

На правах рукописи

Моз

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

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Грозный – 2018

Работа выполнена на кафедре общей химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Чеченский государственный университет»

Научный руководитель: кандидат технических наук, доцент
Шапиева Хижан Курбановна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, доцент
Гусев Алексей Николаевич
профессор Таврической Академии
ФГАОУ ВО «Крымский федеральный
университет им. В.И. Вернадского»

кандидат химических наук, доцент
Бурлов Анатолий Сергеевич
зав. отделом координационной химии
НИИ физической и органической химии
ФГАОУ ВО «Южный федеральный
университет»

Ведущая организация Федеральное бюджетное учреждение науки
Институт химии Дальневосточного
отделения Российской академии наук
(г. Владивосток)

Защита диссертации состоится «26» декабря 2018 г. в 16-00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.101.10 при ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149, ауд. 231

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149 и на сайте <http://www.kubsu.ru>

Автореферат разослан «___» ноября 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук



Шкирская С.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 лантаноидов 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:

– 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.

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

– 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).

Публикации по теме работы. Основное содержание работы опубликовано в 3-х статьях и 7 тезисах докладов, сделанных на международных конференциях и семинарах.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов, списка использованной литературы и приложения. Основной текст изложен на 109 страницах, содержит 49 рисунков и 7 таблиц. Список литературы содержит 128 наименований работ отечественных и зарубежных авторов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость работы.

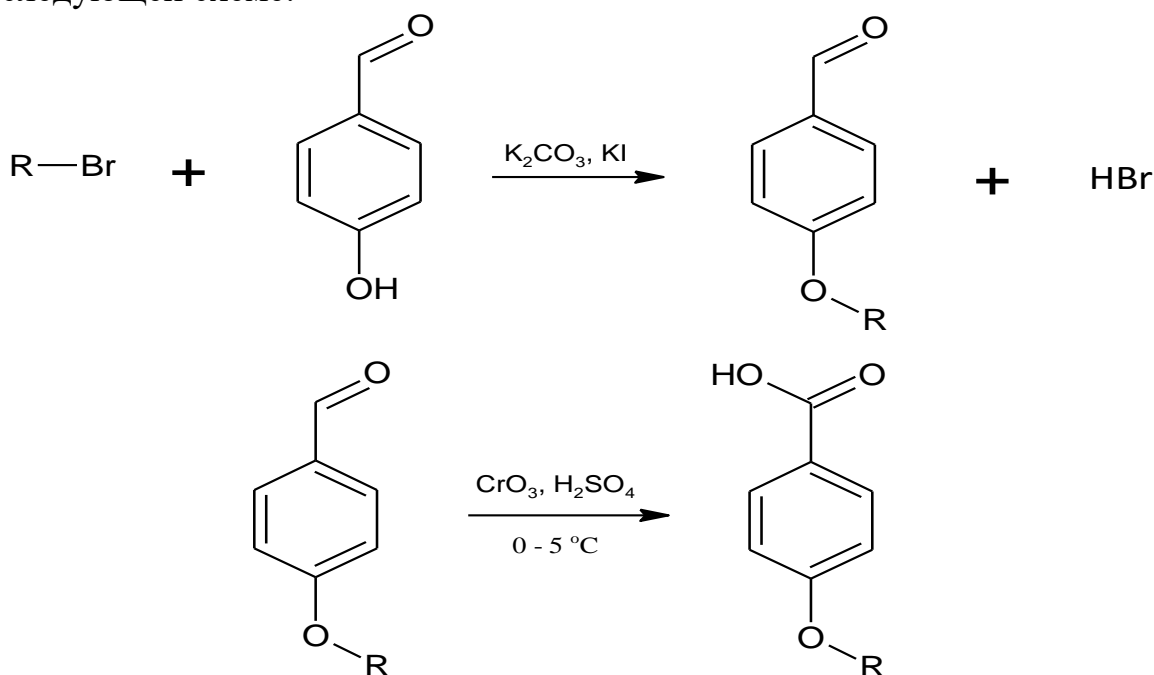
В **первой главе** представлен аналитический обзор имеющихся литературных данных об особенностях люминесценции комплексных соединений лантаноидов с ароматическими карбоновыми кислотами, а также методов получения тонкопленочных материалов.

Во **второй главе** описаны синтез и идентификация алкилоксибензойных кислот и их комплексных соединений с ионами лантаноидов. Содержатся характеристики методов исследования, приборов и установок, используемых для изучения спектральных свойств синтезированных комплексов.

В **третьей главе** приведены результаты исследования и их обсуждение.

Синтез комплексных соединений алкилоксибензойных кислот с Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+}

Лиганды (алкилоксибензойные кислоты) впервые были получены по следующей схеме:



Идентификацию и чистоту лигандов контролировали методом ЯМР-спектроскопии. Соединения представляют собой белые кристаллические твердые вещества, хорошо растворимые в хлороформе, плохо растворимые в этаноле и нерастворимые в воде, устойчивы на воздухе.

Согласно данным элементного анализа и комплексонометрического титрования на содержание иона лантаноида (табл. 1), состав полученных комплексных соединений отвечает общей формуле $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$, 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 (рис. 1) при нагревании комплексов до $90-100^\circ\text{C}$ наблюдается процесс удаления координированной воды, который сопровождается эндоэффектом с минимумом на кривой ДТА около 100°C . В интервале температур $285-465^\circ\text{C}$ наблюдается медленная потеря массы, вызванная разложением лиганда (декарбоксилирование и отщепление углеводородного радикала).

Таблица 1 – Данные элементного анализа синтезированных комплексных соединений

Соединение	Содержание, %							
	Найдено				Вычислено			
	Ln	C	H	N	Ln	C	H	N
TbL ¹² ₃ ·2H ₂ O	14,36	61,68	8,20	-	14,30	61,61	8,25	-
GdL ¹² ₃ ·2H ₂ O	14,21	61,68	8,21	-	14,17	61,70	8,27	-
EuL ¹² ₃ ·2H ₂ O	13,82	61,16	8,28	-	13,76	62,00	8,31	-
TbL ¹⁸ ₃ ·2H ₂ O	11,72	66,22	9,41	-	11,65	66,05	9,39	-
GdL ¹⁸ ₃ ·H ₂ O	11,61	67,09	9,38	-	11,70	67,02	9,37	-
EuL ¹⁸ ₃ ·2H ₂ O	11,26	66,42	9,38	-	11,20	66,39	9,43	-
Tb(o-L ¹²) ₃ ·2H ₂ O	14,31	61,66	8,24	-	14,30	61,61	8,25	-
Gd(o-L ¹²) ₃ ·2H ₂ O	14,15	61,73	8,26	-	14,17	61,70	8,27	-
Eu(o-L ¹²) ₃ ·2H ₂ O	13,77	61,16	8,29	-	13,76	62,00	8,31	-
TbL ¹² ₃ Phen	12,52	65,11	7,65	2,18	12,48	65,08	7,68	2,20
TbL ¹⁸ ₃ Phen	10,52	68,46	8,75	1,91	10,42	68,48	8,79	1,84

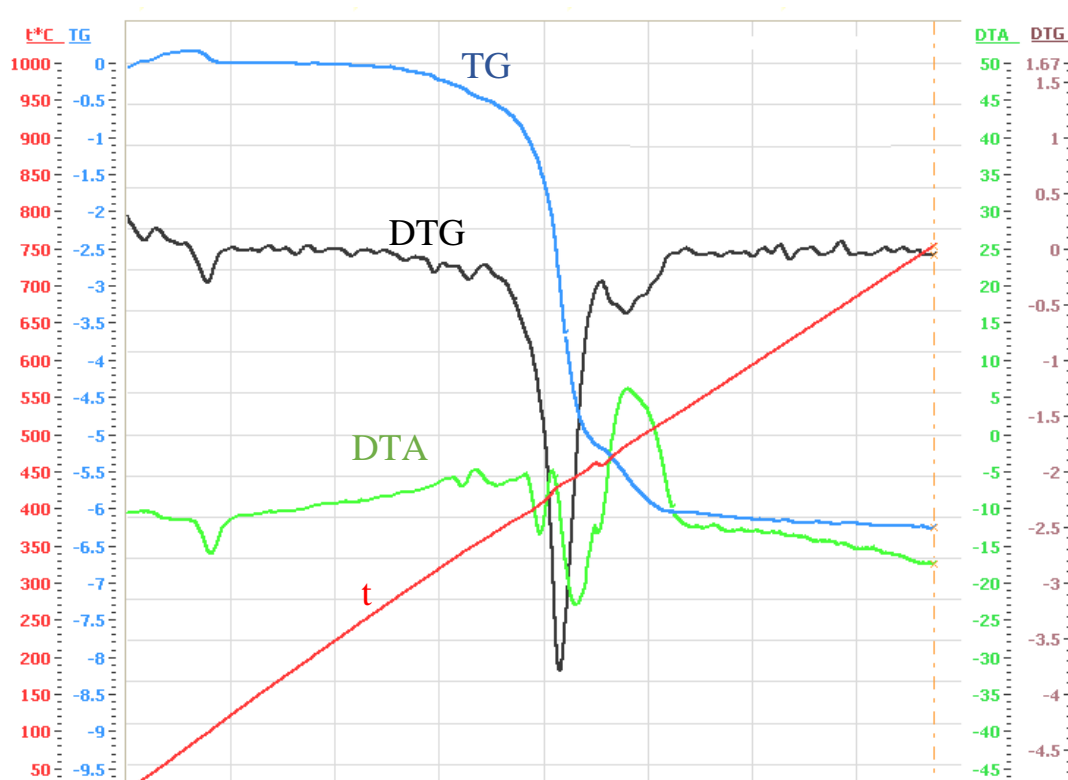


Рисунок 1 – Термогравиграмма комплексного соединения европия(III) с пара-октадецилоксибензойной кислотой

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.

Для определения способа координации анионов исследуемых кислот с ионами лантаноидов комплексы были исследованы методом ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах комплексов, в отличие от спектров свободных лигандов, не наблюдаются группы полос в области 2800-2400 см⁻¹, которые соответствуют димерам карбоновых кислот, а также отсутствует полоса валентного колебания С=О связи (1688-1692 см⁻¹). Для определения способа координации использовалась разница между ассиметричным и симметричным валентными колебаниями карбоксильной группы. В случае исследуемых комплексов эта величина составляет 185-193 см⁻¹, что свидетельствует о бидентатной координации карбоксильной группы.

Люминесценция комплексных соединений

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 (Т₁) лигандов, так как для иона Gd³⁺ ближайший терм возбужденного состояния лежит в УФ-области, и поэтому спектр фосфоресценции связан с переходом молекулы лиганда из возбужденного триплетного состояния в основное синглетное. По спектрам фосфоресценции комплексов гадолиния с пара-додецилоксибензойной, пара-октадецилоксибензойной и орто-додецилоксибензойной кислотами были определены энергии триплетных уровней, которые равны 20290 см⁻¹, 20200 см⁻¹ и 21540 см⁻¹ соответственно. (рис. 2).

Как известно, оптимальные значения разницы между энергиями Т₁ и ⁵D₄ терма иона Tb³⁺ (20500 см⁻¹) является 2500 – 4000 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. 2). Поэтому люминесценция данных комплексов не эффективна, что подтверждается экспериментальными спектрами (рис. 3).

Для комплексов Eu³⁺ оптимальным значением между энергиями Т₁ и ⁵D₀ терма (17200 см⁻¹) является 2500 – 3500 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. 2). Поэтому люминесценция данных комплексов эффективна, что подтверждается экспериментальными спектрами (рис. 4).

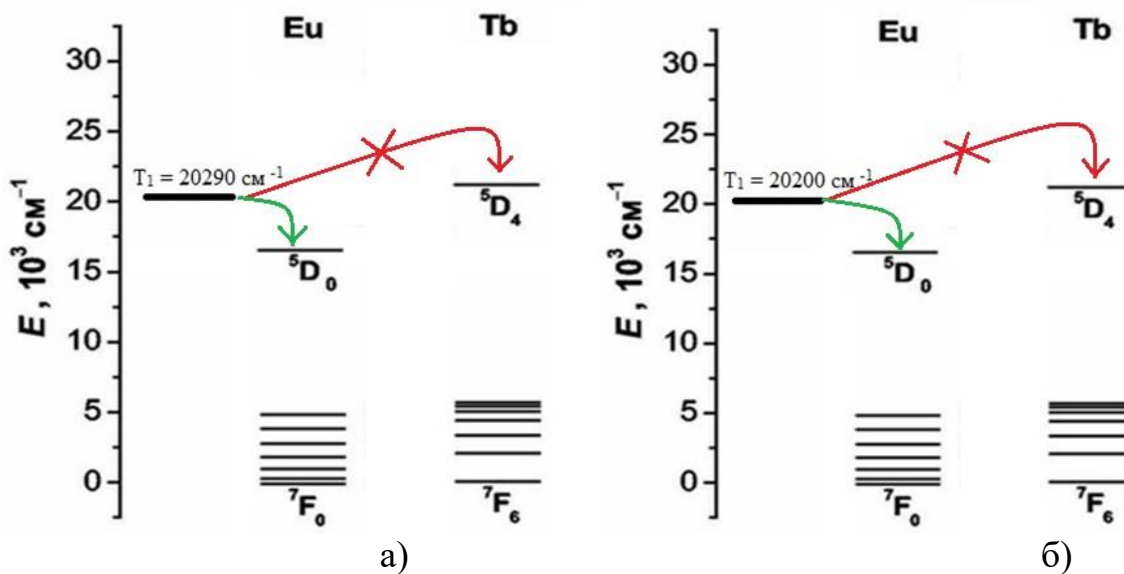


Рисунок 2 - Энергетические диаграммы внутримолекулярного переноса в пара-додецилоксибензоатах (а) и пара-октадecilоксибензоатах (б) европия(III) и тербия(III)

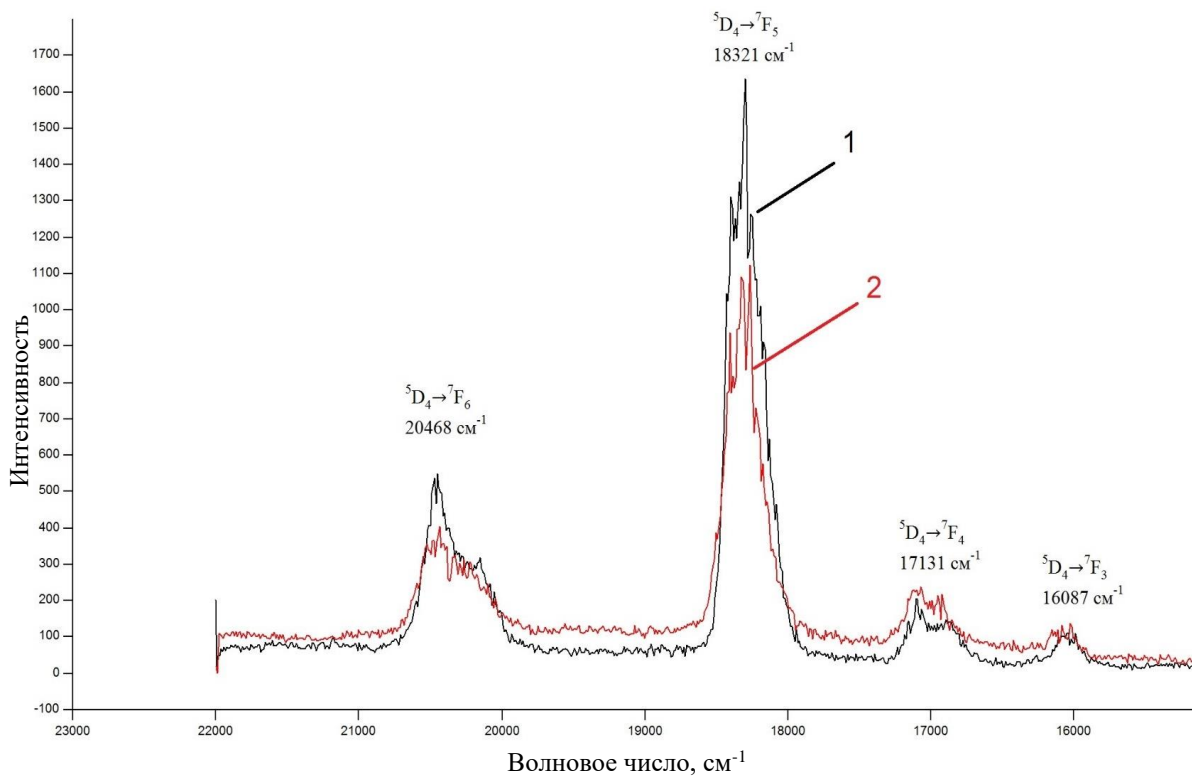


Рисунок 3 – Спектры люминесценции пара-додecilоксибензоата (1) и пара-октадecilоксибензоата (2) тербия(III)

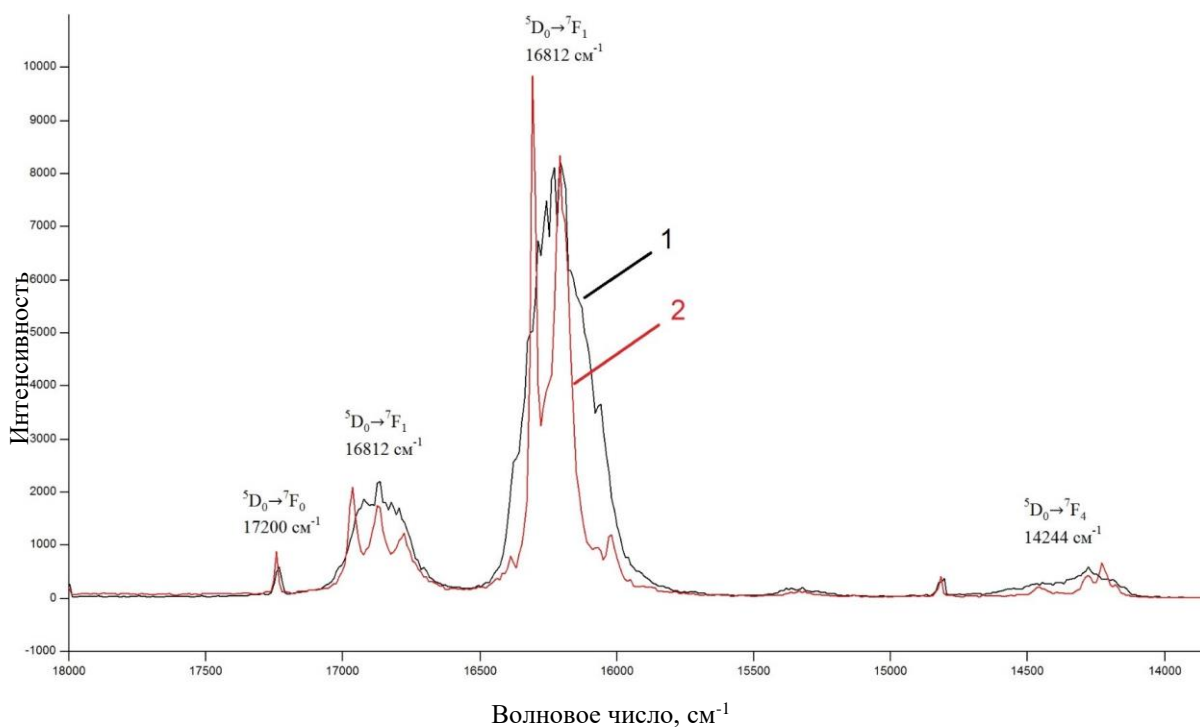


Рисунок 4 – Спектры люминесценции пара-додецилоксибензоата (1) и пара-октадецилоксибензоата (2) европия(III)

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. 5), что подтверждается экспериментом (рис. 6).

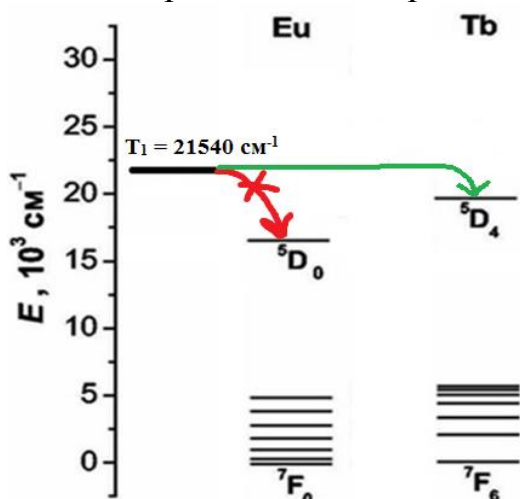


Рисунок 5 – Энергетическая диаграмма внутримолекулярного переноса орто-додецилоксибензоатов европия(III) и тербия(III)

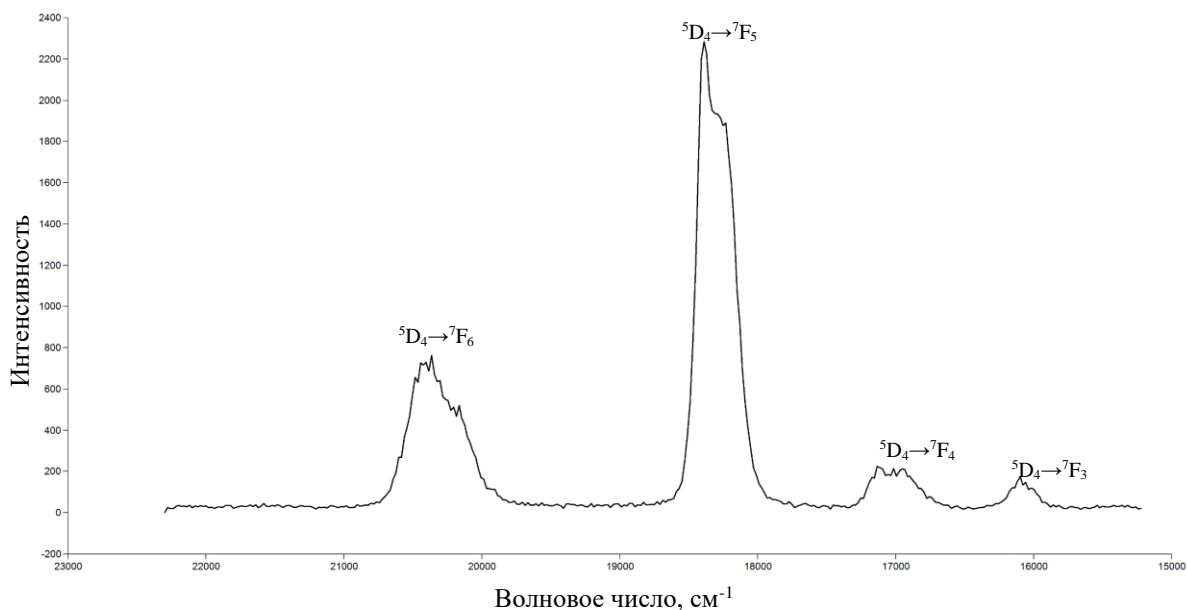


Рисунок 6 – Спектр люминесценции комплекса тербия(III) с орто-додецилоксибензойной кислотой

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

На рисунках 7 и 8 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.

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.

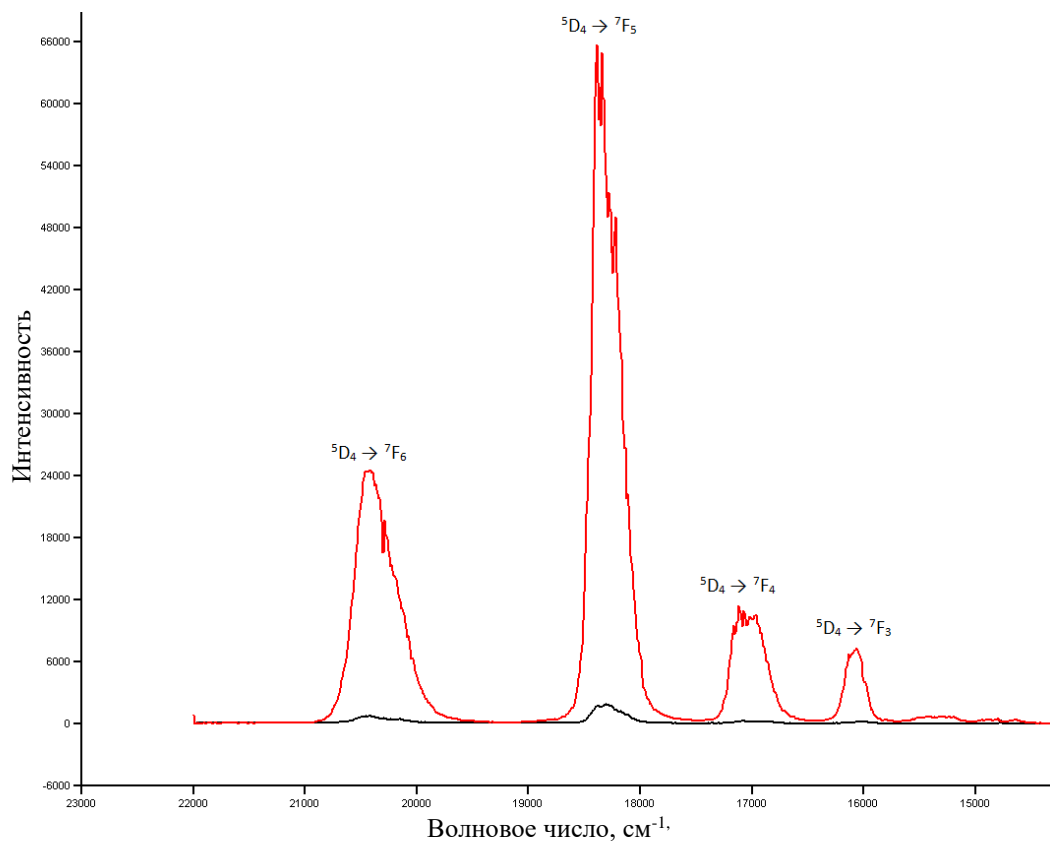


Рисунок 7 – Спектр люминесценции пара-додecilоксibenзоата тербия (III) и пара-додecilоксibenзоата тербия (III) с фенантролином

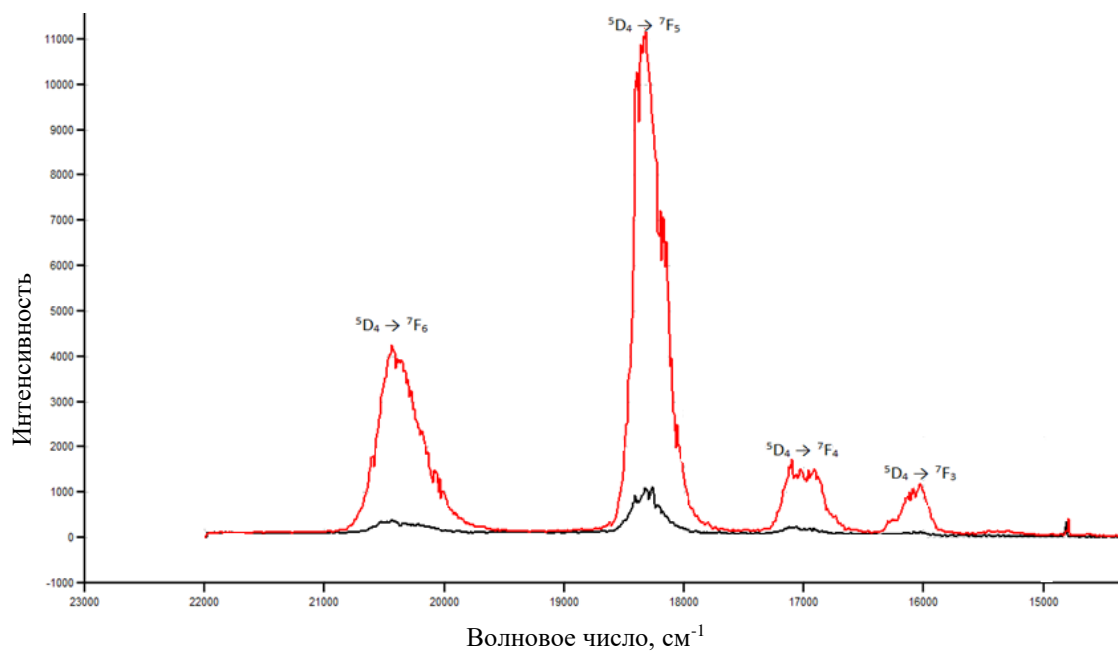


Рисунок 8 – Спектр люминесценции пара-октадecilоксibenзоата тербия (III) и пара-октадecilоксibenзоата тербия(III) с фенантролином

Так как основной характеристикой люминесценции является квантовый выход, то следующим этапом было определение квантовых выходов люминесценции синтезированных комплексных соединений.

Квантовые выходы определяли по стандартам (комплексы европия(III) и тербия(III) с 2,6-пиридиндикарбоновой кислотой) в водном растворе с концентрацией 10^{-6} моль/л в боратном буфере при pH 9,2. Полученные данные представлены в таблице 2.

Таблица 2 – 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
$\text{EuL}^{12}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,06
$\text{TbL}^{18}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,02
$\text{EuL}^{18}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,08
$\text{Tb}(\text{o-L}^{12})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,02
$\text{TbL}^{12}_3\text{Phen}$	0,18
$\text{TbL}^{18}_3\text{Phen}$	0,14

Получение и изучение пленок на основе комплексных соединений

Все синтезированные комплексные соединения обладают хорошей растворимостью в хлороформе, поэтому для них существует возможность получения тонкопленочных материалов методом SpinCoating. Для этого нами был использован комплекс Tb^{3+} с пара-додецилоксибензойной кислотой.

По данным электронной микроскопии на пленке отсутствуют кристаллические включения, что можно объяснить аморфным строением пленок, что является важным параметром при создании органического светодиода.

Следующим этапом работы было получение изотерм сжатия пара-додецилоксибензойной кислоты. Для формирования монослоев использовали раствор пара-додецилоксибензойной кислоты в хлороформе концентрацией 1,39 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».

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 растворителя в течение 15 минут, приступали к регистрации $\pi - A$ изотерм. Запись осуществлялась при различных скоростях сжатия барьеров и объемах наносимого вещества. Запись изотерм сжатия проводили при постоянной температуре равной $22,5 \pm 1^\circ\text{C}$.

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.

Из полученных данных (рис. 9) видно, что изотермы имеют неклассический профиль без выраженной твердо-кристаллической фазы и без достижения коллапса. Поэтому, параметры A_0 и $\pi_{\text{коллапса}}$ не были определены. Видно, что в области π от 0 до ~ 15 мН/м монослой находится в состоянии «газ», $\sim 15 - \sim 20$ мН/м в состоянии «жидкость» и более 20 мН/м в жидко-кристаллическом состоянии.

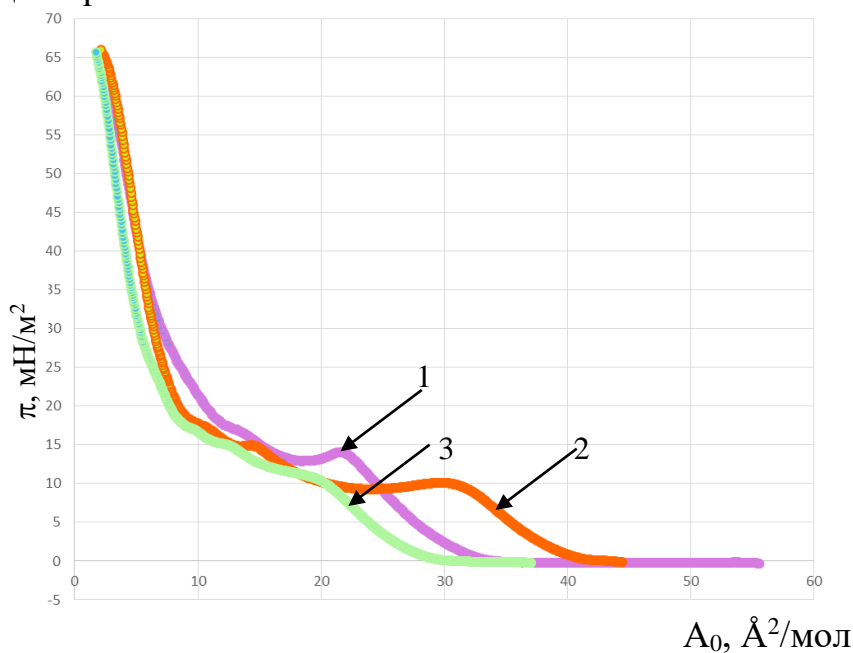


Рисунок 9 – Изотермы сжатия пара-додecilоксibenзойной кислоты при разных объемах наносимого раствора (1 – 16 мкл, 2 – 20 мкл, 3 – 24 мкл)

Было сделано предположение, что молекула при сжатии на поверхности водной субфазы изменяет свою конфигурацию, как представлено на рисунке 10.

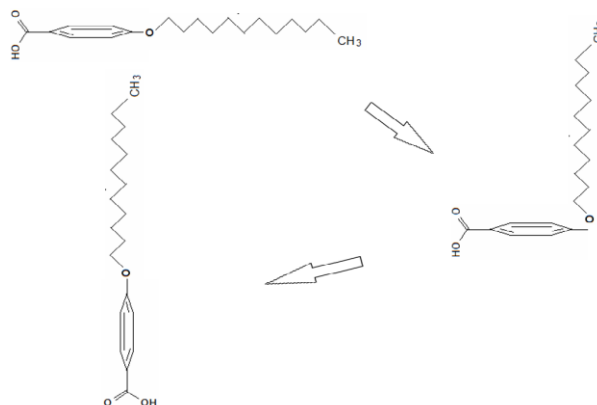


Рисунок 10 - Конфигурации молекулы пара-додecilоксibenзойной кислоты

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 перекрывание π -орбиталей бензольных колец (стекинг-взаимодействие). В связи с этим пленку Ленгмюра можно представить как упорядоченную кристаллическую структуру, содержащую бензольные кольца у основания (рисунок 11).

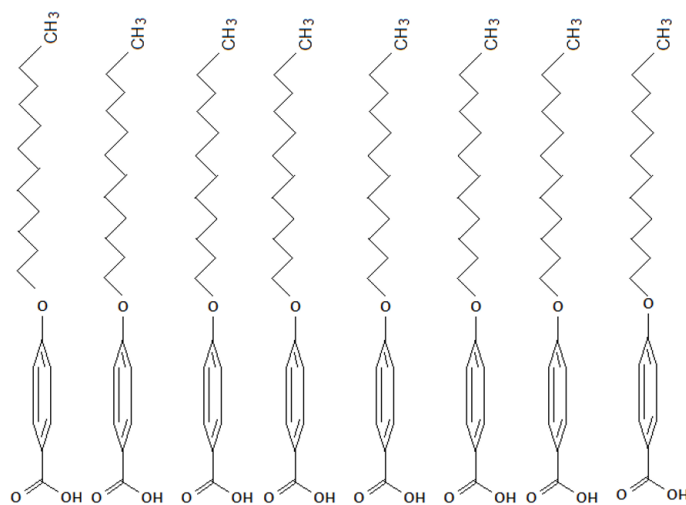
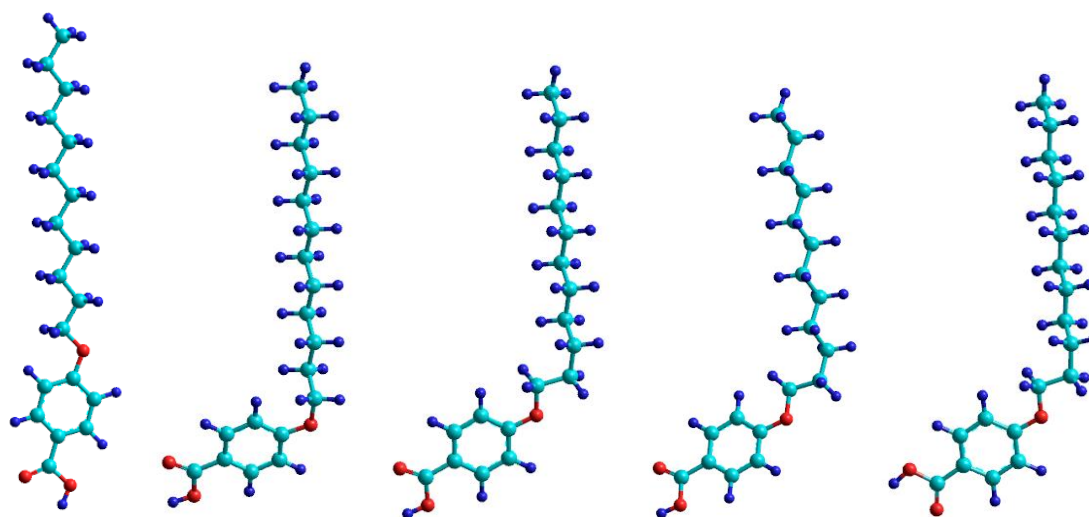


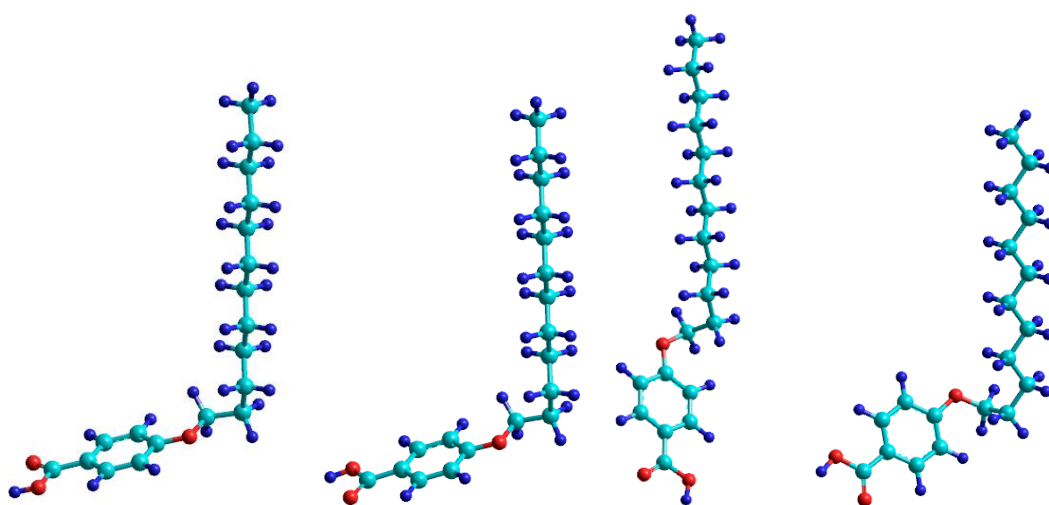
Рисунок 11 - Упорядоченная кристаллическая структура, состоящая из бензольных колец (стекинг-взаимодействие)

С помощью компьютерной программы HyperChem полуэмперическим квантовохимическим методом AM1 была изучена относительная устойчивость конформационных изомеров парадодецилоксибензойной кислоты (расчеты были проведены совместно с к.х.н. Бузько В.Ю., КубГУ).

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 . Оптимизированные структуры модельных кластеров монослоя изучаемой кислоты приведены на рисунке 12 ниже в двух проекциях с указанием эффективной величины площади молекулы $S_{эфф}$. Можно видеть, что большой величине $S_{эфф}$. 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 $23,0 \text{\AA}^2/\text{молекулу}$.



$\Delta E = 0$ $\Delta E = 0,01$ 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

Рисунок 12 – Оптимизированные структуры модельных кластеров монослоя пара-додецилоксибензойной кислоты

В случае пара-додецилоксибензоата тербия(III) изотерма сжатия имеет классический вид (рис. 13), что свидетельствует об образовании монослоя на поверхности водной субфазы.

По результатам анализа изотерм сжатия монослоев пара-додецилоксибензоата тербия(III) получен график зависимости площади, приходящейся на одну молекулу (A_0) от объема наносимого раствора (рис. 14).

Из рисунка 14 видно, что с увеличением объема наносимого раствора площадь, приходящаяся на молекулу комплекса, уменьшается, что может указывать на образование в монослое 3D конгломератов.

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

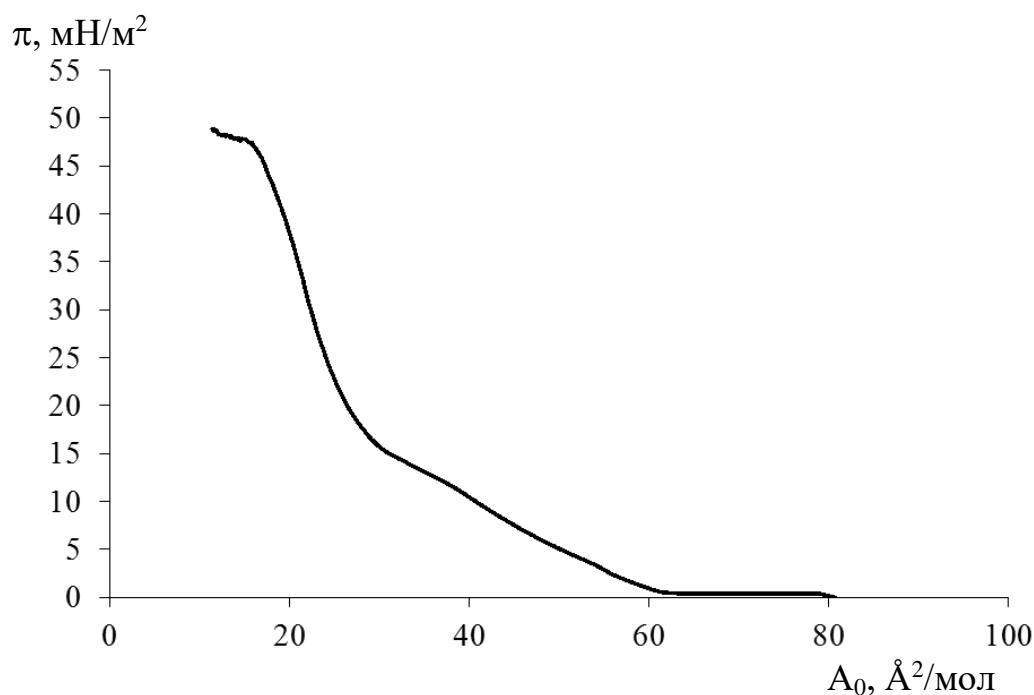


Рисунок 13 – Изотерма сжатия пара-додecilоксибензоата тербия(III)

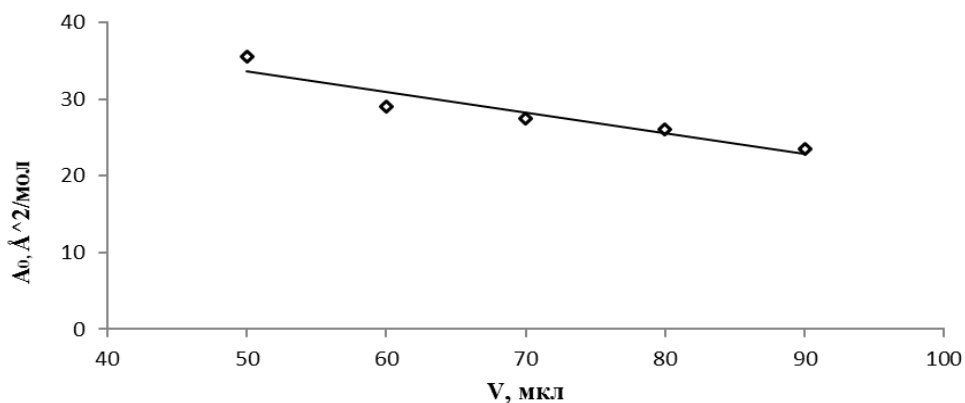


Рисунок 14 – График зависимости площади, приходящейся на одну молекулу от объема наносимого рабочего раствора

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 течение 20 минут. Перенос монослоя осуществлялся по Y-типу. Исследуемый образец содержал четыре монослоя. Нанесение монослоев ПАВ осуществлялось при поверхностном давлении равном 30 мН/м.

Коэффициенты переноса (k), полученные в процессе представлены в таблице 3.

Таблица 3 - Коэффициенты переноса монослоев пара-додецилоксибензоата тербия (III) на кварцевую подложку.

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

Из таблицы 3 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 с нехваткой вещества на поверхности субфазы для покрытия всей площади подложки.

К сожалению зарегистрировать люминесценцию полученной ПЛБ не удалось из-за малой толщины пленки.

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 5D_0 иона Eu^{3+} с пара-додецилоксибензойной (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.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНЫ В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

1. 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.

2. Колоколов Ф.А., Магомадова М.А., Шапиева Х.К., Панюшкин В.Т. Люминесцентные свойства комплексных соединений европия(III), гадолиния(III) и тербия(III) с алкилоксибензойными кислотами // Журнал прикладной спектроскопии. 2018. Т. 85. №5. С. 841-845.

3. 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.

4. 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.

5. 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.

6. 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.

7. 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 пара-додецилоксибензойной и пара-октадецилбензойной кислотами // Материалы XII Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений». Туапсе. 2015. С. 168-169.

8. 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.

9. 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.

10. 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.