

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Целых Любовь Олеговна

**Синтез и исследование ароматических карбоксилатов тербия и европия
для люминесцентной термометрии**

Специальность
1.4.1. Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2026

Диссертация подготовлена на кафедре неорганической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Научный руководитель **Уточникова Валентина Владимировна**
доктор химических наук

Официальные оппоненты **Туник Сергей Павлович**
доктор химических наук, доцент
Санкт-Петербургский Государственный
Университет, Институт химии, кафедра
общей и неорганической химии, профессор
Потапов Андрей Сергеевич
доктор химических наук, доцент
Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева СО РАН, лаборатория
металл-органических координационных поли-
меров, главный научный сотрудник
Ширшин Евгений Александрович
доктор физико-математических наук
МГУ им. М.В. Ломоносова, физический
факультет, кафедра квантовой электроники,
доцент

Защита диссертации состоится «__» _____ 2026 г. в __ часов __ минут на заседании диссертационного совета МГУ.014.8. Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, химический факультет, аудитория 446.

E-mail: klimashinaes@my.msu.ru (Климашина Е.С., ученый секретарь диссертационного совета МГУ.014.8), tcelykhlo@my.msu.ru (Целых Л.О., соискатель).

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: https://dissovet.msu.ru/dissertation/____/

Автореферат разослан «__» _____ 2026 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета МГУ.014.8,
кандидат химических наук

_____ Климашина Е.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность

Точное количественное определение температуры имеет решающее значение для управления химическими реакциями, мониторинга биологических систем, оптимизации свойств материалов и обеспечения надежной работы электронных устройств. В настоящее время разработан широкий спектр методов измерения температуры, однако во многих технологических и исследовательских задачах требуется бесконтактный контроль температуры, позволяющий проводить измерения в агрессивных средах, труднодоступных местах, а также в микро- и наноразмерных системах. Кроме того, бесконтактные оптические методы особенно востребованы в условиях сильных электромагнитных полей или при необходимости исключения присутствия электронных компонентов в зоне измерения, что может ограничивать применение традиционных электронных термометров.

Одним из наиболее перспективных подходов к решению этой задачи является люминесцентная термометрия, основанная на регистрации температурно-зависимых характеристик излучения люминесцентных материалов. Соединения лантанидов представляют особый интерес для создания таких материалов благодаря узким эмиссионным полосам, длительным временам жизни возбуждённых состояний и высокой химической стабильности. Однако существующие системы обладают рядом существенных ограничений: температурная чувствительность таких материалов часто невысока, рабочий температурный диапазон ограничен, отклик невоспроизводим. В случае координационных соединений (КС) лантанидов все эти параметры могут существенно зависеть от структуры материала, его состава и условий эксплуатации. Таким образом, несмотря на высокий интерес к люминесцентной термометрии, существует потребность в создании новых материалов и подходов, позволяющих обеспечить высокую температурную чувствительность, расширенный рабочий диапазон и воспроизводимость характеристик люминесцентных термометров.

В связи с этим **актуальной** является задача синтеза и исследования координационных соединений тербия и европия, их гетерометаллических твёрдых растворов, а также материалов на их основе для разработки люминесцентных термометров. В настоящей работе проведено комплексное исследование структурных, спектральных и термических свойств таких систем, а также изучены факторы, определяющие формирование температурного отклика.

Целью является синтез ароматических карбоксилатов тербия и европия, их гетерометаллических твёрдых растворов и композитных материалов на их основе, анализ их фотолюминесцентных свойств и установление взаимосвязи между составом, строением и температурной зависимостью люминесценции, а также оценка их применимости в бесконтактной люминесцентной термометрии.

Поставленной цели отвечает ряд взаимосвязанных **задач**:

1. Синтез монометаллических КС и гетерометаллических твёрдых растворов КС тербия и европия с анионами ароматических карбоновых кислот, в т.ч. разнолигандных.

2. Установление состава, строения и особенностей координационного окружения ионов Tb^{3+} и Eu^{3+} в полученных соединениях, а также исследование спектральных и термических характеристик с помощью физико-химических методов, включая температурные зависимости спектров люминесценции и времен жизни возбуждённых состояний.

3. Исследование термического поведения и структурных превращений полученных КС, включая процессы дегидратации, фазовые переходы и фототермическую деградацию, а также определение влияния этих процессов на устойчивость состава и структуры.

4. Получение композитных материалов на основе полученных монометаллических КС, твёрдых растворов КС и смесей монометаллических КС тербия и европия с полимерными матрицами.

5. Установление взаимосвязи между составом, строением и люминесцентными свойствами полученных соединений и композитных материалов, включая процессы переноса энергии между Tb^{3+} и Eu^{3+} и температурно-зависимую люминесценцию.

6. Теоретический анализ температурной чувствительности люминесцентных термометров на основе биметаллических твёрдых растворов и смесей монометаллических КС тербия и европия.

7. Анализ и интерпретация полученных экспериментальных результатов, а также оценка перспектив использования исследованных типов соединений в разработке люминесцентных термометров.

Объектами исследования настоящей работы выбраны серии монометаллических координационных соединений (КС) тербия и европия и их гетерометаллические твёрдые растворы с ароматическими карбоксилатными и нейтральными лигандами, а также композитные материалы на основе координационных соединений лантанидов и полимерных матриц.

Методы исследования состава, структуры и свойств синтезированных соединений: а) рентгеновские методы анализа (методы рентгеновской дифракции на монокристаллах и методы рентгеновской дифракции на поликристаллических образцах, в том числе при переменной температуре), б) методы исследования химического состава (термогравиметрический анализ, в т.ч. сопряженный с дифференциальной сканирующей калориметрией и масс-спектрометрией отходящих газов, инфракрасная спектроскопия, 1H ЯМР спектроскопия, МАЛДИ масс-спектрометрия, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, в) методы анализа морфологии (сканирующая электронная микроскопия, в т.ч. сопряженная с энергодисперсионной спектрометрией, оптическая микроскопия, атомно-силовая микроскопия, определение углов смачивания), г) методы исследования люминесцентных характеристик (люминесцентная спектроскопия (спектры возбуждения и люминесценции, квантовые выходы, времена жизни), в т.ч. при нагревании), д) внутриклеточные исследования (конфокальная микроскопия и исследование цитотоксичности).

Научная новизна работы заключается в дизайне и синтезе новых ароматических карбоксилатов тербия и европия и их твёрдых растворов, демонстрирующих высокую температурную чувствительность люминесценции и

фототермическую стабильность. Научную новизну работы составляют следующие важнейшие результаты:

1. Получены новые координационные соединения тербия и европия с бензол-1,2,4,5-тетракарбоновой кислотой и серии новых биметаллических твёрдых растворов с анионами ароматических кислот (бензойной, 3- и 4-гидроксibenзойной), а также разнолигандных бензоатов тербия-европия с фенантролином.

2. Исследованы особенности образования координационных полимеров $\text{KTb}(\text{btac})(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{KEu}(\text{btac})(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{KTb}(\text{btac})$ и $\text{KEu}(\text{btac})(\text{H}_2\text{O})$, определена их кристаллическая структура, а также зависимость их люминесцентных свойств от температуры.

3. Обнаружен обратимый фазовый переход в безводных бензоатах лантанидов, на основе чего разработан высокотемпературный люминесцентный термометр до 350 °С, характеризующийся высокой воспроизводимостью.

4. Установлено, что суспензия в воде бензоатов лантанидов, в том числе в виде твёрдого раствора Tb-Eu, демонстрирует обратимую дегидратацию при нагреве до 80 °С и необратимую – выше 80 °С, тогда как в сухом состоянии дегидратация всегда необратима. На основе этого эффекта разработан подход к созданию обратимых и необратимых люминесцентных термометров, обеспечивающий рекордно высокие значения чувствительности (>50 %/°С).

5. Выявлено влияние положения гидроксильной группы на температурную чувствительность люминесценции, достигающую 4 %/°С для $\text{Eu}_{0.2}\text{Tb}_{0.8}(\text{3-hbz})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ при 100 °С за счет совокупного влияния процессов сенсibilизации, переноса энергии и тушения на колебаниях –ОН-групп.

6. Установлено, что снижение термо- и фото-стабильности координационных соединений при одновременном воздействии повышенной температуры и УФ-облучения по сравнению с отдельным действием этих факторов проявляется как в уменьшении температурного порога деградации, так и в возникновении гистерезиса и необратимости свойств при термоциклировании.

7. Выявлены отличия фотолюминесцентных свойств, в том числе температурной чувствительности, времён жизни и фотостабильности координационных соединений тербия и европия в виде индивидуальных порошков и композитных материалов на их основе в полимерной матрице.

Положения, выносимые на защиту

1. Варьирование порядка смешения реагентов и соотношений $\text{KOH}:\text{H}_4\text{btac}$ и $\text{Ln}:\text{btac}$, при формировании координационных соединений тербия и европия с бензол-1,2,4,5-тетракарбоновой кислотой позволяет контролируемо получать фазы состава $\text{KLn}(\text{btac})(\text{H}_2\text{O})_2$ или $\text{Ln}(\text{Hbtac})(\text{H}_2\text{O})_2$, а также лантанид-зависимое различие в обратимости их дегидратации.

2. Образование непрерывных изоструктурных твёрдых растворов на основе комплексов Tb^{3+} и Eu^{3+} с ароматическими карбоксилатами с близкими параметрами элементарной ячейки и статистическим распределением катионов в узлах

структуры, характеризующихся систематическим изменением люминесцентных свойств при варьировании соотношения Tb:Eu.

3. Повышение температурной чувствительности материалов для люминесцентной термометрии, основанное на введении в состав лиганда ОН-групп, обратимой дегидратации-гидратации, фазовом переходе, а также использовании смесей координационных соединений вместо твёрдых растворов.

4. Ступенчатое термоциклирование с последовательным повышением температуры и контролем обратимости свойств после каждого этапа, а также РФА-мониторинг образца в процессе нагрева при одновременном УФ-облучении, позволяет оценить стабильность люминесцентных материалов.

Практическая значимость работы

В результате работы получены и охарактеризованы серии новых изоструктурных твёрдых растворов и монометаллических комплексов тербия и европия, а также композитные материалы на их основе с полимерными матрицами. Данные пяти соединений депонированы в базе данных CCDC (Cambridge Crystallographic Data Centre).

Разработанные материалы и предложенные подходы могут быть использованы в задачах оптической термометрии, в том числе для мониторинга температуры в микро- и нанобъёмах, в химических и биологических системах, а также при создании функциональных сенсорных покрытий и композитов.

Материалы диссертации положены в основу задачи спецпрактикума (2022-2026 гг.). Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (гранты № 20-73-10053 и 25-43-20038 (синтез комплексов, получение композитов и изучение их люминесцентных свойств), № 22-13-00055 (микроскопические исследования композитов)).

Личный вклад автора

Автор лично проводил синтез представленных соединений, а также осуществлял измерение спектров возбуждения и люминесценции, квантовых выходов, времен жизни, спектров поглощения, зависимостей спектров люминесценции при нагревании (часть экспериментов – при участии д.ф.-м.н. Лепнева Л.С.), а также при проведении экспериментов по температурно-зависимой рентгеновской дифракции (при участии к.х.н. Головешкина А.С. и Коложвари Б.А.). Автор принимал непосредственное участие в создании устройств для измерения температурно-зависимых люминесцентных характеристик; лично выращивал клеточные колонии и проводил исследования на конфокальном микроскопе (под руководством проф. Ш. Брезе, д.б.н. Киреева И.И. и с.н.с. Овсянниковой Н.Л.). Интерпретацию результатов и подготовку публикаций автор осуществлял совместно с научным руководителем д.х.н. проф. Уточниковой В.В. Рентгеноструктурные исследования выполнял вместе с к.х.н. А.С. Головешкиным. Микроскопические исследования выполнял вместе с к.х.н. Росляковым И.В., к.х.н. Кушником С.Е. и Латиповым Е.В. ИК-спектроскопию проводил вместе с Латиповым Е.В. и к.х.н. Колесник И.В. Термогравиметрический анализ проводил вместе с Латиповым Е.В. и к.х.н. Шаталовой Т.Б.

Апробация работы

Результаты диссертационной работы опубликованы в 5 статьях в рецензируемых научных журналах первого квартиля, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, и представлены в 19 докладах на всероссийских и международных конференциях.

Объём и структура работы

Диссертация изложена на 187 страницах, не считая приложения, и содержит 133 рисунка, 13 таблиц и 204 литературных ссылок. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы, а также приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Текст диссертации состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов, списка цитируемой литературы и приложения.

1. Введение

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулирована цель и задачи, представлены объекты и методы исследования, показаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы.

2. Обзор литературы

В обзоре литературы представлены особенности координационной химии и люминесцентных свойств соединений лантанидов, прежде всего комплексов тербия и европия с ароматическими карбоксилатными лигандами. Проанализированы основные типы структур, включая координационные полимеры и металлоорганические каркасы, а также их способность к образованию твёрдых растворов. Рассмотрены механизмы сенсбилизации ионной люминесценции лантанидов, процессы переноса энергии лиганд – лантанид и лантанид – лантанид, а также основные каналы безызлучательной релаксации. Особое внимание уделено гетерометаллическим системам Tb^{3+}/Eu^{3+} , широко применяемым в ратиометрической люминесцентной термометрии. В конце литературного обзора сформулирована цель работы и обоснован выбор объектов исследования.

3. Экспериментальная часть

В экспериментальной части приведены методы и условия анализа полученных соединений, дан перечень используемых реагентов, описаны способы получения КС и композитных материалов:

Растворимые в воде комплексы $Eu_xTb_{1-x}L_3(H_2O)_n$ ($L^- = 1-hbz^-, 2-hbz^-, 3-hbz^-, mfb^-$) получали растворением свежеприготовленных гидроксидов $Eu_xTb_{1-x}(OH)_3$ в спиртовых растворах соответствующих кислот. Полученные комплексы перекристаллизовывали из воды. Выход $\sim 90\%$.

Нерастворимые комплексы $Eu_xTb_{1-x}L_3(H_2O)_n$ ($L^- = bz^-, czb^-$) и $K_{n-3}Ln(H_{4-n}btec)(H_2O)_m$ ($Ln^{3+} = Tb^{3+}, Eu^{3+}$, $n = 3, 4$, $m = 0, 1, 2$) получали по обменной реакции между растворами хлоридов тербия и европия ($EuCl_3 \cdot 6H_2O$, $TbCl_3 \cdot 6H_2O$) или их смеси $\{xEuCl_3 \cdot 6H_2O + (1-x)TbCl_3 \cdot 6H_2O\}$ и калиевыми солями соответствующих кислот (*in situ* из HL и KOH). Полученные осадки отфильтровывали,

промывали водой и сушили на воздухе. Для получения безводных форм порошки выдерживали при 200 °С. Выход ~100 %.

Разнолигандные комплексы $Tb_xEu_{1-x}(bz)_3Phen$ получали добавлением раствора Phen к раствору смеси хлоридов лантанидов с последующим добавлением раствора Kbz. Полученный осадок фильтровали, промывали водой и сушили на воздухе. Для синтеза **$Eu(mfb)_3BPhen$** комплекс $Eu(mfb)_3(H_2O)_n$ растворяли в этаноле и прикапывали к раствору BPhen при перемешивании и температуре 60 °С, перемешивали в течение 1 часа, осадок отфильтровывали, промывали этанолом и сушили на воздухе. Выход ~100 %.

Для синтеза **полимерных шариков на основе бензоатов лантанидов** смешивали мономеры бутилметакрилат, метилметакрилат и этиленгликоль диметакрилат и добавляли порошок бензоата. В смеси H_2O -ацетон растворяли цетильтриметиламмоний бромид и инициатор V-044, по каплям добавляли смесь мономеров с бензоатами. Полимеризация протекала 25 минут при 70 °С и перемешивании. Полученные частицы очищали диализом в воде.

Для получения **композитов на основе PS, PMMA, ABS, PLA** порошки КС лантанидов перетирали и диспергировали в растворе полимера в толуоле. Для получения композитов на основе смесей КС соединяли смеси полученных моно-металлических КС в растворе полимера в толуоле в нужном соотношении. После тщательного перемешивания и ультразвуковой обработки раствор выливали в формы, которые затем сушили на воздухе и в вакууме при 125 °С.

Для получения **композитов на основе акрилатных матриц** перетертые порошки $Ln(bz)_3Phen$ вводили в жидкие мономеры матриц (ПЭГ200ДМА, ПЭГ200ДА, ТМПТА). Для получения композитов на основе смесей разных КС к полученным смесям добавляли фотоинициатор Irgacure 369 и формовали плёнки между двух покровных стёкол, отверждали под УФ-излучением.

4. Обсуждение результатов

4.1 Гидроксibenзоаты тербия и европия как модельные системы для изучения механизмов температурной чувствительности¹

В первой части работы рассмотрены координационные соединения тербия и европия с гидроксibenзойными кислотами (2-, 3- и 4-hbz), положение гидроксильной группы в ароматическом кольце которых может существенно влиять как на эффективность сенсбилизации ионов Ln^{3+} , так и на интенсивность безызлучательных процессов, прежде всего тушения ОН-колебаниями (Рис. 1).

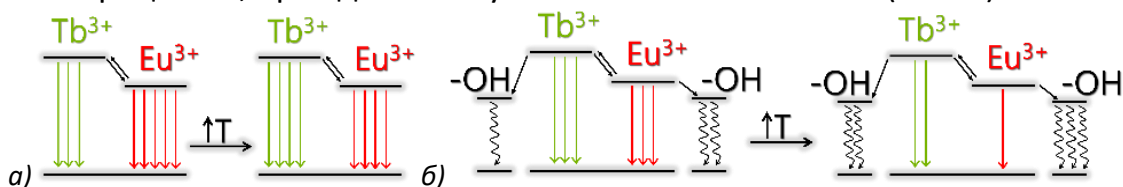


Рис. 1. Перераспределение энергии в системе: (а) без -ОН-групп, (б) с ОН-группами

Кроме того, гидроксibenзоаты Tb-Eu представляют интерес как системы, в которых возможно формирование твёрдых растворов при сохранении структур-

¹ Раздел написан на основе результатов автора, опубликованных в работе [L.O. Tcelykh, V. Yu. Kozhevnikova, A. S. Goloveshkin, E. V. Latipov, E.O. Gordeeva, V.V. Utochnikova // Sensors and Actuators, A: Physical, 2022, 345, 113787, DOI: 10.1016/j.sna.2022.113787](#) (вклад автора 60%)

ного типа. Монометаллические КС $Tb(hbz)_3(H_2O)_n$ и $Eu(hbz)_3(H_2O)_n$ и биметаллические твёрдые растворы $Eu_xTb_{1-x}(hbz)_3(H_2O)_n$ были получены растворением свежеприготовленных гидроксидов лантанидов в спиртовых растворах кислот с последующим быстрым упариванием и перекристаллизацией. По данным РСМА соотношение металлов в образцах соответствует заложенному при синтезе, а картирование подтверждает их равномерное распределение.

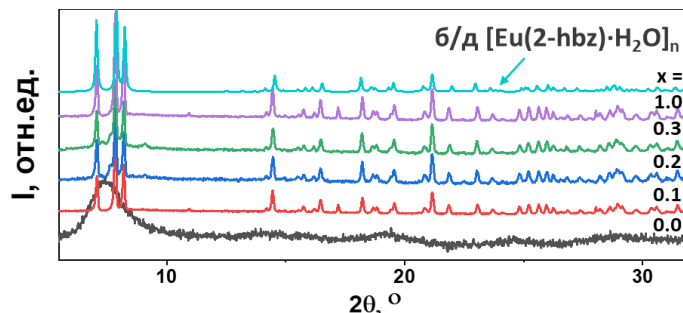


Рис. 2. Дифрактограммы: расчётная для $[Eu(2-hbz) \cdot H_2O]_n$ и экспериментальные для $Eu_xTb_{1-x}(2-hbz)_3(H_2O)_n$

2-Гидроксibenзоаты изоморфны координационному полимеру (CCDC 273495) $[Eu(2-hbz) \cdot H_2O]_n$, (HSal = 2-hbz) по данным РФА, сохраняют пространственную группу $P2_1/n$ и параметры элементарной ячейки (Табл.1), что указывает на формирование твёрдых растворов со статистическим распределением Tb^{3+}/Eu^{3+} вплоть до 90 мол.% тербия (Рис. 2).

Табл. 1 Параметры элементарных ячеек $Eu_xTb_{1-x}(2-hbz)_3(H_2O)_n$, $x = 0.1, 0.2, 0.3$

$x =$	0.1	0.2	0.3	1
R-Bragg	1.969	1.898	1.050	0.271
Простр. группа	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/n$
V (Å ³)	2045.6(2)	2047.9(5)	2046.9(3)	2045.3(2)
a (Å)	13.5803(8)	13.5881(19)	13.5901(10)	13.5790(10)
b (Å)	6.7065(4)	6.7136(9)	6.7149(5)	6.7061(5)
c (Å)	22.7764(14)	22.770(3)	22.7545(18)	22.7761(16)
β , °	99.554(2)	99.620(4)	99.680(3)	99.551(3)

Для 3- и 4-гидроксibenзоатов медленной перекристаллизацией из водных растворов были получены монокристаллы, изоструктурные ранее описанным в литературе $[Eu(3-hbz)_3(H_2O)_3]_2 \cdot 2H_2O$ (CCDC 1476043) и $[Tb(4-hbz)_3(H_2O)_3]_2 \cdot 10H_2O$ (CCDC 766673). Оба комплекса состоят из димерных молекул (Рис. 3), при этом объём элементарной ячейки 3-гидроксibenзоата меньше, чем 4-гидроксibenзоата

(1172.8(2) Å³ против 1351.4(6) Å³), что связано с различиями в координации лиганда и меньшим числом молекул воды. При этом в результате перекристаллизации порошков комплексов с 20 мол.% Eu с красной эмиссией получены кристаллы с зелёной люминесценцией, что свидетельствует об изменении соотношения металлов. Различить ионы Tb^{3+} и Eu^{3+} в данных структурах методом рентгеноструктурного анализа невозможно по причине близости атомных факторов рассеяния. В связи с этим при уточнении структуры использовались различные заселённости

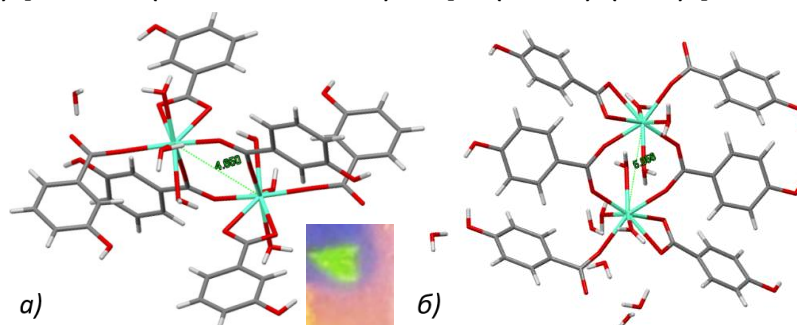


Рис. 3. Структуры (а) $[Eu_xTb_{1-x}(3-hbz)_3(H_2O)_3]_2 \cdot 2H_2O$ и (б) $[Eu_xTb_{1-x}(4-hbz)_3(H_2O)_3]_2 \cdot 10H_2O$. На вставке - фотография мокрого порошка $Eu_{0.2}Tb_{0.8}(3-hbz)_3(H_2O)_4$ и образовавшегося кристалла под УФ 254 нм

При этом в результате перекристаллизации порошков комплексов с 20 мол.% Eu с красной эмиссией получены кристаллы с зелёной люминесценцией, что свидетельствует об изменении соотношения металлов. Различить ионы Tb^{3+} и Eu^{3+} в данных структурах методом рентгеноструктурного анализа невозможно по причине близости атомных факторов рассеяния. В связи с этим при уточнении структуры использовались различные заселённости

позиций лантанидов. Проведённое уточнение показало, что введение смешанной заселённости не приводит к ухудшению качества структурной модели (R-факторы сохраняются на сопоставимом уровне), а полученные значения заселённости остаются физически осмысленными, что будет показано далее при описании люминесцентных свойств. Это косвенно подтверждает статистическое распределение ионов Eu^{3+} и Tb^{3+} в узлах структуры и образование биметаллических твёрдых растворов. При этом анализ спектров люминесценции отдельных монокристаллов показал, что отношение интенсивностей характеристических полос Tb^{3+} и Eu^{3+} соответствует содержанию европия порядка 10 мол. %.

Термическое поведение гидроксibenзоатов зависит от положения гидроксильной группы. Для 3- и 4-hbz наблюдаются две стадии – удаление воды и последующее разложение лиганда (Рис. 4), тогда как для 2-hbz потеря массы протекает более плавно, что согласуется с его полимерным строением. После удаления воды комплексы устойчивы до $\sim 400^\circ\text{C}$ для 3-hbz и до $\sim 310^\circ\text{C}$ для 4-hbz.

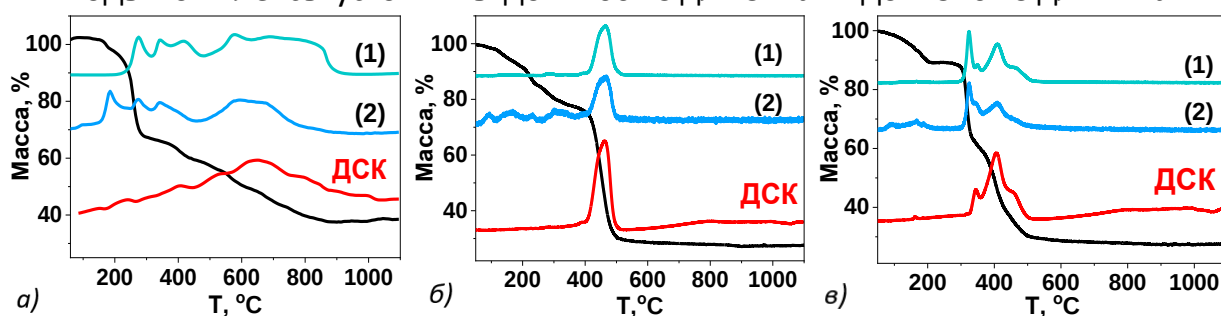


Рис. 4. ТГА $\text{Eu}_{0.2}\text{Tb}_{0.8}(\text{hbz})_3(\text{H}_2\text{O})_n$, (а) 2-hbz; (б) 3-hbz и (в) 4-hbz; ионные токи: $m/z = 44$ (1), 18 (2)

Комплексы $\text{Eu}_{0.8}\text{Tb}_{0.2}(\text{2-hbz})_3(\text{H}_2\text{O})$, $\text{Eu}(\text{2-hbz})_3(\text{H}_2\text{O})$, $\text{Eu}_{0.9}\text{Tb}_{0.1}(\text{3-hbz})_3(\text{H}_2\text{O})_4$, $\text{Eu}_{0.9}\text{Tb}_{0.1}(\text{4-hbz})_3(\text{H}_2\text{O})_8$ и все кислоты (2-hbz, 3-hbz, 4-hbz) были исследованы методом ^1H ЯМР-спектроскопии (Рис. 5а). В спектрах комплексов наблюдаются сигналы протонов ароматического кольца, уширенные и смещённые относительно спектров соответствующих кислот вследствие парамагнитного влияния ионов Eu^{3+} и Tb^{3+} . Отсутствие сигналов протонов карбоксильных и гидроксильных групп подтверждает координацию лиганда. Анализ уширения и сдвига сигналов позволил провести их отнесение в зависимости от расстояния до иона лантанида: чем шире и более смещен сигнал, тем он ближе, вероятно, к центральному иону.

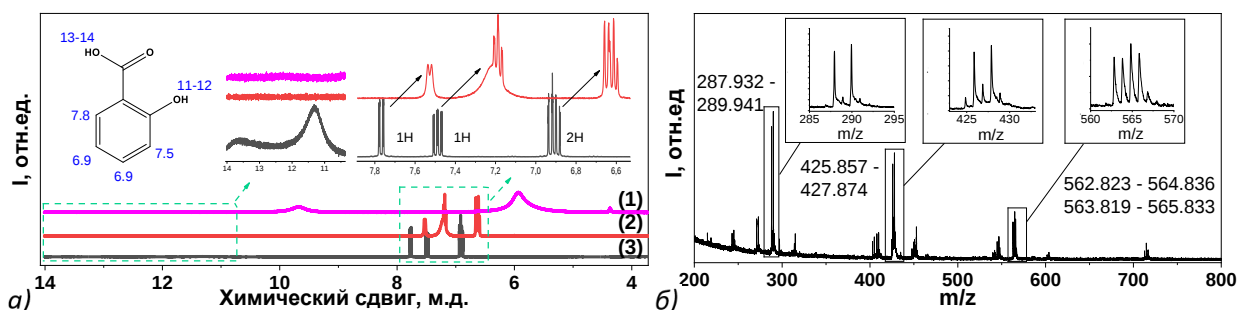


Рис. 5 (а) ^1H ЯМР-спектры $\text{Eu}_{0.8}\text{Tb}_{0.2}(\text{2-hbz})_3(\text{H}_2\text{O})$ (1), $\text{Eu}(\text{2-hbz})_3(\text{H}_2\text{O})$ (2) и $\text{H}(\text{2-hbz})$ (3) и (б) масс-спектр МАЛДИ для $\text{Eu}(\text{2-hbz})_3(\text{H}_2\text{O})$

Масс-спектрометрия МАЛДИ была проведена для монометаллических комплексов европия, поскольку характерное изотопное распределение Eu^{3+} позволяет достоверно определять состав образующихся частиц. Для комплекса $\text{Eu}(\text{2-hbz})_3(\text{H}_2\text{O})$ зарегистрированы сигналы, соответствующие фрагментам $[\text{Eu}(\text{2-hbz})_3]^+$, $[\text{Eu}(\text{2-hbz})_2]^+$ и $[\text{Eu}(\text{2-hbz})]^+$ (Рис. 5б). В случае комплексов с 3- и 4-hbz

наблюдается снижение устойчивости: для 3-hbz фиксируются фрагменты $[\text{Eu}(\text{3-hbz})_2(\text{H}_2\text{O})]^+$ и $[\text{Eu}(\text{3-hbz})]^+$, тогда как для 4-hbz регистрируется только $[\text{Eu}(\text{4-hbz})]^+$. Это различие связано с дополнительной координацией –ОН-группы в орто-положении в 2-hbz, повышающей стабильность комплекса.

Монометаллические комплексы тербия характеризуются высокой интенсивностью люминесценции: $QY = 100\%$ для $\text{Tb}(\text{2-hbz})_3(\text{H}_2\text{O})$, $QY = 84\%$ для $\text{Tb}(\text{3-hbz})_3(\text{H}_2\text{O})_4$, $QY = 61\%$ для $\text{Tb}(\text{4-hbz})_3(\text{H}_2\text{O})_8$, тогда как комплексы европия практически не люминесцируют ($QY = 0\%$), что связано с неэффективной сенсбилизацией и/или сильным тушением. Несмотря на это, биметаллические твёрдые растворы 3- и 4-гидроксibenзоатов демонстрируют существенное изменение люминесцентных свойств и проявляют люминесценцию как Tb^{3+} , так и Eu^{3+} : для $\text{Eu}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}(\text{3-hbz})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ $QY_{\text{макс.}}(\text{Eu}) = 77\%$ при общем $QY = 84\%$ и $QY_{\text{макс.}}(\text{Eu}) = 4\%$ для $\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{4-hbz})_3(\text{H}_2\text{O})_8$ ($x = 0.3-0.7$) при общем $QY = 4-5\%$. Максимальная относительная температурная чувствительность (S_r) для $\text{Eu}_{0.2}\text{Tb}_{0.8}(\text{3-hbz})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ достигает $4\%/^\circ\text{C}$ при 100°C , что превышает теоретический предел, равный $3.3\%/^\circ\text{C}$. $\text{Eu}_{0.2}\text{Tb}_{0.8}(\text{3-hbz})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ демонстрирует воспроизводимость LIR в 3 циклах нагревания – охлаждения, температурное разрешение $\sim 3^\circ\text{C}$ и позволяет визуализировать распределение температуры. Таким образом, формирование твёрдых растворов 3- и 4-гидроксibenзоатов Tb-Eu обеспечивает активацию люминесценции Eu^{3+} и температурную чувствительность за счёт переноса энергии между ионами тербия и европия.

4.2 Сравнение смесей монометаллических координационных соединений и биметаллических твёрдых растворов

4.2.1 Композиты на основе смеси координационных соединений тербия и европия для повышенного температурного диапазона ²

Большинство люминесцентных термометров на основе параметра LIR реализовано в биметаллических координационных соединениях или твёрдых растворах лантанидов, где температурный отклик определяется в том числе переносом энергии между ионами металлов. Однако альтернативный подход – использование смесей монометаллических комплексов – обладает рядом преимуществ: простота получения, предсказуемость фотофизических свойств и возможность независимого анализа вклада каждого люминофора. В таких системах отсутствует перенос энергии между ионами Tb^{3+} и Eu^{3+} , что принципиально упрощает интерпретацию температурной зависимости люминесценции. В данной работе впервые проведено систематическое сравнение этих подходов с целью установить, какой из них обеспечивает более высокую температурную чувствительность и более широкий рабочий температурный диапазон.

В качестве объектов исследования выбраны КС $\text{Tb}(\text{czb})_3$ и $\text{Eu}(\text{mfb})_3\text{VPhen}$ (Hczb – 4-(9Н-карбазол-9-ил)бензойная кислота, Hmfb – орто-фторбензойная кислота, VPhen – батофенантролин), сохраняющие интенсивную люминесценцию при повышенных температурах. Для обеспечения механической стабильности и

² Раздел написан на основе результатов автора, опубликованных в работе М. В. Vialtsev, L. O. Tcelykh, М. I. Kozlov, E. V. Latipov, A. Yu. Bobrovsky, V. V. Utochnikova // Journal of Luminescence, 2021, 239, 118400, DOI: 10.1016/j.jlumin.2021.118400 (вклад автора 40%).

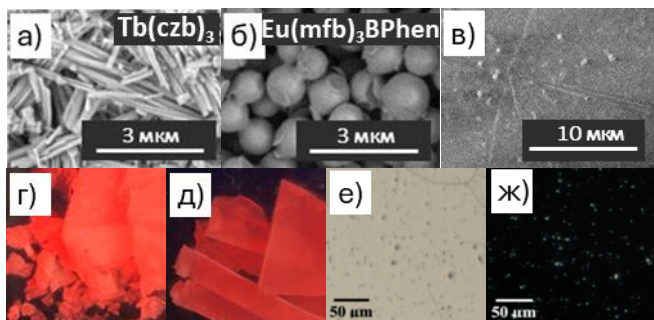


Рис. 7 (а)-(б) СЭМ КС; фото $\text{Eu(mfb)}_3\text{BPhen}$ в (а) РММА и (б) PS; СЭМ (в) и фото в оптическом (г) и люминесцентном (д) каналах для $1[0.57\text{Tb(czb)}_3 + 0.43\text{Eu(mfb)}_3\text{BPhen}]:4\text{PS}$

Оптическая микроскопия и совокупность методов ТГА и ИК-спектроскопии показали, что композиты представляют собой механические смеси с равномерным распределением частиц без химического взаимодействия между компонентами (Рис. 8а,в, Рис. 7а-в, е-ж). Полистирол не влияет на вид спектров люминесценции монометаллических комплексов (Рис. 8б), а также на время жизни возбуждённого состояния европия; время жизни возбуждённого состояния тербия увеличивается с 0.7 мс в Tb(czb)_3 до 1.7 мс в композитном материале. Кроме того, квантовые выходы фотолюминесценции композитных материалов

варьируются в пределах 70-90% (Табл. 2) и соответствуют квантовым выходам КС.

Установлено, что для $1[\text{Tb(czb)}_3]:4\text{PS}$ температурно-зависимый отклик формируется за счёт переноса энергии между состояниями тербия ($^5\text{D}_3$ - $^5\text{D}_4$), в то время как для $1[\text{Eu(mfb)}_3\text{BPhen}]:4\text{PS}$ реализуется обратная передача энергии с европия на лиганды (mfb⁻ или BPhen). Для $1[0.57\text{Tb(czb)}_3 + 0.43\text{Eu(mfb)}_3\text{BPhen}]:4\text{PS}$ относительная чувствительность достигает 2.2 %/°C при низких температурах и уменьшается с нагреванием до 0 % (Рис. 9б). Рабочий диапазон расширяется до 200 °C, что существенно превышает возможности гидроксibenzoатных систем.

Таким образом, использование механических смесей монометаллических КС, изолированных в полимерной матрице,

позволяет получить люминесцентные термометры, в которых температурный отклик формируется без участия переноса энергии между Tb^{3+} и Eu^{3+} . В этой связи

изоляции КС они были введены в полистирол (PS) и полиметилметакрилат (PMMA). Комплексы существенно различаются по морфологии: Tb(czb)_3 образует игольчатые кристаллы, $\text{Eu(mfb)}_3\text{BPhen}$ – сферические частицы. Композиты на основе РММА оказались хрупкими и непригодными для использования (Рис. 7г). Поэтому для дальнейших исследований выбран PS.

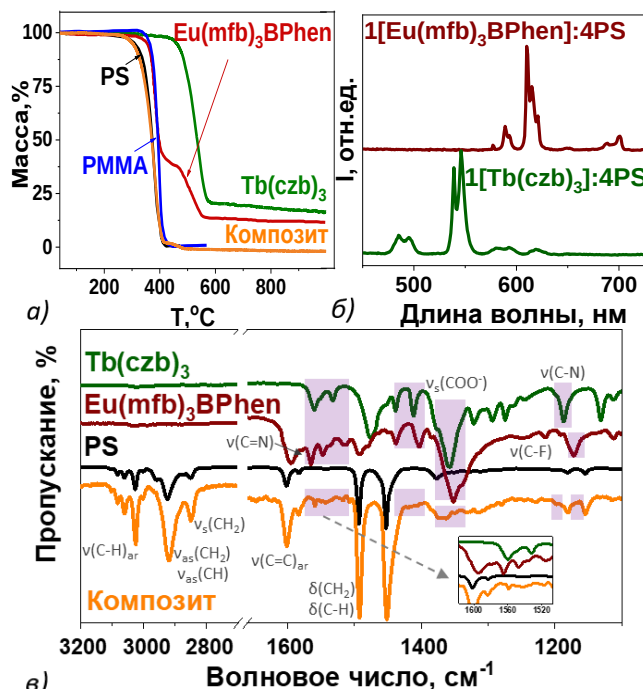


Рис. 8 (а) ТГА, **(б)** спектры люминесценции, **(в)** ИК-спектры комплексов, полимеров и композита $1[0.57\text{Tb(czb)}_3 + 0.43\text{Eu(mfb)}_3\text{BPhen}]:4\text{PS}$

Табл. 2 Характеристики люминесценции

Образец <i>*λ_{возб} = 365 нм</i>	PLQY, % ± 10	τ, мс ± 0.05	
		Tb	Eu
$1[\text{Tb(czb)}_3]:4\text{PS}$	70	1.7	-
Tb(czb)_3	70	0.7	-
$1[\text{Eu(mfb)}_3\text{BPhen}]:4\text{PS}$	75	-	1.2
$\text{Eu(mfb)}_3\text{BPhen}$	90	-	1.3
$1[0.57\text{Tb(czb)}_3 + 0.43\text{Eu(mfb)}_3\text{BPhen}]:4\text{PS}$	75	1.7	1.2

возникает необходимость сопоставления подходов использования механических смесей КС и биметаллических твёрдых растворов, в которых реализуется перенос энергии между Tb^{3+} и Eu^{3+} . Такое сравнение позволяет не только определить оптимальную архитектуру люминесцентных термометров, но и выявить взаимосвязь состава люминофора и его люминесцентных свойств.

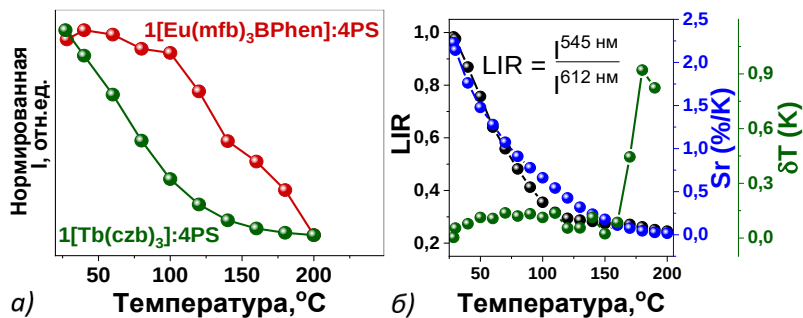


Рис. 9 Зависимости от T (а) интенсивностей люминесценции $1[Tb(czb)_3]:4PS$ и $1[Eu(mfb)_3BPhen]:4PS$, (б) LIR, температурной чувствительности (S_r) и температурного разрешения (δT) $1[Tb(czb)_3 + Eu(mfb)_3BPhen]:4PS$

4.2.2 Смесь комплексов и биметаллические твёрдые растворы: теория и эксперимент³

Сравнение смеси монометаллических комплексов и твёрдых растворов проведено на примере комплексов $Ln(bz)_3Phen$ ($Ln = Tb, Eu$) и их твёрдых растворов $Eu_xTb_{1-x}(bz)_3Phen$ (Hbz – бензойная кислота, $Phen$ – о-фенантролин). Аналитическое рассмотрение показало, что для смеси монометаллических комплексов температурная зависимость LIR определяется только индивидуальными зависимостями интенсивностей Tb^{3+} и Eu^{3+} . В биметаллической системе дополнительно возникает перенос энергии $Tb-Eu$. В результате температурная чувствительность биметаллических комплексов и твёрдых растворов меньше, чем для смеси монометаллических комплексов. Этот результат не зависит от природы лантанидов, состава системы и конкретного механизма тушения, и является универсальным для термометрии с использованием параметра LIR.

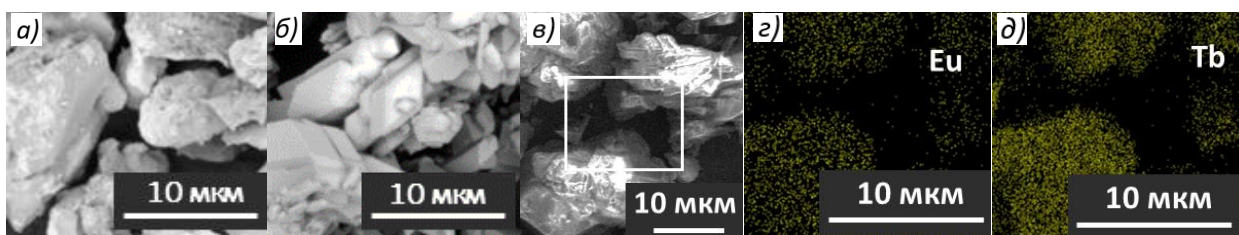


Рис. 10 Микрофотографии: (а) $Eu(bz)_3Phen$, (б) $Tb(bz)_3Phen$, (в) $Eu_{0.005}Tb_{0.995}(bz)_3Phen$ и распределение металлов: (г) европия и (д) тербия в $Eu_{0.005}Tb_{0.995}(bz)_3Phen$

Поскольку данный вывод имеет принципиальное значение, мы верифицировали его экспериментально, сравнивая твёрдый раствор $Eu_{0.005}Tb_{0.995}(bz)_3Phen$ и смесь комплексов $Eu(bz)_3Phen$ и $Tb(bz)_3Phen$ в соотношении, обеспечивающем в точности такой же спектр, что и у твёрдого раствора. Комплексы $Eu(bz)_3Phen$, $Tb(bz)_3Phen$ и $Eu_{0.005}Tb_{0.995}(bz)_3Phen$ образуют кристаллические частицы с одинаковой морфологией (Рис. 10а-в). Элементное картирование демонстрирует равномерное распределение Eu и Tb по объёму частиц (Рис. 10г-д), соотношение

³ Раздел написан на основе результатов автора, опубликованных в работах М.В. Vialtsev, Л.О. Tcelykh, А.Ю. Bobrovsky, В.В. Utochnikova. // Journal of Alloys and Compounds, 2022, 924, 166421, DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.166421 (вклад автора 40%) и Л. О. Tcelykh, Е.В. Latipov, Л. С. Lepnev, А. Anosov, В.Ю. Kozhevnikova, N. P. Kuzmina and V. V. Utochnikova, // Inorganics, 2023, 11, 198, DOI: 10.3390/inorganics11050189 (вклад автора 60%).

металлов было подтверждено методом ICP-MS. Монометаллические комплексы и биметаллические твёрдые растворы кристаллизуются в триклинной сингонии Р-1 (Табл. 3) и являются изоструктурными (Рис. 12а), их дифрактограммы соответствуют теоретически рассчитанной для Tb(bz)₃Phen (CCDC 227500), что подтверждает возможность изоморфного замещения Tb³⁺ на Eu³⁺.

Табл. 3 Параметры элементарных ячеек

	R-Bragg	V (Å ³)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α, °	β, °	γ, °
Tb(bz) ₃ Phen	1.267	1390.9(1.9)	10.767(8)	11.926(9)	12.445(9)	105.17(3)	93.42(3)	113.43(3)
Eu _x Tb _{1-x}	1.249	1390.9(1.9)	10.767(8)	11.926(9)	12.445(9)	105.17(3)	93.42(3)	113.43(3)
Eu(bz) ₃ Phen	1.226	1394(5)	10.79(2)	11.93(2)	12.42(3)	105.04(3)	93.70(3)	113.28(3)

При нагревании Eu(bz)₃Phen в диапазоне 30-120 °С наблюдается закономерное увеличение объёма элементарной ячейки от 1399.6 до 1420.3 Å³, что обусловлено тепловым расширением кристаллической решётки, при этом на температурной зависимости дифрактограмм нет скачкообразных изменений, что указывает на сохранение кристаллической структуры комплекса и отсутствие фазовых переходов в этом диапазоне температур (Рис. 11б). Композитные материалы с полистиролом аморфны, при этом сохраняют химическую индивидуальность компонентов и не проявляют признаков химического взаимодействия: в ИК-спектрах композитных материалов сохраняются полосы комплексов без их смещения. Комплексы не содержат координированных молекул воды и стабильны до ~200 °С, при дальнейшем нагревании разлагаются.

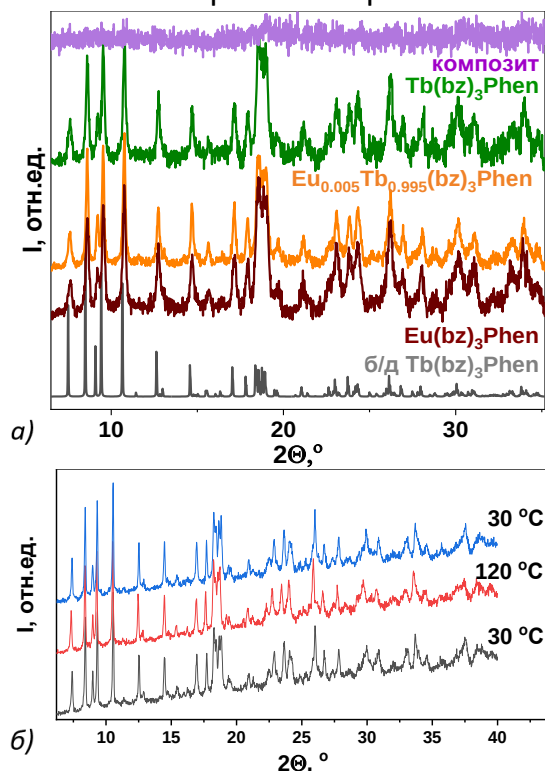


Рис. 11 Дифрактограммы
(а) КС и композита; (б) Eu(bz)₃Phen
при нагревании и охлаждении

Смесь 20[Eu(bz)₃Phen + Tb(bz)₃Phen]:80PS и твёрдый раствор 20[Eu_{0.005}Tb_{0.995}(bz)₃Phen]:80PS имеют одинаковые спектры люминесценции при комнатной температуре (Рис.12а), что позволяет корректно сравнивать их температурную чувствительность. Значительная разница в соотношении Eu:Tb в этих системах (1:199 против 1:4) связана с наличием эффективного переноса энергии Tb-Eu в биметаллическом соединении, что приводит к значительному увеличению интенсивности люминесценции европия и снижению интенсивности люминесценции тербия по сравнению со смесью КС.

Для 20[1Eu(bz)₃Phen+4Tb(bz)₃Phen]:80PS температурная зависимость LIR = I^{545 нм}/I^{612 нм} наблюдается в диапазоне 30–200 °С (Рис. 12в), относительная чувствительность Sr снижается с повышением температуры от 4.8 %/°С до 0 %/°С

при 160 °С. В случае 20[Eu_{0.005}Tb_{0.995}(bz)₃Phen]:80PS наблюдается гораздо более медленное уменьшение LIR, что приводит к более низким значениям Sr, которые достигают только 3.0 %/°С и уменьшаются с повышением температуры, достигая нуля при 180 °С (Рис. 12г). При этом при каждой температуре Sr твёрдого раствора ниже Sr смеси монометаллических КС. Таким образом, эксперимент полностью подтверждает аналитический вывод о преимуществе смесей.

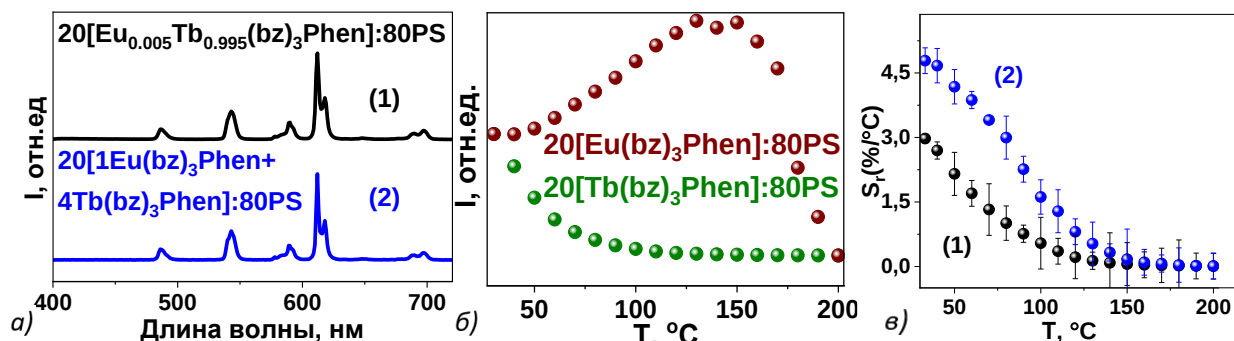


Рис. 12 (а) Спектры люминесценции композитов ($\lambda_{\text{возб}} = 329$ нм). Зависимость от температуры **(б)** интенсивности люминесценции 20[Eu(bz)₃Phen]:80PS и 20[Tb(bz)₃Phen]:80PS; **(в)** Sr

Для работы в более высокотемпературной области были также использованы полиакрилатные матрицы (PI4050, PI2050, PI4072), обладающие стабильностью до ~300 °С. Композиты LTP1-3 (1[5Tb(bz)₃Phen+1Eu(bz)₃Phen]:4PI, где PI=PI4050, PI2050, PI4072) демонстрируют интенсивную люминесценцию, однако при T выше 180 °С наблюдается фотодеградация при одновременном нагреве и УФ-облучении, что приводит к невоспроизводимости LIR. До 180 °С характеристики стабильны, а максимальная чувствительность достигает ~0.85 %/°С.

4.3 Металлорганические каркасы как термостойкие люминофоры

4.3.1 МОК тербия и европия с бензол-1,2,4,5-тетракарбоновой кислотой⁴

В качестве МОК были выбраны КС тербия и европия с бензол-1,2,4,5-тетракарбоновой кислотой (H₄btec), способные сочетать интенсивную люминесценцию и повышенную устойчивость при нагревании. В качестве матриц были протестированы: акрилонитрилбутадиенстирол (ABS), полилактид (PLA), полистирол (PS), полиакрилаты (PI2050, PI4050, PI4072), а также сополиимид P84 (Рис. 13), известный своей термической стабильностью до 500 °С и растворимостью в органических растворителях. Однако непрозрачность P84 препятствует его практическому использованию, поэтому отдельной задачей была разработка подхода к получению высокоэмиссионного покрытия на его основе.

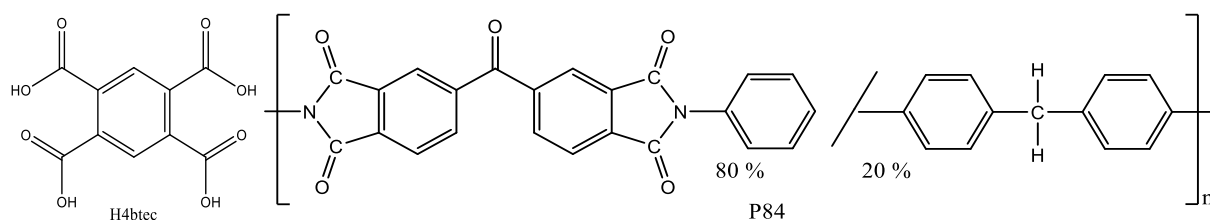


Рис. 13 Структурные формулы бензол-1,2,4,5-тетракарбоновой кислоты (H₄btec) и P84

⁴ Раздел написан на основе результатов автора, опубликованных в работе [L. O. Tcelykh, A. S. Goloveshkin, L. S. Rodina, B. A. Kolozhvari, E. V. Latipov, S. E. Kushnir, and V. V. Utochnikova, // Inorg. Chem. 2024, 63, 24096–24103, DOI: 10.1021/acs.inorgchem.4c03253](#) (вклад автора 60%).

Ранее МОК этого типа были получены преимущественно в гидро- и сольво-термальных условиях. В настоящей работе разработан препаративный подход к их синтезу из водных растворов хлоридов лантанидов и калиевых солей H_4bttec . Показано, что при варьировании соотношения $[\text{KOH}]:[\text{H}_4\text{bttec}] = 4:1$ или $3:1$ продуктом реакции является $\text{KLn}(\text{bttec})(\text{H}_2\text{O})_2$ или смесь $\text{KLn}(\text{bttec})(\text{H}_2\text{O})_2$ и $\text{Ln}(\text{Hbttec})(\text{H}_2\text{O})_2$, соответственно (Рис. 14). Дифрактограммы $\text{KLn}(\text{bttec})(\text{H}_2\text{O})_2$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Eu}$) соответствовали структуре $\text{KGd}(\text{bttec})(\text{H}_2\text{O})_2$ (CCDC 828447), все наблюдаемые рефлексы были успешно описаны с помощью уточнения по Ритвельду.

Для синтеза индивидуального $\text{Ln}(\text{Hbttec})(\text{H}_2\text{O})_2$ был использован избыток лантанидов в реакционной смеси: $[\text{Ln}]:[\text{bttec}] = 4:3$ и $[\text{KOH}]:[\text{H}_4\text{bttec}] = 3:1$, и в этих условиях данные как РСМА, так и ТГА подтвердили образование $\text{Ln}(\text{Hbttec})(\text{H}_2\text{O})_2$.

Особое внимание было уделено получению безводных комплексов для термометрии в высокотемпературном диапазоне. Для этой цели были выбраны комплексы, содержащие калий в составе $\text{KLn}(\text{bttec})(\text{H}_2\text{O})_2$

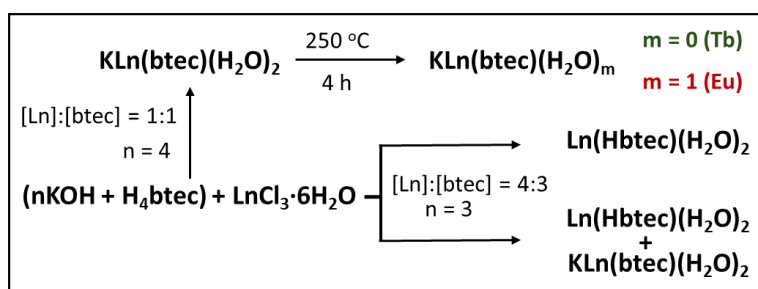


Рис. 14 Схема реакций

($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Eu}$) ввиду более высокой воспроизводимости синтеза. По данным ТГА и температурно-зависимого РФА установлено, что при нагревании $\text{KTb}(\text{bttec})(\text{H}_2\text{O})_2$ образуется устойчивая безводная форма $\text{KTb}(\text{bttec})$, сохраняющаяся на воздухе без обратной гидратации. Для комплекса европия при нагревании также происходит дегидратация, однако при охлаждении он быстро образует моногидрат.

Поскольку оба комплекса $\text{KTb}(\text{bttec})$ и $\text{KEu}(\text{bttec})(\text{H}_2\text{O})$ являются новыми, мы провели рентгеноструктурный анализ этих порошков с целью изучения их кристаллической структуры (Рис. 15).

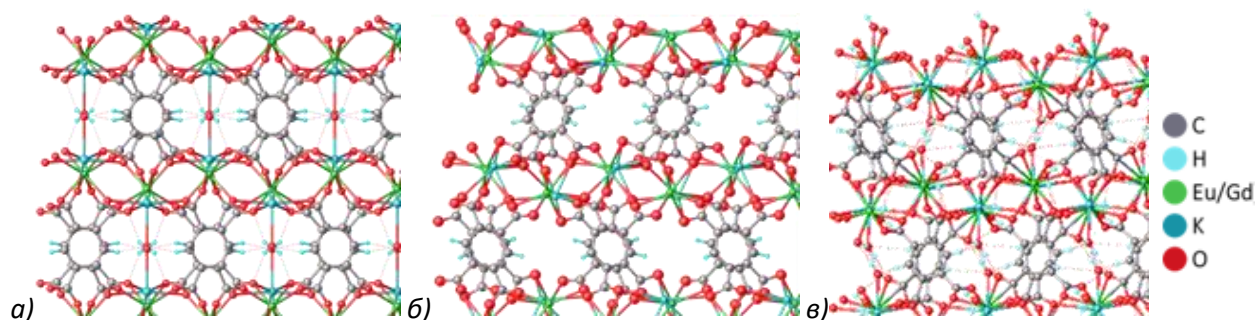


Рис. 15 Упаковка структур: (а) $\text{KTb}(\text{bttec})$, (б) $\text{KEu}(\text{bttec})(\text{H}_2\text{O})$, (в) $\text{KGd}(\text{bttec})(\text{H}_2\text{O})_2$

Структура $\text{KEu}(\text{bttec})(\text{H}_2\text{O})$ определена по данным порошковой дифракции и уточнена методом Ритвельда на основе изоструктурной модели $\text{Sr}_2(\text{bttec})(\text{H}_2\text{O})$. Установлено, что молекула воды координирована катионом K^+ , тогда как Eu^{3+} не содержит воды в координационной сфере; связи $d(\text{K}-\text{O})$ длиннее, а $d(\text{Eu}-\text{O})$ короче, чем $d(\text{Sr}-\text{O})$ в исходном $\text{Sr}_2(\text{bttec})\text{H}_2\text{O}$. Порошковая дифрактограмма $\text{KTb}(\text{bttec})$ уточнена методом Ритвельда с использованием структуры $\text{KEu}(\text{bttec})(\text{H}_2\text{O})_2$ после удаления двух молекул воды. Установлено, что безводный $\text{KTb}(\text{bttec})$ сохраняет аналогичный мотив упаковки $\text{KEu}(\text{bttec})(\text{H}_2\text{O})_2$.

Для термометрических применений стабильность комплексов при нагревании очень важна, поэтому мы повторили эксперименты по рентгеновской

дифракции при нагревании для $\text{KEu}(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})$ и $\text{KTb}(\text{btec})$ (Рис. 16а-б). При регистрации дифрактограмм порошки одновременно облучались УФ-излучением с длиной волны 365 нм, используемым в люминесцентной термометрии. В экспериментах прошлых разделов при одновременном нагревании и УФ-облучении наблюдалась ускоренная деградация образцов. Данные рентгеновской дифракции $\text{KTb}(\text{btec})$ остаются неизменными во всем диапазоне температур и выдерживают несколько циклов нагревания-охлаждения. Дифрактограммы комплекса $\text{KEu}(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})$ изменяются при $T > 190^\circ\text{C}$, что связано с дегидратацией. Однако после циклического нагревания и охлаждения от 30 до 250°C данные возвращаются к исходным, что соответствует поведению $\text{KEu}(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})$.

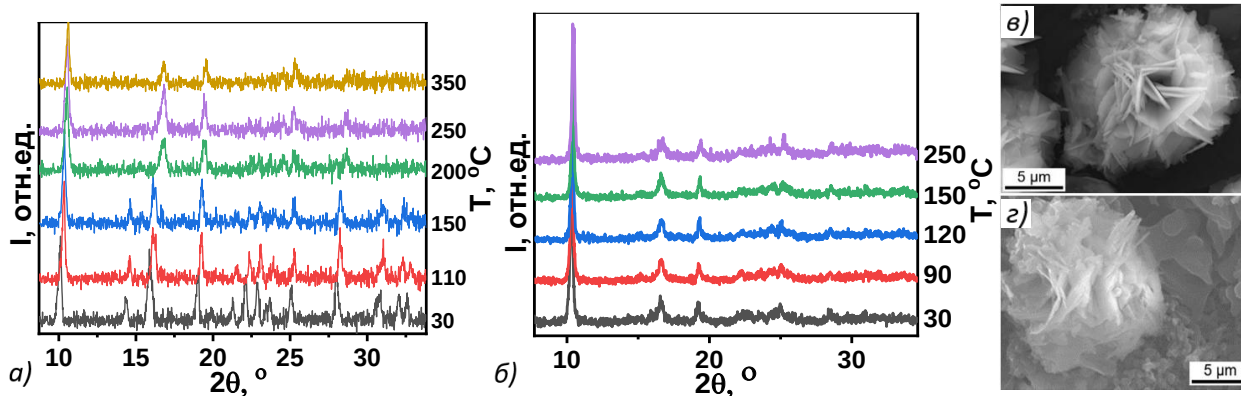


Рис. 16 РФА (а) $\text{KEu}(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})$ и (б) $\text{KTb}(\text{btec})$ при нагревании.
СЭМ (е) $\text{KEu}(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})$ и (з) $[\text{KEu}(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})]:\text{P84}$

Следующим этапом стало исследование обоих комплексов для термометрии: $\text{KTb}(\text{btec})$, поскольку он не содержит в своём составе молекул воды, и $\text{KEu}(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})$, так как процесс дегидратации и гидратации происходит обратимо и быстро. Кроме того, вода координирована калием, а не европием, что минимизирует её влияние на люминесцентные свойства.

На основе этих комплексов были получены композитные материалы по описанным ранее методикам. Матрица Р84 непрозрачна и композитные пленки комплексов, диспергированные в слое Р84, демонстрируют едва измеримую люминесценцию. Поэтому был разработан подход, основанный на послойном осаждении с помощью спин-коатера Р84 из раствора и комплекса из суспензии. Толщина пленок составляет 334 ± 24 мкм. Частицы комплекса равномерно распределены в пленке, и, как видно из разреза, морфология частиц сохраняется при введении в полимеры (Рис. 16в-г). Состав композитов подтверждён данными ТГА, ИК-спектроскопии и РФА.

Полиимид Р84 термостабилен до $\sim 500^\circ\text{C}$, а разложение композитов определяется матрицей. Комплексы проявляют характерную люминесценцию Tb^{3+} и Eu^{3+} при возбуждении через лиганд. Квантовые выходы составляют 41% для $\text{KTb}(\text{btec})$ и 65% для $\text{KEu}(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})$ при временах жизни 1.19 и 0.87 мс. Матрица Р84 снижает квантовый выход комплекса тербия до 20 %, а комплекса европия до 6 %, а время жизни практически не изменяется. Температурно-зависимая люминесценция композитов была изучена в диапазоне $20\text{--}400^\circ\text{C}$, при этом размягчения материала не происходит, а интенсивность люминесценции практически не меняется с изменением температуры. Время жизни люминесценции при нагревании варьировалось от 0.9 до 0.5 мс для $\text{KTb}(\text{btec})$ и от 0.85 до 0.3 мс для

$\text{KEu}(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})$. Присутствие матрицы P84 никак не влияет на поведение комплексов при нагревании и не изменяет их температурную чувствительность. Максимум температурной чувствительности составляет $0.8\%/^{\circ}\text{C}$ для $\text{KEu}(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})$ и $[\text{KEu}(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})]:\text{P84}$ и $1\%/^{\circ}\text{C}$ для $\text{KTb}(\text{btec})$ и $[\text{KTb}(\text{btec})]:\text{P84}$. При повторном нагревании и охлаждении до 400°C эти композитные материалы точно повторяют свой температурно-зависимый профиль.

Таким образом, использование новых МОК $\text{KTb}(\text{btec})$ и $\text{KEu}(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})$ позволило создать воспроизводимый термометр, работающий до 400°C .

4.4 Высокочувствительная термометрия на основе бензоатов Tb–Eu: дегидратация и фазовые переходы в высокотемпературном диапазоне

В последнем разделе решается задача повышения температурной чувствительности в высокотемпературном диапазоне. В качестве объекта исследования использованы твёрдые растворы бензоатов $\text{Ln}(\text{bz})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Eu}$), обладающие яркой люминесценцией и термостабильностью. Порошковые дифрактограммы биметаллических образцов совпадают между собой (Рис. 17а) и параметры ячеек не зависят от доли европия (Табл. 4). Это указывает на образование однофазных твёрдых растворов со статистическим замещением Tb^{3+} на Eu^{3+} .

Табл. 4 Параметры элементарных ячеек $\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{bz})_3(\text{H}_2\text{O})_2$, $x = 0.01, 0.035$

x =	Простр. Гр.	F ₃₀	V (Å ³)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α, °	β, °	γ, °
0.01	P-1	39	1084.7(15)	5.016(5)	14.563(11)	14.961(12)	88.91(3)	88.18(6)	96.65(4)
0.035	P-1	39	1085.3(5)	5.0095(19)	14.577(2)	14.972(3)	88.837(14)	88.15(4)	96.51(3)

Кроме того, были получены монокристаллы $\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{bz})_3(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и определены структуры биметаллических комплексов (Рис. 17б). Они совпадают со структурой монометаллического $\text{Tb}(\text{bz})_3(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Структура комплекса $\text{Eu}_{0.005}\text{Tb}_{0.995}(\text{bz})_3(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ депонирована в базе данных (CCDC 2384913).

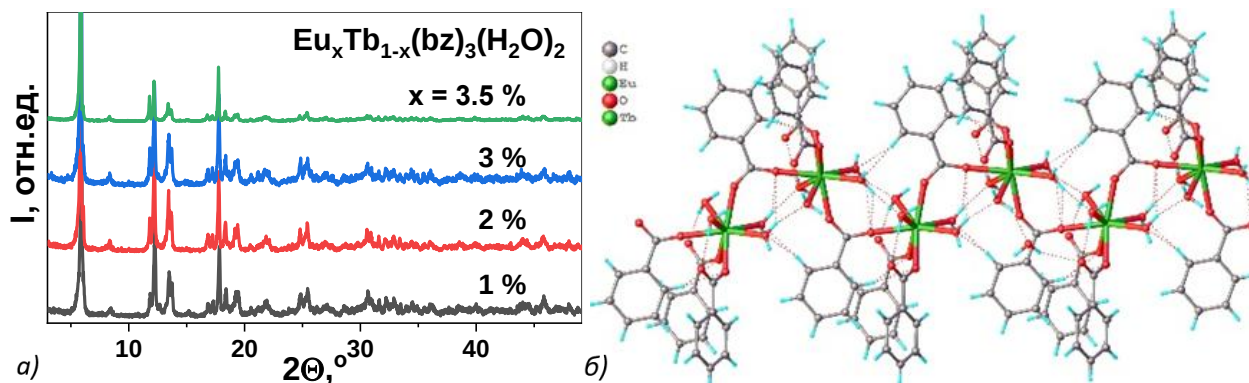


Рис. 17 (а) Дифрактограммы порошков $\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{bz})_3(\text{H}_2\text{O})_2$, (б) структура $\text{Eu}_{0.03}\text{Tb}_{0.97}(\text{bz})_3(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Термогравиметрический анализ показал, что для всех образцов в области $70\text{--}100^{\circ}\text{C}$ наблюдается первая стадия потери массы (Рис. 18а), соответствующая удалению двух молекул воды, после чего комплексы стабильны до 400°C .

Изучение температурной зависимости люминесценции выявило, что в диапазоне $50\text{--}65^{\circ}\text{C}$ для $\text{Eu}_{0.03}\text{Tb}_{0.97}(\text{bz})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ происходит резкое уменьшение $\text{LIR} = I(\text{Tb})/I(\text{Eu})$. В этом интервале достигается исключительно высокая относительная температурная чувствительность $\text{Sr} = 51\%/^{\circ}\text{C}$ при 63°C . Мы связали это с дегидратацией комплекса, что подтверждено ТГА, ИК-спектроскопией и порошковой дифракцией (Рис. 18). Порошок, выделенный из нагретой суспензии, соответствует безводному бензоату, а после охлаждения вновь происходит гидратация.

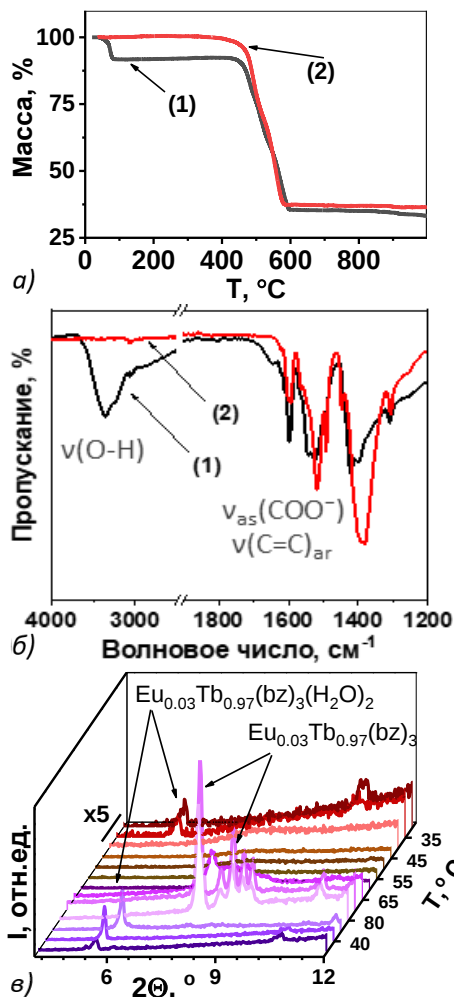


Рис. 18 (а) ТГА и (б) ИК-спектры порошков с зелёным (1) и красным (2) свечением из суспензии

Температурно-зависимый РФА водной суспензии показал, что дегидратация происходит при нагревании до 80 °C, а при охлаждении в области 50 °C вновь образуется гидрат. Так, впервые была обнаружена обратимая дегидратация бензоатов Tb-Eu, которая приводит к рекордно высокой температурной чувствительности люминесценции.

При исследовании поведения тех же соединений на воздухе было обнаружено, что дегидратация приводит к необратимому изменению люминесцентных свойств. Частицы, дегидратированные в контакте с воздухом, сохраняли красную люминесценцию даже после охлаждения и длительного хранения. По данным ТГА, ИК-спектроскопии и РФА такие частицы соответствуют безводному Eu_{0.03}Tb_{0.97}(bz)₃, который не гидратируется самопроизвольно. Установлено, что дегидратация на воздухе резко изменяет смачиваемость поверхности: контактный угол воды увеличивается от 76° для гидрата до 135° для безводного КС. По данным АСМ после дегидратации поверхность становится существенно более шероховатой, что способствует удержанию воздушных прослоек и формированию гидрофобного состояния (Рис. 19). При этом обработка дегидратированного порошка смесью воды и этанола приводит к восстановлению смачиваемости и обратной координации воды, что сопровождается переходом красной люминесценции обратно в зелёную. Это свойство позволило предложить необратимый люминесцентный сенсор перегрева на основе Eu_{0.03}Tb_{0.97}(bz)₃(H₂O)₂.

При нагревании порошка до 100 °C его люминесценция меняется от зелёной к красной вследствие дегидратации; для Eu_{0.01}Tb_{0.99}(bz)₃(H₂O)₂ относительная температурная чувствительность достигает Sr = 59 %/°C при 70 °C (Рис. 20). Материал может служить индикатором перегрева, а при необходимости может быть регенерирован обработкой смесью вода-этанол.

Безводные бензоаты Eu_xTb_{1-x}(bz)₃, стабильные на воздухе, предложено использовать как люминесцентные материалы для высокотемпературной термо-

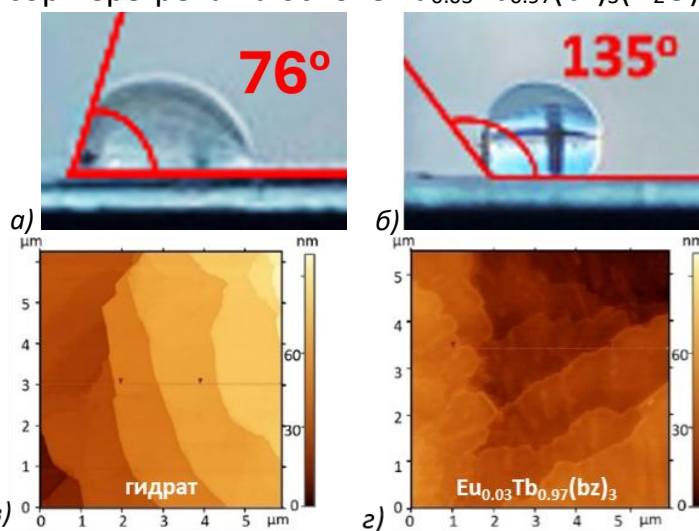


Рис. 19 (а)-(б) Смачиваемость и (в)-(г) АСМ кристаллов

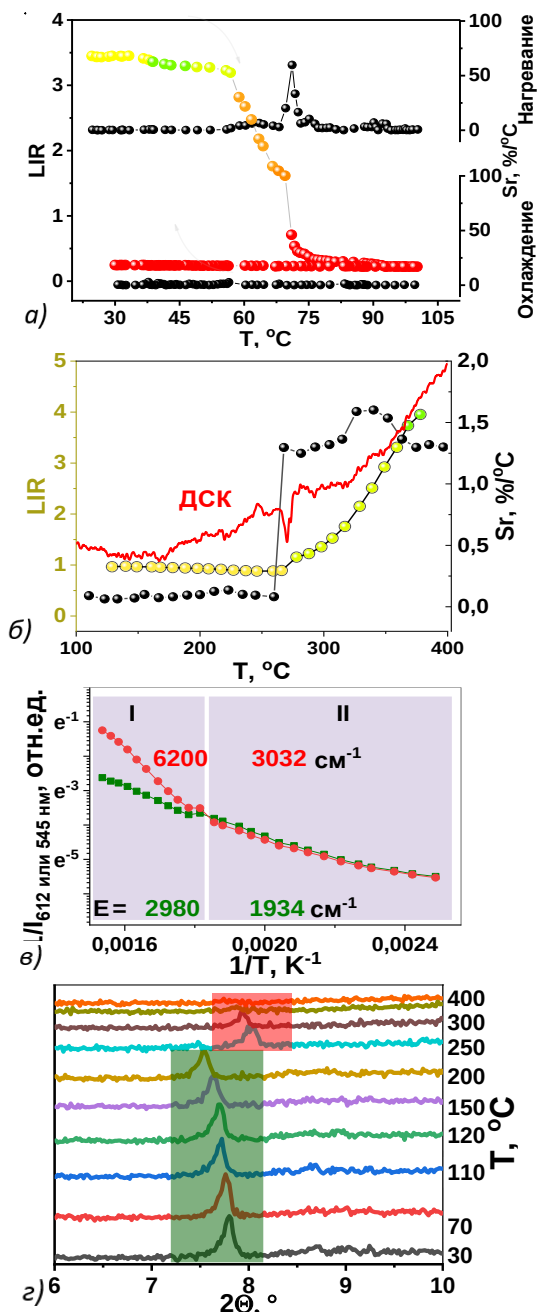


Рис. 20 Температурные зависимости
(а) LIR и Sr порошка $\text{Eu}_{0.03}\text{Tb}_{0.97}(\text{bz})_3(\text{H}_2\text{O})_2$,
(б) Sr и (в) интенсивности Tb^{3+} (545 нм, зелёные квадраты) и Eu^{3+} (613 нм, красные квадраты);
(г) дифрактограмм порошка $\text{Eu}_{0.01}\text{Tb}_{0.99}(\text{bz})_3$

метрии. Изучение $\text{Eu}_{0.01}\text{Tb}_{0.99}(\text{bz})_3$ при нагревании до 400 °C показало, что при 267 °C по данным ТГА, ДСК и РФА (Рис. 20) происходит обратимый фазовый переход без потери массы. Изучение температурной зависимости люминесценции показало, что фазовый переход приводит к увеличению температурной чувствительности. Для $\text{Eu}_{0.01}\text{Tb}_{0.99}(\text{bz})_3$ до 260 °C LIR изменяется медленно ($\text{Sr} = 0.1 \text{ \%}/^\circ\text{C}$), тогда как после 270 °C чувствительность значительно увеличивается ($\text{Sr} = 1.3\text{--}1.6 \text{ \%}/^\circ\text{C}$) (Рис. 20а). Анализ температурных зависимостей интенсивностей Tb^{3+} и Eu^{3+} по отдельности (Рис. 20б) показал, что в области ниже ~265 °C преобладает перенос энергии Tb-Eu, а при более высоких температурах доминирует перенос энергии от металлов к лиганду, что действительно может быть объяснено фазовым переходом.

Таким образом, на примере бензоатов Tb-Eu впервые продемонстрирована обратимая дегидратация и выявлены особенности ее обратимости, а также показана возможность использования этого химического подхода для повышения температурной чувствительности люминесценции, а также для создания датчиков на перегрев. Безводные бензоаты, стабильные на воздухе, было предложено использовать в качестве материалов для высокотемпературной термометрии. Кроме того, впервые обнаружен фазовый переход для безводных бензоатов и продемонстрировано его влияние на механизм температурной чувствительности люминесценции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на значительное количество публикаций в области люминесцентной термометрии, создание материалов, пригодных для работы в широком температурном диапазоне, особенно при повышенных температурах, остаётся важной, но до сих пор нерешенной, научной и практической задачей. Для применения в реальных устройствах материалы для высокотемпературной люминесцентной термометрии должны сочетать воспроизводимость температурного отклика, в том числе устойчивость к длительному одновременному воздействию

температуры и ультрафиолетового излучения, высокую интенсивность люминесценции, а также простоту регистрации сигнала. Координационные соединения лантанидов представляют собой перспективный класс соединений для решения данной задачи, поскольку они совмещают характерную для ионов лантанидов узкополосную люминесценцию и интенсивность люминесценции. Среди них особое место занимают ароматические карбоксилаты тербия и европия, сочетающие наиболее эффективную люминесценцию с высокой термической стабильностью.

В настоящей работе для решения указанных задач реализовано несколько взаимодополняющих подходов. Для создания высокотемпературных люминесцентных термометров изучены особенности образования координационных полимеров на основе бензол-1,2,4,5-тетракарбоксилат-ионов, а также особенности их дегидратации и последующей гидратации. На примере соединений $\text{KTb}(\text{btac})$ и $\text{KEu}(\text{btac})(\text{H}_2\text{O})$ показано, что сочетание высокой термической стабильности координационных соединений и устойчивости полимерной матрицы позволяет расширить рабочий температурный диапазон до $400\text{ }^\circ\text{C}$.

Изучение особенностей дегидратации и обратной гидратации гетерометаллических твёрдых растворов бензоатов $\text{Eu}_{0.03}\text{Tb}_{0.97}(\text{bz})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ показало, что их дегидратация суспензий в воде обратима. Это приводит к явно выраженной зависимости люминесцентных свойств от температуры, однако эта зависимость характеризуется гистерезисом. В отличие от этого, дегидратация на воздухе сопровождается изменением морфологии поверхности частиц, приводящим к увеличению их гидрофобности и, как следствие, является необратимой. Это приводит к необратимому изменению люминесцентных свойств, при этом величина температурной чувствительности превосходит $50\text{ \%}\cdot\text{K}^{-1}$. Эти результаты дают возможность использования данных соединений в качестве люминесцентных сенсоров перегрева.

Установлено, что образующиеся после дегидратации твёрдые растворы $\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{bz})_3$ характеризуются высокой термической устойчивостью вплоть до температур выше $400\text{ }^\circ\text{C}$ даже при одновременном облучении ультрафиолетом. Это позволило рассматривать их как перспективные объекты для высокотемпературной люминесцентной термометрии. Кроме того, впервые показано, что при температуре $269\text{ }^\circ\text{C}$ в безводных бензоатах Tb-Eu происходит обратимый фазовый переход первого рода, сопровождающийся существенным изменением люминесцентных характеристик и увеличением температурной чувствительности.

Для управления температурной чувствительностью впервые также проведено систематическое сравнение изменения люминесцентных свойств гетерометаллических твёрдых растворов Tb-Eu и смесей индивидуальных монометаллических координационных соединений при нагревании. Разработанная теоретическая модель показала, что чувствительность таких систем может превышать температурную чувствительность биметаллических твёрдых растворов с одинаковыми лигандами. Этот вывод был экспериментально подтверждён сравнением свойств смеси $\text{Eu}(\text{bz})_3\text{Phen}$ и $\text{Tb}(\text{bz})_3\text{Phen}$ с соответствующим твёрдым раствором $\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{bz})_3\text{Phen}$ в полистирольных и полиакрилатных матрицах. Для управления температурной чувствительностью также исследованы серии

гетерометаллических твёрдых растворов 2-, 3- и 4-гидроксibenзоатов тербия и европия. Установлено, что изменение положения гидроксильной группы в ароматическом лиганде оказывает существенное влияние на процессы переноса энергии и температурный отклик люминесценции.

Наконец, ряд задач требует использования люминофоров в виде покрытий, для чего отработано получение композитных материалов на основе термически стабильных полимеров, допированных полученными люминофорами. Показано, что в температурном диапазоне до 200 °С наиболее удобным является использование полистирола, тогда как расширение температурного диапазона до 400 °С возможно с использованием полиимидной матрицы Р84.

Таким образом, в ходе работы получен ряд новых координационных соединений тербия и европия с ароматическими карбоксилатными лигандами, в том числе твёрдых растворов, образование которых подтверждено совокупностью рентгеновских и люминесцентных данных. Для них установлены состав и, в ряде случаев, строение, а также изучены температурно-зависимые люминесцентные свойства и продемонстрирована высокая фототермическая стабильность. Предложены и продемонстрированы новые химические подходы к управлению чувствительностью температурной зависимости люминесценции, включая обратимый фазовый переход и обратимую дегидратацию. Совокупность полученных результатов расширяет представления о взаимосвязи между составом, строением, термическим поведением и люминесцентными свойствами координационных соединений тербия и европия и формирует основу для дизайна новых материалов для высокотемпературной люминесцентной термометрии.

ВЫВОДЫ

1. Смешение растворимых солей тербия и европия на этапе формирования комплексов с анионами ароматических карбоновых кислот: 2-, 3-, 4-гидроксibenзойных и бензойной кислоты, в т.ч. с нейтральным лигандом – фенантролином, приводит к образованию серии изоструктурных биметаллических твёрдых растворов.

2. Впервые получены монокристаллы гетерометаллических твёрдых растворов бензоатов, 3-гидроксibenзоатов и 4-гидроксibenзоатов Tb-Eu. Показано, что вследствие близости рентгеновских факторов рассеяния Tb³⁺ и Eu³⁺ определение соотношения металлов методом рентгеноструктурного анализа является ненадёжным. Наличие обоих лантанидов в отдельных монокристаллах и их соотношение установлены по спектрам люминесценции монокристаллов с использованием калибровочных зависимостей, полученных для серий изоструктурных порошковых образцов известного состава.

3. Установлены закономерности образования координационных соединений тербия и европия с бензол-1,2,4,5-тетракарбоновой кислотой в водных растворах. Показано, что состав образующихся продуктов определяется соотношением KOH:H₄btec, отношением [Ln]:[btec] и условиями смешения реагентов. Определены условия селективного получения соединений Ln(Hbtec)(H₂O)₂ (KOH:H₄btec = 3:1 и [Ln]:[btec] = 4:3, медленное прикапывание) и KLn(btec)(H₂O)₂ (KOH:H₄btec = 4:1 и [Ln]:[btec] = 1:1), где Ln = Tb, Eu.

4. На основании данных ТГА и температурно-зависимого РФА установлено, что при 200–250 °С происходит образование безводных соединений KTb(btec) и KEu(btec) . При охлаждении KTb(btec) сохраняет безводную структуру, тогда как KEu(btec) гидратируется с образованием устойчивого на воздухе моногидрата $\text{KEu(btec)(H}_2\text{O)}$. KTb(btec) и $\text{KEu(btec)(H}_2\text{O)}$ обратимо и воспроизводимо изменяют свои люминесцентные свойства при одновременном УФ-облучении (365 нм) и нагревании до 400 °С.

5. Структурно охарактеризованы впервые синтезированные координационные полимеры KTb(btec) и $\text{KEu(btec)(H}_2\text{O)}$. Установлено, что соединения KTb(btec) и $\text{KEu(btec)(H}_2\text{O)}$ имеют полимерное строение, в котором ионы калия и лантанидов объединены мостиковыми бензол-1,2,4,5-тетракарбоксилат-ионами в координационные полимеры. Показано, что молекулы воды в структуре $\text{KEu(btec)(H}_2\text{O)}$ входят только в координационную сферу катионов калия.

6. Установлены особенности гидратации-дегидратации бензоатов тербия и европия $\text{Eu}_{0.03}\text{Tb}_{0.97}(\text{bz})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ в виде порошка и водной суспензии. Показано, что в воде процессы гидратации и дегидратации являются обратимыми, тогда как на воздухе дегидратация необратима из-за изменения морфологии и увеличения гидрофобности образцов. Необратимая дегидратация приводит к росту температурной чувствительности люминесценции выше 50%/°С.

7. Для безводных бензоатов тербия-европия впервые выявлен обратимый фазовый переход при 269 °С, подтверждённый данными температурно-зависимого рентгенофазового анализа и дифференциального термического анализа. Определён тепловой эффект фазового перехода и установлено его воспроизводимое проявление при различных скоростях нагрева. Впервые показано использование фазового перехода в координационных соединениях для управления температурной чувствительностью люминесценции.

8. Разработаны подходы к получению термически стабильных композитов, содержащих координационные соединения тербия и европия, и успешно получены материалы на основе шести полимерных матриц различной природы. Показано, что включение координационных соединений лантанидов в полимерные матрицы позволяет сохранять их температурно-зависимые люминесцентные свойства и получать композитные покрытия, применимые для бесконтактных температурных сенсоров.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

Научные статьи, опубликованные в журналах, индексируемых в базах данных Scopus, WoS, RSCI, а также в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ имени М.В. Ломоносова по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

1. **L.O. Tcelykh**, V. Yu. Kozhevnikova, A. S. Goloveshkin, E. V. Latipov, E.O. Gordeeva, V.V. Utochnikova. Sensing temperature with Tb-Eu-based luminescent thermometer: A novel approach to increase the sensitivity // *Sensors and Actuators, A: Physical*. – 2022. – V. 345. – P. 113787. – EDN: MWTOWR. – DOI: 10.1016/j.sna.2022.113787. Импакт-фактор: 4.9 (JCR Clarivate Analytics, 2025). Объём: 1.2 п.л. / личный вклад автора 60%.

2. M. B. Vialtsev, **L. O. Tcelykh**, M. I. Kozlov, E. V. Latipov, A. Yu. Bobrovsky, V. V. Utochnikova, Terbium and europium aromatic carboxylates in the polystyrene matrix: the first metal-organic-based material for high-temperature thermometry // Journal of Luminescence. – 2021. – V. 239. – P. 118400. – EDN: NZPDWH. – DOI: 10.1016/j.jlumin.2021.118400. Импакт-фактор: 3.6 (JCR Clarivate Analytics, 2025). Объем: 0.63 п.л. / личный вклад автора 40%.

3. M.B. Vialtsev, **L.O. Tcelykh**, A.Yu. Bobrovsky, V.V. Utochnikova. Lanthanide Complexes for Elevated Temperature Luminescence Thermometry: Mixture vs Bimetallic Compound // Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – V. 924. – P. 166421. – EDN: VBNARV. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.166421. Импакт-фактор: 6.3 (JCR Clarivate Analytics, 2025). Объем: 0.8 п.л. / личный вклад автора 40%.

4. **L. O. Tcelykh**, E.V. Latipov, L. S. Lepnev, A. Anosov, V.Yu. Kozhevnikova, N. P. Kuzmina and V. V. Utochnikova, Highly Sensitive and Highly Emissive Luminescent Thermometers for Elevated Temperatures Based on Lanthanide-Doped Polymers // Inorganics. – 2023. – V. 11. – №5. – P. 198. – EDN: VRDAXG. – DOI: 10.3390/inorganics11050189. Импакт-фактор: 3.0 (JCR Clarivate Analytics, 2025). Объем: 1.0 п.л. / личный вклад автора 60%.

5. **L. O. Tcelykh**, A. S. Goloveshkin, L. S. Rodina, B. A. Kolozhvari, E. V. Latipov, S. E. Kushnir, and V. V. Utochnikova, Europium and Terbium Benzene-1,2,4,5-Tetracarboxylates: Synthesis Peculiarities, Crystal Structures, and Luminescent Thermometry up to 400 °C // Inorganic Chemistry. – 2024. – V. 63. – №51. – P. 24096–24103. – EDN: YTOQAD. – DOI: 10.1021/acs.inorgchem.4c03253. Импакт-фактор: 4.7 (JCR Clarivate Analytics, 2025). Объем: 1.4 п.л. / личный вклад автора 60%.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю, д.х.н. Уточниковой В.В. за многолетнее руководство научной работой, постоянную поддержку и помощь, а также за бесценные знания и опыт в области координационной химии и люминесценции.

Автор выражает глубокую признательность заведующему лаборатории ХКС д.х.н., проф. Каулю А.Р. и всему коллективу лаборатории за благоприятную научную атмосферу и возможность проведения исследований.

Автор выражает искреннюю благодарность всем коллегам, принимавшим участие в проведении исследований, за помощь в выполнении экспериментов, обсуждении результатов и предоставленную возможность работы на современном научном оборудовании: к.х.н. Головешкину А.С., д.ф.-м.н. Лепнёву Л.С., Латипову Е.В., к.х.н. Шаталовой Т.Б., к.х.н. Колесник И.В., Коложвари Б.А., к.х.н. Рослякову И.В., к.х.н. Кушнiru С.Е., д.х.н., чл.-корр. РАН Бобровскому А.Ю., проф. Брезе Ш., д.б.н. Кирееву И.И., к.б.н. Овсянниковой Н.Л.

Особую признательность автор выражает семье и друзьям за поддержку, внимание и вдохновение на протяжении всей работы над диссертацией.

Работа над диссертацией была поддержана стипендией Президента РФ для аспирантов (Приказ Минобрнауки России от 03.07.2024 № 428).