properties of Langmuir–Blodgett films with novel lanthanide complexes of long chain para-dodecanoyl and para-myristoyl oxybenzoate // Applied Surface Science 254 (2008) 7237–7242.
40. Khomutov, G.B. Structural studies of Langmuir–Blodgett films containing rare-earth metal cations / G.B. Khomutov, M.N. Antipina, I.V. Bykov, K.A. Dembo, V.V. Klechkovskaya, T.V. Yurova, J. Bohr, R.V. Gainutdinov, A.L. Tolstikhina // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 198–200 (2002) 261–274.
41. Wang, J. LB films of 2-n-heptadecanoylbenzoic-rare earth and their luminescence properties / Jun Wang, Haishui Wang, Fengyi Liu, Lianshe Fu, Hongjie Zhang // Synthetic Metals 139 (2003) 163-167.
42. Weaver, M.S. Organic light-emitting diodes (LEDs) based on Langmuir-Blodgett films containing rare-earth complexes / M.S. Weaver, D.G. Lidzey, M.A. Pavier, H. Mellor, S.L. Thorpe, D.D.C. Bradley, T. Richardson, T.M. Searle, C.H. Huang, H. Lui, D. Zhou // Synthetic Metals, 76 (1996) 91-93.
43. Xu, B. Novel Langmuir–Blodgett film with ternary europium complex of long chain mono-eicosyl cis-butene dicarboxylate and 1,10-phenanthroline: Cooperative assembly and luminescence / Bing Xu, Hong-Xia Zhu, Bing Yan // Inorganic Chemistry Communications 13 (2010) 1448-1450.

44. Adati, R.D. Langmuir–Blodgett films incorporating an ionic europium complex / R.D. Adati, S.A.M. Lima, M.R. Davolos, M. Jafellicci Jr. // *Journal of Alloys and Compounds* 488 (2009) 595–598.
45. Girling, I. R. Second-harmonic generation in mixed hemicyanine: fatty-acid Langmuir-Blodgett monolayers / I. R. Girling, N. A. Cade, P. V. Kolinsky, R. J. Jones, I. R. Peterson, and M. M. Ahmad, D. B. Neal, M. C. Petty, and G. G. Roberts, W. J. Feast // *J. Opt. Soc. Am. B* / Vol. 4, No. 6 / June 1987.
46. Eva, F. Spectroscopic characterization of 1,10-phenanthroline-2,9-dicarboxylic acid and its complexes with europium (III): Luminescent europium chelates useful for analytical applications in aqueous solution / F. Eva, G. Templeton, A. Pollak // *Journal of Luminescence*. – 1989. – V. 43. – P. 195 – 205.
47. Fan, L.-L. Metal-Mediated One-Step In Situ Oxidation of 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthroline and Formation of Transition-Metal and Lanthanoid Complexes / L.-L. Fan [et al.] // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2008. – P. 3905 – 3909.
48. Колечко, Д.В. Новые люминесцентные комплексные соединения лантаноидов с 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислотой / Д.В. Колечко [и др.] // *Доклады академии наук*. – 2011. – Т. 441. – № 6. – С. 762 – 766.
49. Sammes, P.G. 1,10-Phenanthroline: A Versatile Ligand / P.G. Sammes, G. Yahiolglu // *Chem. Soc. Rev.* – 1994. – V. 23. – P. 327.
50. Teng, Q. A unified ligand electronic parameter based on ¹³C NMR spectroscopy of N-Heterocyclic carbene complexes / Q. Teng, H.V. Huynh // *Dalton Trans.* – 2017. – V. 46. – I. 3. – P. 614 – 627.
51. Halcrow, B.E. Derivatives of o-phenanthroline / B.E. Halcrow, W.O. Kermack // *J. Chem. Soc.* – 1946. – V. 43. – P. 155 – 157.
52. Beller, G.B. Central Role of Phenanthroline Mono-N-oxide in the Decomposition Reactions of Tris(1,10-phenanthroline)iron(II) and -iron(III)

- Complexes / G.B. Beller, G.B. Lente, I.N. Fabian // *Inorganic Chemistry*. – 2010. – V. 49. – P. 3968 – 3970.
53. Belcher, R. The application of chelate compounds in analytical chemistry / R. Belcher // *Pure Appl. Chem.* – 1973. – V. 34. – I. 1. – P. 13 – 28.
54. Dwyer, F.P. Biological Activity of Complex Ions / F.P. Dwyer [et al.] // *Nature*. – 1952. – V. 170. – P. 190 – 191.
55. Felber, J.-P. The mechanism of inhibition of carboxypeptidase A by 1,10-phenanthroline / J.-P. Felber, T.L. Coombs, B.L. Vallee // *Biochemistry*. – 1962. – V. 1. – I. 2. – P. 231 – 238.
56. Юсов, А.Б. Синтез и строение кристаллических комплексов Np(V) с 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислотой. Комплексообразование в растворах, спектральные исследования / А.Б. Юсов [и др.] // *Радиохимия*. – 2014. – Т. 56, – №2. – С. 114 – 123.
57. Shi, Z.-F. Triaqua(1,10-phenanthroline-2,9-dicarboxylato)cobalt(II) dehydrate / Z.-F. Shi, Z.-Q. Gao, J.-Z. Gu // *Acta Crystallogr. Sect. E*. – 2010. – V. 66. – I. 4. – P. m372 – m373.
58. Moghimi, A. First Anionic 1,10-Phenanthroline-2,9-dicarboxylate Containing Metal Complex Obtained from a Novel 1:1 Proton-Transfer Compound: Synthesis, Characterization, Crystal Structure, and Solution Studies / A. Moghimi [et al.] // *Inorg. Chem.* – 2003. – V. 42. – I. 5. – P. 1616 – 1624.
59. Dean, N.E. Affinity of the Highly Preorganized Ligand PDA (1,10-Phenanthroline-2,9-dicarboxylic acid) for Large Metal Ions of Higher Charge. A Crystallographic and Thermodynamic Study of PDA Complexes of Thorium(IV) and the Uranyl(VI) ion / N.E. Dean [et al.] // *Inorg. Chem.* – 2008. – V. 47. – I. 6. – P. 2000 – 2010.
60. Melton, D.L. Complexes of Greatly Enhanced Thermodynamic Stability and Metal Ion Size-Based Selectivity, Formed by the Highly Preorganized Non-Macrocyclic Ligand 1,10-Phenanthroline-2,9-dicarboxylic Acid. A Thermodynamic and Crystallographic Study / D.L. Melton, D.G. VanDerveer, R.D. Hancock // *Inorg. Chem.* – 2006. – V. 45. – I. 23. – P. 9306 – 9314.

61. Kaur, N. A novel 1,10-phenanthroline based chemosensor for differential metal ion sensing and constructing molecular logic gates / N. Kaur, P. Alreja // *Tetrahedron Letters*. – 2015. V. 56. – I. 1. – P. 182 – 186.
62. Mullins, S.T. Preparation of some new intercalating europium(III) sensitizers / S.T. Mullins [et al.] // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*: – 1996. – V. 1. – P. 75 – 81.
63. Newkome, G.R. α -Methyl Functionalization of Electron-Poor Heterocycles: 2,9-Bis(chloromethyl)-1,10-phenanthroline. Synthesis of a [3.3]Cyclophane Containing the 1,10-Phenanthroline Moiety / G.R. Newkome [et al.] // *J. Org. Chem.* – 1983. – V. 48. – I. 25. – P. 5112 – 5114.
64. Chandler, C.J. Synthesis of some 2,9 - disubstituted - 1,10 - phenanthrolines / C.J. Chandler, L.W. Deady, J.A. Reiss // *J. Heterocycl. Chem.* – 1981. – V. 18. – P. 599 – 601.
65. Gao, Q. Synthesis and Structure of a La(III) Complex of 1,10-Phenanthroline-2,9-dicarboxylate: a Three dimensional Network via Hydrogen Bonding Interactions / Q. Gao [et al.] // *Chin. J. Struct. Chem.* – 2008. – V. 27. – I. 2. – P. 137 – 142.
66. Harbuzaru, B.V. A Miniaturized Linear pH Sensor Based on a Highly Photoluminescent Self-Assembled Europium(III) Metal-Organic Framework / B.V. Harbuzaru [et al.] // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2009. – V. 48. – I. 35. – P. 6476 – 6479.
67. Miao, Y.-L. Chloride templated formation of $[\text{Dy}_{12}(\text{OH})_{16}]^{20+}$ cluster core incorporating 1,10-phenanthroline-2,9-dicarboxylate / Y.-L. Miao [et al.] // *CrystEngComm*. – 2011. – V. 13. – I. 10. – P. 3345 – 3348.
68. Miao, Y.-L. Two novel Dy_8 and Dy_{11} clusters with cubane $[\text{Dy}_4(\mu_3\text{-OH})_4]^{8+}$ units exhibiting slow magnetic relaxation behavior / Y.-L. Miao [et al.] // *Dalton Trans.* – 2011. – V. 40. – I. 39. – P. 1022 – 10236.

69. Джардималиева, Г.И. Макромолекулярные карбоксилаты металлов / Г.И. Джардималиева, А.Д. Помогайло // Успехи химии. – 2008. – Т. 77. – С. 270 – 315.
70. Гарновский, А.Д. Современные аспекты синтеза металлокомплексов. Основные лиганды и методы / А.Д. Гарновский, И.С. Васильченко, Д.А. Гарновский // Ростов-на-Дону: ЛаПо. – 2000. – 335 с.
71. Колоколов, Ф.А. Люминесцентные комплексы лантаноидов с карбоксильными лигандами / Ф.А. Колоколов [и др.] // Вестник Южного научного центра. – 2016. – Т. 12. – №4. – С. 25 – 32.
72. Колечко, Д.В. Люминесценция координационных соединений лантаноидов с [2-(аминокарбонил)фенокси]уксусной кислотой / Д.В. Колечко [и др.] // Химия и химическая технология. – 2008. – Т. 51. – №12. – С. 49 – 51.
73. Klunkowski, A.M. Emission enhancement of Eu(III) and/or Tb(III) ions entrapped in silica xerogels with ZnO nanoparticles by energy transfer / A.M. Klunkowski, M. Zalewska, B. Koscielska // J. Non-Cryst. Solids. – 2006. – V. 352. – I. 40 – 41. – P. 4183 – 4189.
74. Vuojola, J. Luminescent lanthanide reporters: new concepts for use in bioanalytical applications / J. Vuojola, T. Soukka // Methods Appl. Fluoresc. – 2014. – V. 2. – I. 1. – P. 012001.
75. Bunzli, J.-C.G. Taking advantage of luminescent lanthanide ions / J.-C.G. Bunzli, C. Piguet // Chem. Soc. Rev. – 2005. – V.34 – P. 1048 – 1077.
76. Crosby, G.A. Intramolecular energy transfer in rare earth chelates. Role of the triplet state / G.A. Crosby, R.E. Whan, R.M. Alire // J. Chemical Physics. – 1961. – V. 34. – I. 3. – P. 743 – 748.
77. Crosby, G.A. Spectroscopic studies of rare earth chelates / G.A. Crosby, R.E. Whan, J.J. Freeman // J. Physical Chemistry. – 1962. – V. 66. – I. 12. – P. 2493 – 2499.
78. Eliseeva, S.V. Dimeric Complexes of Lanthanide(III) Hexafluoroacetylacetonates with 4-Cyanopyridine N-Oxide: Synthesis, Crystal

- Structure, Magnetic and Photoluminescent Properties / S.V. Eliseeva [et al.] // Eur. J. Inorg. Chem. – 2006. – V. 23. – P. 4809 – 4820.
79. Quirino, W.G. Electroluminescent devices based on rare-earth tetrakis β -diketonate complexes / W.G. Quirino [et al.] // Thin Solid Films. – 2008. – V. 517. – I. 3. – P. 1096 – 1100.
80. Belousov, Yu.A. New rare-earth metal acyl pyrazolonates: Synthesis, crystals structures, and luminescence properties / Yu.A. Belousov [et al.] // Russ. J. Coord. Chem. – 2014. – V. 40. – I. 9. – P. 627 – 633.
81. Utochnikova, V.V. Lanthanide complexes with 2-(tosylamino)benzylidene-N-benzoylhydrazone, which exhibit high NIR emission / V.V. Utochnikova [et al.] // Dalton Trans. – 2015. – V. 44. – I. 28. – P. 12660 – 12669.
82. Chen, S. Synthesis, crystal structure and effect of deuterated solvents and temperature on visible and near infrared luminescence of N4-donor Schiff base lanthanide complexes / S. Chen [et al.] // J. Lumin. – 2014. – V. 149. – P. 75 – 85.
83. Dexter, D.L. A theory of sensitized luminescence in solids / D.L. Dexter // J. Chemical Physics. – 1953. – V. 21. – I. 5. – P. 836 – 850.
84. Forster, V. Zwischenmolekulare energiewanderung und fluoreszenz / V. Forster // Annalen der Physik. – 1948. – V. 437. – I. 1. – P. 55 – 75.
85. Monteiro, J.H.S.K. The influence of carboxilate, phosphinate and seleninate groups on luminescent properties of lanthanides complexes / J.H.S.K. Monteiro, A.L.B. Formiga, F. Sigoli // J. Lumin. – 2014. – V. 154. – P. 22 – 31.
86. Kalyakina, A.S. High efficiency organic light-emitting diode based on uv stable terbium aromatic carboxylates / A.S. Kalyakina [et al.] // Proceedings to the SID Mid-Europe Chapter Spring Meeting. – 2013. – P. 19 – 21.
87. Trivedi, E.R. Highly Emitting Near-Infrared Lanthanide “Encapsulated Sandwich” Metallacrown Complexes with Excitation Shifted Toward Lower Energy / E.R. Trivedi [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2014. – V. 136. – I. 4. – P. 1526 – 1534.

88. Solodukhin, N.N. Mixed-ligand terbium hydroxyaromatic carboxylates with o-phenanthroline: luminescence quenching at 300 and 77 K / N.N. Solodukhin [et al.] // *Mendeleev Communication*. – 2014. – V. 24. – I. 2. – P. 91 – 93.
89. Gutierrez, F. Quantum chemistry-based interpretations on the lowest triplet state of luminescent lanthanides complexes. Part 1. Relation between the triplet state energy of hydroxamate complexes and their luminescence properties / F. Gutierrez [et al.] // *Dalton Trans*. – 2004. – V. 536. – P. 1334 – 1347.
90. Шварценбах, Г. Комплексометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашка. – М. – 1970. – 360 с.
91. Шевченко, Л.Л. Инфракрасные спектры солей и комплексных соединений карбоновых кислот и некоторых их производных / Л.Л. Шевченко // *Успехи химии*. – 1963. – Т. 32. – №4. – С. 456 – 469.
92. Katkova, M.A. New trends in design of electroluminescent rare earth metal complexes for OLEDs / M.A. Katkova, M.N. Bochkarev // *Dalton Trans*. – 2010. – V.39. – I. 29. – P. 6599 – 6612.
93. Chauvin, A.-S. Europium and Terbium tris(Dipicolinates) as Secondary Standards for Quantum Yield Determination / A.-S. Chauvin[et al.] // *Spectrosc. Lett*. – 2004. – V. 37. – I. 5. – P. 517 – 532.
94. Гайдук, М.И. Спектры люминесценции европия / М.И. Гайдук, В.Ф. Золин, Л.С. Гайгерова. – Москва: Наука, 1974. – 194 с.
95. Binnemans, K. Lanthanide-Based luminescent hybrid materials // *Chem. Rev*. – 2009. – V. 109. – P. 4283 – 4374.
96. Sun, L.-N. Temperature-sensitive luminescent nanoparticles and films based on a terbium(III) complex probe / L.-N. Sun, J. Yu, H. Peng, L.-Y. Shi // *J. Phys. Chem*. – 2010. – V. 114. – P 12642 – 12648.
97. Lezhnina, M.M. Optical properties of matrix confined species / M.M. Lezhnina, U.H. Kynast // *Opt. Mater*. – 2010. – V. 33. – P. 4 – 13.

98. Balzani, V. Processing energy and signals by molecular and supramolecular systems / V. Balzani, A. Credi, M. Venturi // *Chem. Eur. J.* – 2008. – V. 14. – P. 26 – 39.
99. Bunzli, J.-C.G. Isaiah shavitt: a memorial festschrift from theoretical chemistry accounts / J.-C.G. Bunzli, S. Comby, A.-S. Chauvin // *J. Rare Earths.* – 2007. – V. 25. – P. 257.
100. Liang, C.J. Color tunable organic light-emitting diodes by using europium organometallic complex / C.J. Liang, W.C.H. Choy // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – V. 89. – P. 251108.
101. Zhuravlev, K.P. Properties of a thin-film electroluminescent diode based on poly(N-vinylcarbazole) doped by the tris complex of europium with dibenzoylmethane and 1,10-phenanthroline / K.P. Zhuravlev, Yu.O. Yakovlev // *Phys. Solid. State.* – 2005. – V. 47. – P. 1518.
102. Hasegawa, Y. Organic linkers control the thermosensitivity of the emission intensities from Tb(III) and Eu(III) in a chameleon polymer / Y. Hasegawa, Y. Wada, S. Yanagida // *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* – 2004. – V. 5. – P. 183.
103. Kuriki, K. Plastic optical fiber lasers and amplifiers containing lanthanide complexes / K. Kuriki, J. Koike, Y. Okamoto // *Chem. Rev.* – 2002. – V. 102. – P. 2357.
104. Lepnev, L. Organometallics and related molecules for energy conversion / L. Lepnev, A. Vaschenko, S. Eliseeva, O. Kotova et al. // *Synth. Met.* – 2009. – V. 159. – P. 625.
105. Shi, Y. Luminescence and optical spectroscopy of condensed matter / Y. Shi, Z. Deng, J. Xiao, D. Xu, Z. Chen, R. Wang // *J. Lumin.* – 2007. – V. 122 – 123.
106. Zheng, Y. Europium coordination compounds based on carbacylamidophosphate ligands for metal-organic light-emitting diodes (MOLEDs) / Y. Zheng, C. Shi, Y. Liang, Q. Lin, C. Guo, H. Zhang // *Synth. Met.* – 2000. – V. 114. – P. 321.

107. Zhuravlev, K.P. Europium and terbium ortho-, meta-, and para-methoxybenzoates: structural peculiarities, luminescence, and energy transfer / K.P. Zhuravlev, V.I. Tsaryuk, I.S. Pekareva et al. // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* – 2011. – V. 219. – P. 139 – 147.
108. Ma, R.-X. Synthesis, structures and properties of ternary rare earth complexes with m-methoxybenzoic acid and 1,10-phenanthroline / R.-X. Ma, Z.-M. Chen, Z.-H. Gao et al. // *Synth. Met.* – 2009. – V. 159. – P. 1272 – 1276.
109. Du, Ya. Syntheses, structures and magnetic properties of a series of lanthanide complexes based on p-methoxybenzoic acid / Ya. Du, J. Zheng // *Inorganic Chemistry Communications.* – 2016.
110. Кручинин, В.Н. Фотолюминесценция системы мультимолекулярных слоев бегенатов РЗЭ / В.Н. Кручинин, С.М. Репинский, Л.Л. Свешникова // *Ж. Структ. химии.* – 1993. – Т. 34 – №7. – С. 125 – 126.
111. Lin, Q. Green electroluminescence generated from the thin film based on a soluble lanthanide complex / Q. Lin et al. // *Synthetic Metals.* – 2000. – V. 114. – P. 373 – 375
112. Ma, D. Bright green organic electroluminescent devices based on a novel thermally stable terbium complex / D. Ma et al. // *Synthetic Metals.* – 1999. – V. 102. – P. 1136 – 1137.
113. Veerabhadraswamy, B. N. Optically active, three-ring calamitic liquid crystals: the occurrence of frustrated, helical and polar fluid mesophases / B. N. Veerabhadraswamy, // *New J. Chem.* – 2015. – V. 39. – P. 2011 – 2027.
114. Clark T. *A Handbook of Computational Chemistry* / T. Clark.–New York: John Wiley and Sons, 1985.
115. Lipkowitz K.B. *Reviews in Computational Chemistry* / K.B. Lipkowitz, D.B.Boyd.– New York: VCH Publishers, 1990.
116. Szabo A. *Modern Quantum Chemistry* / A.Szabo, N.S.Ostlund.– New York: McGraw-Hill, 1989.

117. Минкин В.И. Теория строения молекул / В.И. Минкин, Б.Я. Симкин, Р.М. Миняев. – Ростов-на-Дону: «Феникс», 1997. –560 с.
118. Квантовохимические расчеты в органической химии и молекулярной спектроскопии/ К. Я. Бурштейн, П.П. Шорыгин. - М.: Наука, 1989. 104с.
119. HyperChem Release 7.5 for Windows.–Gainesville: Hypercube Inc., 2002.
120. Колоколов Ф.А., Кулясов А.Н., Магомадова М.А., Шапиева Х.К., Михайлов И.Е., Душенко Г.А., Панюшкин В.Т. Синтез и люминесцентные свойства комплексных соединений европия(III), гадолиния(III) и тербия (III) с пара-алкилоксибензойными кислотами // Журнал общей химии. 2016. Т. 86. № 5. С. 873-875.
121. Колоколов Ф.А., Капустина А.А., Николаев А.А., Кулясов А.Н., Офлиди А.И., Магомадова М.А., Шапиева Х.К., Панюшкин В.Т. Координационные соединения тербия(III) с некоторыми производными бензойной кислоты и их люминесценция в тонких пленках // Наука Кубани. 2017. №3. С. 18-25.
122. Кулясов А.Н., Клячина М.В., Колоколов Ф.А., Магомадова М.А., Шапиева Х.К. Синтез и люминесцентные свойства комплексных соединений тербия(III), европия(III) и гадолиния(III) с алкилоксибензойными кислотами // Материалы XIV Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений». Туапсе. 2017. С. 172-173.
123. Кулясов А.Н., Муратиди М.А., Клячина М.В., Колоколов Ф.А., Магомадова М.А., Шапиева Х.К. Синтез и люминесцентные свойства комплексных соединений тербия(III), европия(III) и гадолиния(III) с алкилоксибензойными кислотами // Материалы XIII Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений». Туапсе. 2016. С. 84-85.

124. Колоколов Ф.А., Селиверстов А.М., Кулясов А.Н., Магомадова М.А., Шапиева Х.К. Новые люминесцентные комплексные соединения тербия(III) с алкилоксибензойными кислотами // Материалы XII Международного семинара по магнитному резонансу (спектроскопия, томография и экология). Ростов-на-Дону. 2015. С. 155.
125. Кулясов А.Н., Селиверстов А.М., Чернышова А.В., Колоколов Ф.А., Магомадова М.А., Шапиева Х.К. Синтез и люминесценция комплексных соединений европия(III), гадолиния(III) и тербия(III) с парадодецилоксибензойной и пара-октадецилбензойной кислотами // Материалы XII Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений». Туапсе. 2015. С. 168-169.
126. Палашина А.Н., Магомадова М.А., Бисиева Х.З., Шамсутдинова М.Х., Колоколов Ф.А., Панюшкин В.Т. Люминесцентные свойства комплексных соединений лантаноидов с ароматическими карбоновыми кислотами в зависимости от структуры лиганда // Тезисы доклада XIX Украинской конференции по неорганической химии. Одесса. 2014. С. 279.
127. Магомадова М.А., Мутузова М.Х., Шамсутдинова М.Х., Шапиева Х.К. Строение и физико-химические свойства координационных соединений некоторых лантаноидов с ароматическими карбоновыми кислотами // Материалы XI Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений». Туапсе. 2015. С. 229.
128. Магомадова М.А., Шапиева Х.К. Синтез и люминесцентные свойства комплексных соединений Eu(III), Gd(III) и Tb(III) с алкилоксибензойными кислотами и формирование пленок на их основе // Материалы XV Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений». Туапсе. 2018. С. 237-239.