

На правах рукописи



Николаев Антон Александрович

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ
СОЕДИНЕНИЙ ЕВРОПИЯ(III), ГАДОЛИНИЯ(III) И ТЕРБИЯ(III) С
БЕНЗОЙНЫМИ КИСЛОТАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ АРОМАТИЧЕСКИЙ
ЗАМЕСТИТЕЛЬ**

02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Краснодар – 2021

Работа выполнена на кафедре общей, неорганической химии и информационно-вычислительных технологий в химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кубанский государственный университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Панюшкин Виктор Терентьевич,
профессор кафедры общей, неорганической химии
и информационно-вычислительных технологий в
химии ФГБОУ ВО «Кубанский государственный
университет»

Официальные оппоненты: Уфлянд Игорь Ефимович,
доктор химических наук, профессор, заведующий
кафедрой аналитической химии ФГАОУ ВО «Южный
федеральный университет», г. Ростов-на-Дону

Нетреба Евгений Евгеньевич,
кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры
общей и физической химии Таврической академии
ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет
им. В.И. Вернадского», г. Симферополь

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Ивановский государственный химико-
технологический университет», г. Иваново

Защита состоится «29» июня 2021 г. в 16:00 часов на заседании
диссертационного совета Д 212.101.10, созданного на базе Федерального
государственного бюджетного образовательного учреждения высшего
образования «Кубанский государственный университет» по адресу: 350040,
г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, ауд. 3030Л.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Кубанского
государственного университета по адресу: 350040, г. Краснодар,
ул. Ставропольская, 149, <http://kubsu.ru>

Автореферат разослан «___» _____ 2021 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук

 С.А. Шкирская

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Комплексные соединения (КС) лантаноидов как потенциальные компоненты для различных материалов с полезными свойствами известны уже несколько десятилетий. В настоящее время хорошо изучены особенности их люминесценции, магнитные свойства, биологическая активность. Особый интерес вызывают люминофоры на основе КС лантаноидов, поскольку положение максимумов их люминесценции не меняется при изменении окружения металла, что позволяет, варьируя структуру лиганда, гибко подстраивать свойства комплексов (температуру плавления, растворимость, устойчивость, дифильность и др.). Благодаря этому люминесцентные комплексы лантаноидов могут быть применены во многих материалах и устройствах: светоконвертирующих покрытиях, органических светодиодах, люминесцентных биологических метках, механолюминесцентных материалах, а также в качестве чувствительных аналитических агентов. Несмотря на теоретически высокий потенциал применения таких соединений, при активном поиске новых веществ и изучении их свойств мало внимания уделяется их применению в материалах. Этот аспект является важной частью современных исследований, так как показывает действительную практическую применимость получаемых результатов.

Работа выполнялась при финансовой поддержке Министерства образования и науки России № FZEN-2020-0022 от 04.06.2020 (внутренний № 20/65т-6), совместного исследовательского проекта ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» и АО «Сатурн» «Разработка светопреобразующего материала на основе лантаноидсодержащих соединений для фотопреобразователей» (договор № 45/20/35 от 29.01.2020), проекта РФФИ № 19-43-233003 р_мол_а.

Степень разработанности темы исследования

Работы в области синтеза и изучения новых люминесцентных комплексов лантаноидов ведутся многими научными коллективами в различных

направлениях. Среди российских исследователей можно выделить группы **Кузьминой Н.П.** и **Царюк В.И.**, занимающиеся в основном изучением взаимосвязи структуры КС с их физическими (и в первую очередь люминесцентными) свойствами. Наряду с ними группа **Галяметдинова Ю.Г.** изучает мезогенные комплексы лантаноидов, получая жидкокристаллические материалы на их основе. Также следует упомянуть группу **Мирочника А.Г.**, внесшую огромный вклад в теоретическое и практическое изучение механолюминесцентных соединений лантаноидов.

Среди известных комплексов лантаноидов наибольшую перспективу применения в люминесцентных материалах имеют β -дикетонаты и ароматические карбоксилаты. Комплексы β -дикетонов к настоящему моменту хорошо изучены, но они имеют низкую фотохимическую стабильность, что, несмотря на достаточно высокие прочие показатели, затрудняет их практическое применение. В то же время бензоаты лантаноидов лишены этого недостатка. В литературе описаны несколько примеров комплексов тербия с бензойными кислотами, содержащими ароматический заместитель [1, 2]. По этим данным такие соединения обладают высокой эффективностью свечения, что, вероятно, связано с интенсивным поглощением сопряженной ароматической системы лиганда в УФ-области спектра. Однако дальнейшего развития данные работы не получили, хотя в них и описаны примеры получения материалов с применением разнолигандных соединений. В соответствие с этим были сформулированы цель и задачи данной работы.

Цель работы

Синтез, изучение строения и свойств комплексных соединений лантаноидов с бензойными кислотами, содержащими ароматический заместитель, и люминесцентных материалов на их основе.

[1] Кузьмина Н.П., Елисеева С.В. Координационные соединения РЗЭ(III) как электролюминесцентные материалы // Ж. Неорг. химии. 2006. – Т. 51. – № 1. – С. 80 – 96.

[2] Ling L., Zheng X., Zhidong L., Fujin Zh., Bo S., Juan P. Luminescent properties of a novel terbium complex Tb(o-BVA)₃Phen // J. Rare Earths. 2006. – V. 24. – P. 253 – 256.

Задачи работы

1. Синтез координационных соединений лантаноидов с бензойными кислотами, содержащими ароматический заместитель;
2. Определение их состава и строения различными методами: комплексонометрия, спектрофотометрия, ИК-спектроскопия, термогравиметрия, электронная микроскопия, масс-спектрометрия.
3. Изучение их люминесцентных свойств: абсолютные квантовые выходы, кинетика, особенности возбуждения и переноса энергии в соединениях.
4. Выбор наиболее перспективных соединений для их применения в люминесцентных материалах.

Научная новизна работы

1. Синтезированы и охарактеризованы различными физико-химическими методами комплексы европия(III), гадолиния(III) и тербия(III) с 2-фенилокибензойной, 2-бензоилбензойной и 2-(4-хлорбензоил)-бензойной кислотами;
2. Определены значения энергии триплетных уровней 2-бензоилбензойной и 2-(4-хлорбензоил)-бензойной кислот. Сопоставление значений энергии триплетных уровней лигандов и резонансных уровней ионов европия(III) и тербия(III) позволило спрогнозировать люминесцентные свойства комплексных соединений;
3. Определены люминесцентные характеристики (абсолютный квантовый выход, время жизни возбужденных состояний) синтезированных замещенных бензоатов европия(III) и тербия(III);
4. На основе синтезированных в работе комплексов европия(III) и тербия(III) получены люминесцентные тонкопленочные материалы, для которых определены основные фотофизические характеристики (спектры пропускания, люминесценции) и их взаимосвязь с составом материала;

5. Сформулированы рекомендации по применению полученных в работе тонкопленочных материалов на основе комплексов тербия(III) для увеличения эффективности солнечных элементов (СЭ).

Теоретическая и практическая значимость работы

Полученные при выполнении работы данные о составе, строении, физических и, в частности, люминесцентных свойствах КС европия(III) и тербия(III) могут быть использованы при дальнейших теоретических и практических исследованиях в области получения и применения комплексных соединений лантаноидов, люминесцирующих в видимой области спектра, а также материалов на их основе. Результаты диссертационной работы могут быть применены при проведении учебных и научных работ на факультете химии и высоких технологий ФГБОУ ВО «КубГУ», при проведении лекционных и практических занятий, спецкурсов по неорганической и координационной химии.

Синтезированные в работе новые комплексные соединения европия(III) и тербия(III) могут быть рекомендованы как люминесцентная основа эмиссионных материалов для электролюминесцентных устройств, в качестве люминофоров, предназначенных для повышения эффективности фотоэлектрических ячеек (протоколы измерений солнечных элементов изготовленных АО «Сатурн») и иных люминесцентных материалов.

Методология и методы, использованные в работе

Синтез соединений проводили как по стандартной, известной в литературе методике, так и с ее модификацией с целью получения бóльших выходов продуктов или достижения большей их чистоты. Для определения состава и строения исследуемых соединений применены различные физические и химические методы: комплексометрия, спектрофотометрия, ИК-спектроскопия, термическое исследование, масс-спектроскопия. Физические свойства полученных соединений изучали при помощи термического исследования, растровой электронной микроскопии, люминесцентной спектроскопии и кинетических измерений люминесценции.

Материалы, на основе исследуемых в работе соединений получали методами центрифужного полива и с учетом особенностей материалов, используемых при производстве фотоэлементов (ФЭ) на АО «Сатурн».

Положения выносимые на защиту

1. Методика синтеза координационных соединений европия(III), гадолиния(III) и тербия(III) с бензойными кислотами, содержащими ароматический заместитель.

2. Результаты исследования состава и строения полученных координационных соединений методами комплексонометрии, спектрофотометрии, ИК-спектроскопии, термогравиметрии, электронной микроскопии, масс-спектрометрии.

3. Физические (термические и фотофизические) свойства полученных комплексов: температурная стабильность, температуры плавления, абсолютные квантовые выходы и кинетика люминесценции.

4. Люминесцентные свойства полимерных пленочных материалов, их оптимальный состав и возможность их применения в некоторых фотоэлектрических устройствах.

Личный вклад соискателя

Соискателем лично выполнена экспериментальная часть работы по синтезу координационных соединений, определению их состава, ИК- и люминесцентной спектроскопии, получению и исследованию люминесцентных полимерных материалов (за исключением измерений характеристик солнечных элементов на оборудовании АО «Сатурн»), изготовлению экспериментальных образцов ФЭ. Формулировка целей и задач исследования, интерпретация экспериментальных данных выполнены совместно с научным руководителем. Публикации написаны в нераздельном соавторстве.

Степень достоверности результатов проведенных исследований

Достоверность полученных результатов, научных положений и выводов, содержащихся в работе, подтверждается использованием комплекса современных методов анализа при изучении координационных соединений и

материалов на их основе. Полученные результаты хорошо воспроизводимы и не противоречат известным из литературных источников.

Апробация работы

Материал диссертации был представлен на XV, XVI и XVII Международных конференциях «Спектроскопия координационных соединений» в рамках школы молодых ученых «Современные физико-химические методы в координационной химии» (Туапсе, 2018, 2019 г.г., Краснодар 2020 г.) в виде устных и постерных докладов.

Публикации

По материалам диссертационной работы опубликовано 4 статьи в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ, а также 11 тезисов докладов в материалах международных конференций.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, трёх глав, заключения, списка используемых источников (151 наименование). Работа изложена на 131 странице машинописного текста, включает 7 таблиц, 29 рисунков и приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

В **первой главе** представлен литературный обзор, посвященный особенностям люминесценции координационных соединений лантаноидов, методам их получения и исследования, а также их применению в различных люминесцентных материалах: светоконвертирующих покрытиях, электролюминесцентных пленках, механолюминесцентных материалах.

Во **второй главе** (материалы и методы) представлены использованные в ходе практического выполнения работы методики синтеза, определения состава и строения, измерения физических характеристик комплексных соединений европия(III), гадолиния(III) и тербия(III) с бензойными кислотами,

содержащими ароматический заместитель, а так же получения и исследования материалов на их основе.

В качестве объектов исследования выбраны комплексы лантаноидов с бензойными кислотами, содержащими ароматический заместитель, состава LnL_3 , где $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$; $\text{HL} = 2$ -фенилоксибензойная кислота (HPhBz), 2 -бензоилбензойная кислота (HBVz), 2 -(4 -хлорбензоил)-бензойная кислота (HCl-BVz) (рис. 1). Среди лантаноидов тербий и европий выбраны как обладающие наиболее интенсивной люминесценцией. Соединения гадолиния(III) применялись для определения по их спектральным характеристикам триплетных уровней лигандов.

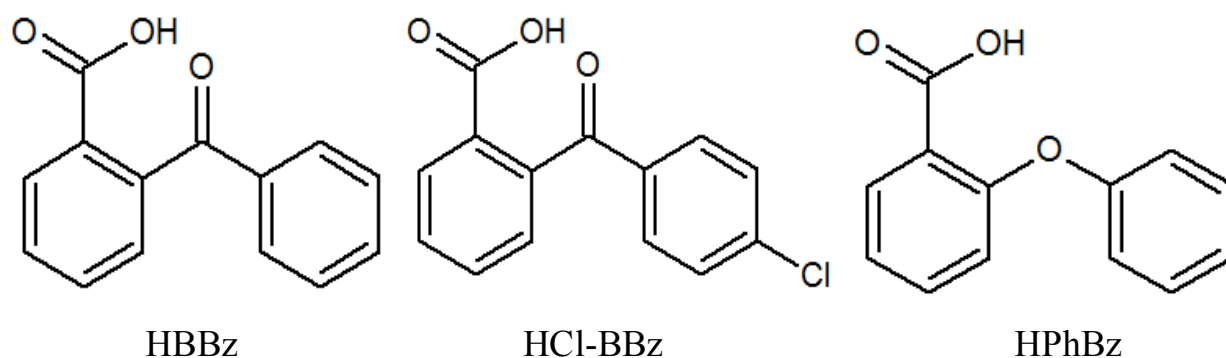


Рисунок 1 – Структурные формулы используемых лигандов

Были опробованы несколько методик синтеза комплексных соединений, что позволило выбрать оптимальный способ получения наиболее чистых безводных комплексов европия(III), гадолиния(III) и тербия(III) с органическими кислотами, используемыми в качестве лигандов. Стандартная методика, заключающаяся во взаимодействии щелочного раствора лиганда с раствором соли лантаноида в этаноле, оказалась неприменима, поскольку получаемые комплексы растворимы в этаноле, что затрудняет их выделение в чистом виде. В связи с этим в данной работе в качестве растворителя использовали дистиллированную воду. Такой подход к синтезу люминесцентных комплексов лантаноидов считается нестандартным, поскольку молекулы воды, входящие во внутреннюю координационную сферу металла являются эффективными тушителями люминесценции. Однако

дальнейшие исследования показали, что выделенные КС имеют высокую интенсивность свечения.

Комплексы 2-фенилоксибензойной кислоты синтезировали при взаимодействии щелочного раствора лиганда с раствором хлорида лантаноида в водной среде. Для синтеза 2-бензоилбензоатов и 2-(4-хлорбензоил)-бензоатов использовали готовую натриевую соль лиганда, водный раствор которой смешивали с раствором хлорида лантаноида. Данный метод позволил получить чистые безводные целевые продукты с выходами ~ 50 – 60%.

В **третьей главе** обсуждаются основные экспериментальные данные, полученные в ходе выполнения диссертационного исследования.

Исследование состава и строения комплексных соединений

По данным комплексонометрического титрования в сочетании с методом спектрофотометрии (для определения содержания лиганда) был установлен состав полученных комплексных соединений. Во всех случаях соотношение металла и лиганда в соединении равно 1:3, за исключением 2-фенилоксибензоата европия(III). В данном соединении содержание металла несколько завышено и соотношение металл-лиганд составляет 1:2,75 (или 4:11).

С применением различных физических методов (ИК-спектроскопия, термогравиметрия, масс-спектрометрия, электронная микроскопия, люминесцентная спектроскопия) установлены особенности строения, физических свойств и микроструктуры полученных соединений.

По данным *ИК-спектроскопии* установлен способ координации карбоксильной группы лигандов. Для этого определены положения полос поглощения, соответствующих валентным асимметричным ($1560 - 1520 \text{ см}^{-1}$) и симметричным ($1400 - 1360 \text{ см}^{-1}$) колебаниям депротонированной карбоксильной группы (соответственно $\nu_s(\text{COO}^-)$ и $\nu_{as}(\text{COO}^-)$) [3]. Значения

[3] Lewandowski W., Kalinowska M., Lewandowska H. The influence of metals on the electronic system of biologically important ligands. Spectroscopic study of benzoates, salicylates, nicotinate and isoorotates. Review // Journal of Inorganic Biochemistry. 2005. – V. 99. – P. 1407 – 1423.

сравнены с аналогичными значениями натриевых солей лигандов (рис. 2) и удовлетворяют следующим условиям:

- 1) $\nu_s(\text{KC}, \text{COO}^-) > \nu_s(\text{NaL}, \text{COO}^-)$;
- 2) $\nu_{as}(\text{KC}, \text{COO}^-) < \nu_{as}(\text{NaL}, \text{COO}^-)$;
- 3) $\Delta\nu(\text{KC}) < \Delta\nu(\text{NaL})$.

В совокупности эти данные свидетельствуют о бидентатном хелатном способе координации карбоксильной группы (вставка рис. 2).

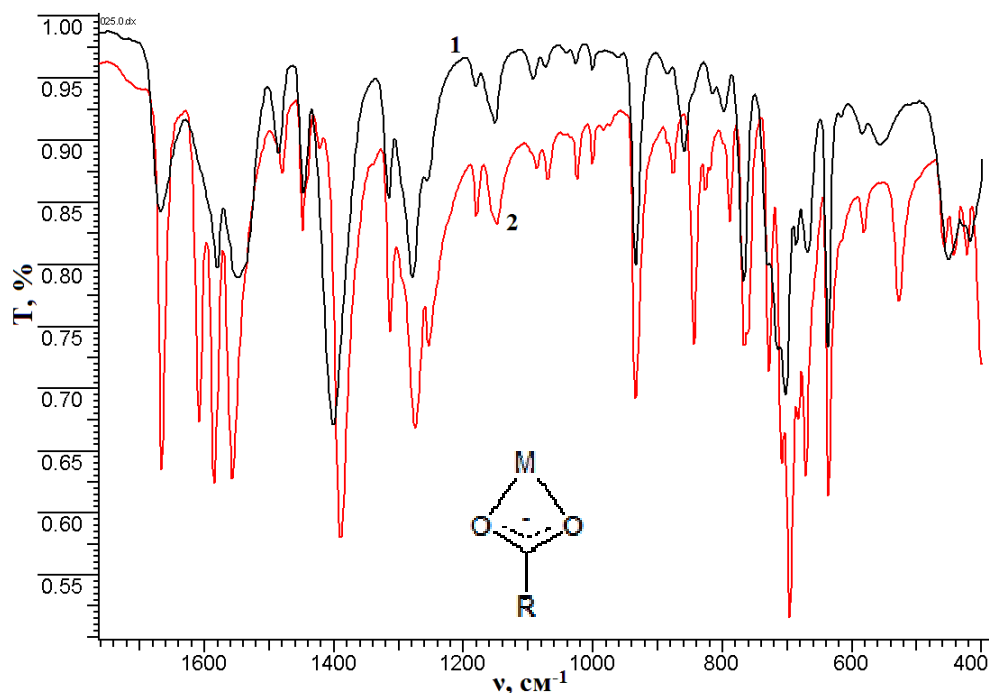


Рисунок 2 – ИК-спектры Gd(BBz)₃ (1) и NaBBz (2)

Также по ИК-спектрам комплексов 2-бензоилбензойной и 2-(4-хлорбензоил)-бензойной кислот установлено, что карбонильная группа не участвует в координации с ионом металла, так как для нее наблюдаются одинаковые смещения соответствующей полосы поглощения как в спектрах исследуемых комплексов, так и в спектрах натриевых солей лигандов относительно соответствующей полосы в спектре исходного лиганда.

Для Eu(PhBz)₃ наблюдаются по два характерных пика поглощения, соответствующих валентным симметричным и валентным асимметричным колебаниям депротонированной карбоксильной группы, что свидетельствует о наличии в соединении групп с двумя разными способами координации к металлу.

С помощью *термического исследования* установлено, что комплексные соединения не содержат молекул воды в координационной сфере металла. Эффекты потери массы в области 80 – 150 °С относятся к потере абсорбированной влаги. Также по данным термогравиметрии установлены температуры плавления и начала разложения органической части комплексов (табл. 1). Плавление соединений происходит при значительно более низких температурах, чем разложение, что открывает возможность получения на их основе пленочных материалов методом вакуумного термического напыления.

Таблица 1 – Термогравиметрические данные об исследуемых КС

Соединение	$t_{\text{H}_2\text{O}}$ ($t_{\text{max H}_2\text{O}}$), °С*	$t_{\text{пл}}$, °С	$t_{\text{разл.}}$, °С
Gd(BBz) ₃	80 – 160 (86)	–	310
Tb(PhBz) ₃	–	233	358
Eu(PhBz) ₃	–	214	340
Gd(PhBz) ₃	–	218	371
Tb(Cl-BBz) ₃	80 – 170 (93)	265	325
Eu(Cl-BBz) ₃	80 – 166 (83)	248	310
Gd(Cl-BBz) ₃	80 – 135 (83)	256	326

При исследовании порошков полученных соединений на *электронном растровом микроскопе* установлена их микроструктура и определены особенности строения. Показана теоретическая возможность получения монокристаллов для четырёх комплексов Gd(PhBz)₃, Gd(BBz)₃, Eu(PhBz)₃, Eu(Cl-BBz)₃. Комплексы Tb(PhBz)₃ и Tb(BBz)₃ обладают необычной микроструктурой (рис. 3). 2-фенилоксибензоат тербия(III) состоит из микроволокон, объединяющихся в кристаллоподобные структуры, в которых волокна выстраиваются параллельно друг другу вдоль основной оси вытянутого агломерата. 2-бензоилбензоат тербия(III) представлен трехмерной каркасной структурой, состоящей из аморфных нитей сросшихся во многих местах, толщина таких нитей составляет от 0,5 до 1,5 мкм.

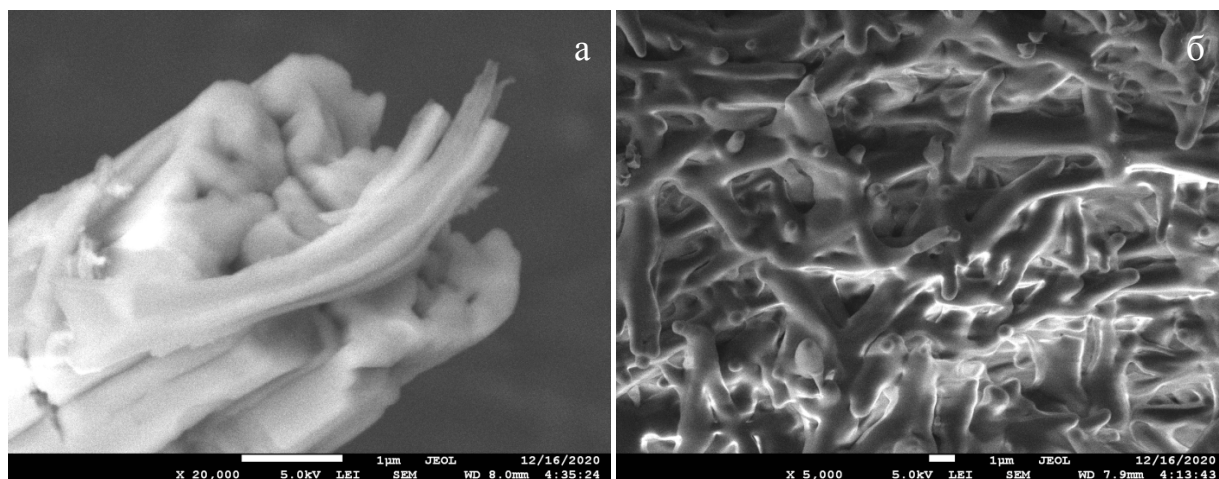


Рисунок 3 – Микрофотографии структур комплексов Tb(PhBz)₃ (а) и Tb(BBz)₃ (б), полученные на электронном растровом микроскопе при увеличении соответственно в 20 000 раз и в 5 000 раз

В *масс-спектрах* полученных соединений наблюдается большое количество различных фрагментов с разным соотношением металла и лиганда в них: [Ln₃L₉]⁺, [Ln₃L₈]⁺, [Ln₃L₆]⁺, [Ln₂L₉]⁺, [Ln₂L₅]⁺, [Ln₂L₃]⁺, [LnL₅]⁺, [LnL₄]⁺, [Ln₂L₃]⁺, [LnL₃]⁺ (табл. 2). Такое разнообразие как самих фрагментов, так и характера фрагментации комплексов говорит о высокой степени олигомеризации этих соединений. Классическое для КС лантаноидов соотношение металла и лиганда 1:3 встречается у фрагментов лишь небольшого числа комплексов, за исключением Gd(Cl-BBz)₃ это комплексы, имеющие кристаллическую структуру.

Таблица 2 – Характерные ионные фрагменты в масс-спектрах исследуемых КС

Соединение	Виды фрагментов
Tb(PhBz) ₃	[Ln ₂ L ₅] ⁺
Eu(PhBz) ₃	[Ln ₂ L ₃] ⁺
Gd(PhBz) ₃	[Ln ₂ L ₅] ⁺ , [LnL ₃] ⁺
Tb(BBz) ₃	[Ln ₃ L ₆] ⁺ , [Ln ₂ L ₅] ⁺ ,
Eu(BBz) ₃	[Ln ₃ L ₆] ⁺ , [Ln ₂ L ₃] ⁺ , [LnL ₃] ⁺
Gd(BBz) ₃	[Ln ₂ L ₅] ⁺ , [LnL ₃] ⁺
Tb(Cl-BBz) ₃	[Ln ₂ L ₅] ⁺
Eu(Cl-BBz) ₃	[Ln ₃ L ₆] ⁺ , [Ln ₂ L ₃] ⁺ , [LnL ₃] ⁺
Gd(Cl-BBz) ₃	[Ln ₂ L ₅] ⁺ , [LnL ₃] ⁺

Люминесценция комплексных соединений

По спектрам фосфоресценции комплексных соединений гадолиния(III) установлены энергии триплетных уровней депротонированных 2-фенилоксибензойной, 2-бензоилбензойной и 2-(4-хлоробензоил)-бензойной кислот, которые равны 24570, 23700 и 23260 см^{-1} соответственно. Из разности энергий триплетных уровней лигандов и резонансных термов европия(III) (5D_0 , 17300 см^{-1}) и тербия(III) (5D_4 , 20500 см^{-1}) следует, что эффективный перенос энергии возбуждения возможен только на ион Tb^{3+} . Это предположение подтвердилось результатами измерений спектров люминесценции комплексов, определения значений квантовых выходов и времен затухания их люминесценции.

Абсолютные квантовые выходы, определенные по методу Врайтона, приведены в таблице 3: для комплексов европия(III) они значительно ниже (2 – 20%), чем для комплексов тербия(III) (50 – 60%).

Таблица 3 – Некоторые характеристики люминесценции комплексов европия(III) и тербия(III): ϕ – абсолютный квантовый выход в твердом виде, $\tau_{\text{р-р}}$ – время люминесценции в спиртовом растворе, $\tau_{\text{тв.}}$ – время люминесценции в твердом виде

Соединение	ϕ	$\tau_{\text{р-р}}$, МКС	$\tau_{\text{тв.}}$, МКС
$\text{Tb}(\text{BBz})_3$	0,50	1040	1040
$\text{Eu}(\text{BBz})_3$	0,21	310	480
$\text{Tb}(\text{Cl-BBz})_3$	0,58	980	810
$\text{Eu}(\text{Cl-BBz})_3$	0,03	310	510
$\text{Tb}(\text{PhBz})_3$	0,58	1030	3520
$\text{Eu}(\text{PhBz})_3$	0,02	310	530

Малое время затухания люминесценции для комплексных соединений европия(III) свидетельствует об участии в переносе энергии только короткоживущих возбужденных состояний лигандов. При переходе от твердого состояния комплексов к их растворам в этаноле наблюдаются значительные изменения в спектрах возбуждения их люминесценции, что свидетельствует об участии растворителя в процессе переизлучения.

В процессах возбуждения люминесценции и переноса энергии на ион лантаноида также играют роль межмолекулярные взаимодействия, о чем свидетельствует исчезновение или ослабление длинноволновых компонент в спектрах возбуждения люминесценции комплексов при их допировании в полимерную матрицу поли-(N-винилкарбазола) (PVК) (рис. 4).

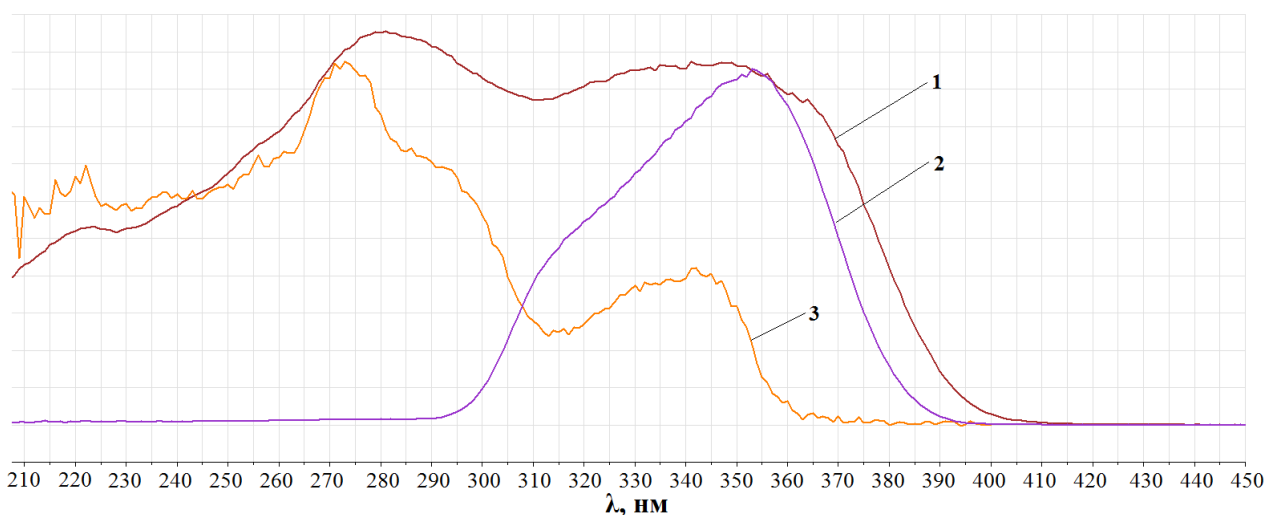


Рисунок 4 – Спектры возбуждения $Tb(Cl-BVz)_3$ в твердом виде (1) в растворе (2) и в тонкой пленке PVК в массовом соотношении 5:1 (3)

Люминесцентные материалы на основе комплексных соединений

С целью поиска возможных областей применения полученных соединений были изучены два типа материалов: тонкие пленки полимерной дырочнопроводящей матрицы поли-(N-винилкарбазола) с допированием люминесцентных комплексных соединений, потенциально применимые в органических светодиодах, и светоконвертирующие покрытия для солнечных элементов, представляющие собой клеевую полимерную основу, применяемую для крепления защитных стекол, с допированием комплексных соединений тербия.

Тонкие пленки PVК. Как отмечалось выше, характер возбуждения люминесценции комплексов в тонких пленках заметно изменяется, что связано с понижением межмолекулярных взаимодействий. Кроме того, в

спектрах возбуждения пленок при регистрации на длине волны люминесценции иона лантаноида отсутствуют пики, характерные для возбуждения полимера (рис. 5), что говорит о том, что сам полимер непосредственно не принимает участия в передаче энергии возбуждения комплексу.

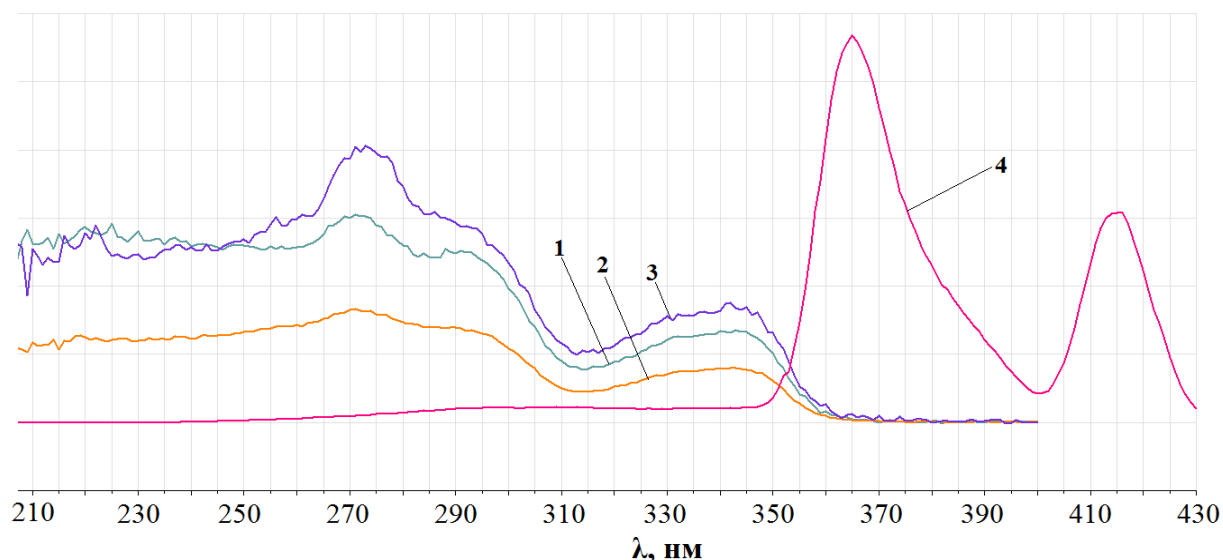


Рисунок 5 – Спектры возбуждения $Tb(PhBz)_3$ (1), $Tb(BBz)_3$ (2) и $Tb(Cl-BBz)_3$ (3) в состве тонкой пленки PVK и пленки исходного PVK (4)

Получены серии образцов с различным массовым соотношением PVK – КС от 1:1 до 10:1. Анализ зависимостей интегральной интенсивности люминесценции пленки от массового соотношения компонентов подтверждает, что влияние полимера на люминесценцию комплексов либо отсутствует, либо невелико. Для $Tb(Cl-BBz)_3$ зависимость имеет необычный вид: присутствует локальный максимум при массовом соотношении полимер – комплекс 8:1, что говорит о влиянии полимерной матрицы на люминесценцию данного комплекса и обеспечивает его возможное применение в качестве эмиссионного материала в органических светодиодах. Однако, характер этого влияния только по данным люминесцентной спектроскопии установить невозможно.

Светоконвертирующие покрытия для солнечных элементов. Для комплексов тербия(III) определены оптимальные массовые концентрации в клеевой основе, не приводящие к снижению прозрачности получаемых

покрытий. Они составляют 0,2% для 2-фенилоксибензоата, 0,15% для 2-бензоилбензоата и 2-(4-хлоробензоилбензоата). Спектры возбуждения комплексов, допированных в клеевую основу, заметно изменяются (рис. 6), что связано как с интенсивным светопоглощением клея в УФ-области до 280 нм (рис. 6, спектр 4), так и с отсутствием межмолекулярных взаимодействий самого комплекса (уже рассмотренный выше вклад в длинноволновую часть спектра).

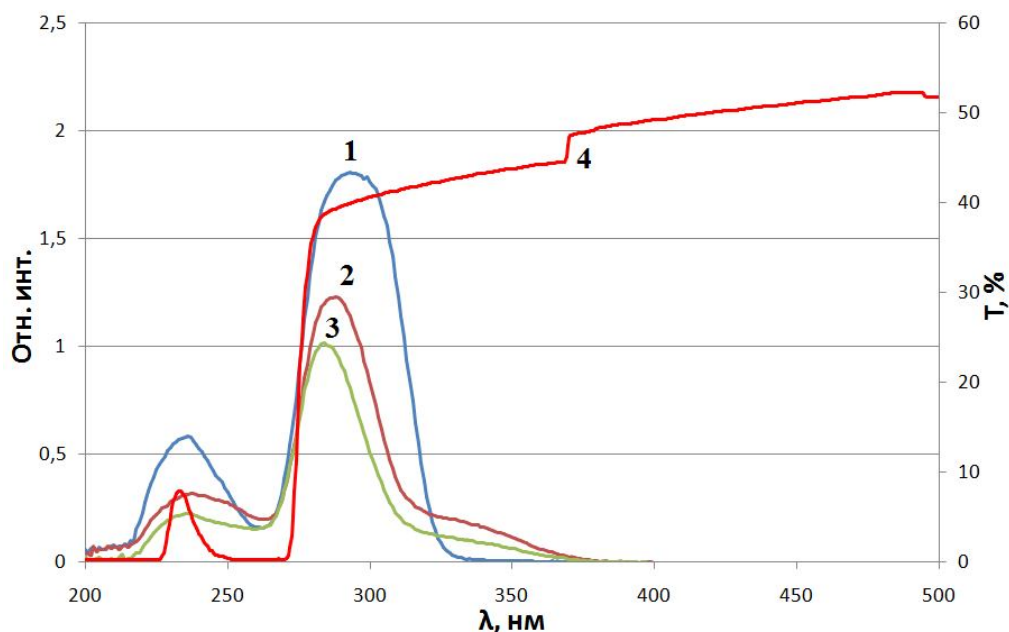


Рисунок 6 – Спектры возбуждения люминесценции клеевого состава, модифицированного $Tb(PhBz)_3$ (1) $Tb(BBz)_3$ (2) $Tb(Cl-BBz)_3$ (3) и спектр светопропускания исходной клеевой матрицы (4)

Было изучено влияние модифицированных покрытий на эффективность работы солнечных элементов. Измерения характеристик СЭ проводились как без приклеивания защитного стекла, так и на элементах с таким стеклом. Как видно из таблицы 4 у образцов без стекла с покрытиями на основе 2-фенилоксибензоата и 2-бензоилбензоата тербия(III) наблюдается повышение тока короткого замыкания (к.з.), что говорит о повышении эффективности работы СЭ вследствие светоконверсии. Покрытие на основе 2-(4-хлоробензоил)-бензоата тербия(III) не дало заметных изменений тока и КПД элемента.

Таблица 4 – Результаты измерений влияния светоконвертирующих покрытий на эффективность работы СЭ (1) – образцы без защитного стекла, (2) – образцы с защитным стеклом

Образец	Чистый СЭ		СЭ с покрытием		Разность	
	Ток, мА	КПД, %	Ток, мА	КПД, %	Ток, мА	КПД, %
(1) Tb(PhBz) ₃	105,53	28,37	106,10	29,04	0,67	0,57
(1) Tb(BBz) ₃	103,55	27,73	106,00	27,12	2,45	-0,61
(1) Tb(Cl-BBz) ₃	104,99	27,21	104,91	27,38	-0,08	0,17
(2) Tb(PhBz) ₃	106,57	30,04	105,23	28,21	-1,33	-1,83
(2) Tb(BBz) ₃	107,16	29,29	105,04	28,27	-2,12	-1,02
(2) Tb(Cl-BBz) ₃	108,11	28,52	105,17	26,79	-2,93	-1,73

При применении защитного стекла значения тока к.з. и КПД солнечных элементов заметно снижаются (на 2 – 3%), т.е. эффективность работы светоконверсии падает. Снижение эффективности при использовании защитного стекла объясняется тем, что диапазон возбуждения люминесценции комплексов и покрытий на их основе попадает в диапазон интенсивного поглощения стекла (рис. 7).

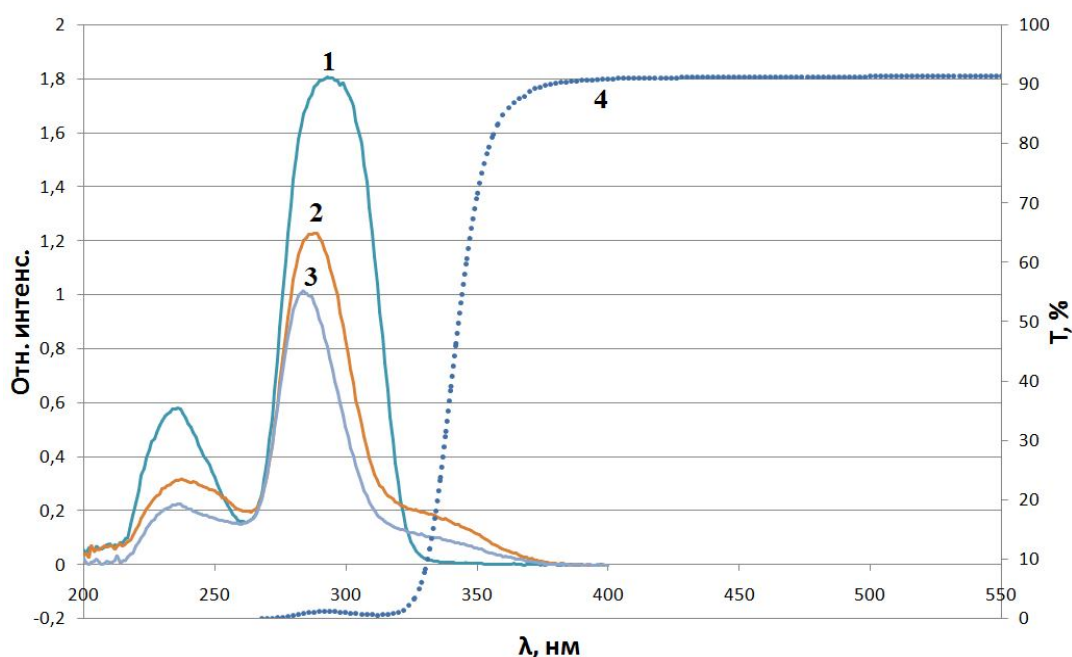


Рисунок 7 – Спектры возбуждения люминесценции клеевого состава, модифицированного Tb(PhBz)₃ (1) Tb(BBz)₃ (2) и Tb(Cl-BBz)₃ и спектр светопропускания защитного стекла (4)

Таким образом для применения в органических светодиодах в качестве люминесцентного слоя можно рекомендовать тонкую пленку PVK, допированную $Tb(Cl-BBz)_3$ с массовым соотношением КС:полимер 1:8; для повышения эффективности работы солнечных элементов можно рекомендовать покрытия на основе $Tb(PhBz)_3$ и $Tb(BBz)_3$ без использования защитного стекла, либо с заменой на стекло имеющее бо́льший диапазон прозрачности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Получены комплексные соединения европия(III) с 2-фенилоксибензойной, 2-бензоилбензойной и 2-(4-хлоробензоил)-бензойной кислотами, а также комплексные соединения тербия(III) и гадолиния(III) с 2-бензоилбензойной и 2-(4-хлоробензоил)-бензойной кислотами. Показана принципиальная возможность получения безводных комплексных соединений лантаноидов в водной среде.

2. Изучены физические свойства и строение исследуемых комплексных соединений:

- Установлен бидентатный хелатный способ координации карбоксильных групп кислот к ионам металлов. Показано, что атом кислорода карбонильной группы 2-бензоилбензойной и 2-(4-хлоробензоил)-бензойной кислот не принимает участия в координации;
- Установлено, что исследуемые комплексные соединения устойчивы до 300 °С. 2-фенилоксибензоаты и 2-(4-хлоробензоил)-бензоаты европия(III), гадолиния(III) и тербия(III) плавятся до начала активного разложения соединений и могут быть рекомендованы для получения материалов методом вакуумного термического напыления;
- Определены структуры порошков исследуемых комплексных соединений: микрокристаллическая для $Gd(PhBz)_3$, $Gd(BBz)_3$, $Eu(BBz)_3$, $Eu(Cl-BBz)_3$, аморфная (без микро-/наноструктуры) для $Gd(Cl-BBz)_3$, $Eu(PhBz)_3$, $Tb(Cl-BBz)_3$, микро-/наноструктура для $Tb(BBz)_3$ и $Tb(PhBz)_3$;

— Установлено, что 2-фенилоксибензоат европия(III) обладает аномальными свойствами по сравнению с остальными исследованными комплексами;

3. Определены энергии триплетных уровней депротонированных 2-фенилоксибензойной, 2-бензоилбензойной и 2-(4-хлоробензоил)-бензойной кислот. Данные люминесцентной спектроскопии показывают, что для данных лигандов оптимальным является перенос энергии возбуждения на ион тербия(III).

4. Определены абсолютные квантовые выходы люминесценции для комплексных соединений тербия(III) и европия(III) в твердом виде: Tb(PhBz)₃ – 0,58, Tb(BBz)₃ – 0,50, Tb(Cl-BBz)₃ – 0,58, Eu(PhBz)₃ – 0,02, Eu(BBz)₃ – 0,21, Tb(Cl-BBz)₃ – 0,03;

5. Получены полимерные тонкопленочные материалы на основе матрицы поли-(N-винилкарбазола) с допированием люминесцентных комплексных соединений европия(III) и тербия(III). Для полученных материалов определено влияние полимерной матрицы на процесс люминесценции комплексных соединений. На основе полученных данных для применения в органических светодиодах в качестве люминесцентного слоя рекомендована полимерная пленка PVK:Tb(Cl-BBz)₃ (8:1);

6. Получены новые светоконвертирующие покрытия с использованием комплексных соединений тербия(III). Определено оптимальное массовое содержание комплексов (Tb(PhBz)₃ – 0,2%, Tb(BBz)₃ и Tb(Cl-BBz)₃ – 0,15%) и влияние полимерной матрицы на люминесценцию допируемых соединений. Определено влияние светоконвертирующих покрытий на эффективность работы солнечных элементов, и на основе полученных данных сформулированы рекомендации по применению этих покрытий.

Результаты диссертационной работы изложены в следующих основных публикациях:

1. Николаев А.А., Кулясов А.Н., Панюшкин В.Т. Синтез и люминесцентные свойства комплексных соединений тербия(III), европия(III) и гадолиния(III) с орто-арилзамещенными бензойными кислотами // Журнал общей химии. 2021. – Т. 91. – № 1. – С. 136 – 141. DOI: 10.31857/S0044460X21010145
2. Panyushkin V.T., Nikolaev A.A., Sklyarov D.S., Sokolov M.E., Skachkov A.F. Light conversion properties of thin films based on terbium(III) 2-phenyloxybenzoate // Journal of applied spectroscopy. 2019. – V. 86. – № 5. – P. 908 – 911. DOI: 10.1007/s10812-019-00914-1
(Панюшкин В.Т., Николаев А.А., Скачков А.Ф., Скляров Д.С., Соколов М.Е. // Журнал прикладной спектроскопии. 2019. – Т. 86. – № 5. – С. 826 – 830)
3. Panyushkin V.T., Kapustina A.A., Nikolayev A.A., Ofliidi A.I., Nazarenko M.A., Kolokolov F.A. Luminescence of thin films based on benzoate derivatives of terbium(III) // Journal of applied spectroscopy. 2018. – V. 85. – № 6. – P. 1133 – 1135. DOI: 10.1007/s10812-019-00770-z
(Панюшкин В.Т., Капустина А.А., Николаев А.А., Офлиди А.И., Назаренко М.А., Колоколов Ф.А. // Журнал прикладной спектроскопии. – 2018. – Т. 85. – № 6. – С. 1011 – 1013)
4. 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.
5. Николаев А.А., Кулясов А.Н., Панюшкин В.Т. Синтез комплексных соединений гадолиния(III), тербия(III) и европия(III) с некоторыми орто-арилбензойными кислотами // Сборник научных трудов XVII Международной конференции «Спектроскопия координационных

- соединений». 2020. – С. 105 – 106. URL: <http://spec-complex.kubsu.ru/Materials.php>
6. Николаев А.А., Кулясов А.Н., Панюшкин В.Т. Люминесценция комплексных соединений гадолиния(III), тербия(III) и европия(III) с некоторыми орто-арилбензойными кислотами // Сборник научных трудов XVII Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений». 2020. – С. 107 – 108. URL: <http://spec-complex.kubsu.ru/Materials.php>
7. Николаев А.А., Соколов М.Е., Скляр Д.С. Светопреобразующее покрытие на основе комплексного соединения тербия с 2-фенилоксибензойной кислотой для повышения эффективности солнечных элементов // Сборник тезисов докладов XVI Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений». 2019. – С. 99. URL: <http://spec-complex.kubsu.ru/Materials.php>
8. Капустина А.А., Николаев А.А., Офлиди А.И., Назаренко М.А., Колоколов Ф.А. Люминесцентные тонкие плёнки на основе комплексных соединений тербия(III) с некоторыми производными бензойной кислоты для органических светоизлучающих диодов // Сборник тезисов докладов XV Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений». 2018. – С. 152. URL: <http://spec-complex.kubsu.ru/Materials.php>
9. Николаев А.А., Капустина А.А., Офлиди А.И., Назаренко М.А., Колоколов Ф.А. Люминесцентные тонкие пленки на основе комплексных соединений тербия(III) с некоторыми производными бензойной кислоты // Сборник тезисов докладов XV Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений». 2018. – С. 167. URL: <http://spec-complex.kubsu.ru/Materials.php>
10. Капустина А.А., Николаев А.А., Колоколов Ф.А., Офлиди А.И. Люминесцентные тонкоплёночные материалы на основе комплексных соединений тербия(III) с некоторыми производными бензойной кислоты // Сборник тезисов докладов XIV Международной конференции

- «Спектроскопия координационных соединений». 2017. – С. 152 – 153.
URL: <http://spec-complex.kubsu.ru/Materials.php>
11. Николаев А.А., Капустина А.А., Колоколов Ф.А., Офлиди А.И. Люминесценция комплексных соединений тербия(III) с феноксибензойной и бензоилбензойной кислотами в тонких пленках // Сборник тезисов докладов XIV Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений». 2017. – С. 224 – 225. URL: <http://spec-complex.kubsu.ru/Materials.php>
12. Николаев А.А., Капустина А.А., Колоколов Ф.А. Люминесценция комплексного соединения тербия(III) с бензоилбензойной кислотой в тонких пленках // Сборник тезисов докладов XIII Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений». 2016. – С. 106 – 107. URL: <http://spec-complex.kubsu.ru/Materials.php>
13. Капустина А.А., Николаев А.А., Меркулов М.В., Колоколов Ф.А. Изучение плёнкообразующих и люминесцентных свойств координационных соединений тербия(III) с некоторыми производными бензойной кислоты // Сборник тезисов докладов XIII Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений». 2016. – С. 194 – 195. URL: <http://spec-complex.kubsu.ru/Materials.php>
14. Николаев А.А., Колоколов Ф.А. Органические светоизлучающие диоды на основе комплексных соединений тербия(III) с бензоилбензойной и параэтилоксибензойной кислотами // Сборник тезисов докладов XII Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений». 2015. – С. 76. URL: <http://spec-complex.kubsu.ru/Materials.php>
15. Капустина А.А., Николаев А.А., Колоколов Ф.А. Люминесцентные тонкие пленки 8-гидроксихинолината алюминия и 2-феноксибензоата тербия(III) // Сборник тезисов докладов XII Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений». 2015. – С. 234. URL: <http://spec-complex.kubsu.ru/Materials.php>