

**А. С. Крупин, И. Н. Ахметшина, Е. Ю. Молостова,
А. П. Ковшик, А. А. Князев, Ю. Г. Галяметдинов**

УФ-ТРАНСФОРМИРУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА, ДОПИРОВАННОГО АНИЗОМЕТРИЧНЫМ КОМПЛЕКСОМ ЕВРОПИЯ(III)

Ключевые слова: комплекс европия(III), PLA, композиты, люминесценция.

Люминесцентные материалы широко используются в различных областях науки и техники. В настоящее время актуальный интерес представляют люминофоры для люминесцентного освещения, люминесцентные стекла и стеклокерамика для лазеров, оптоволокна и солнечных концентраторов, электролюминесцентные пленки для OLED, электронно-лучевые люминофоры, материалы на основе ионов лантаноидов в качестве зондов структуры биологических макромолекул. В данном аспекте соединения лантаноидов(III) привлекают внимание исследователей благодаря уникальным люминесцентным свойствам, таким как монохроматическая эмиссия, большое время жизни люминесценции, большой стоксов сдвиг. Однако, одним из недостатков многих известных комплексов лантаноидов(III), является низкая фотостабильность и, как следствие, фотодegradация под действием длительного ультрафиолетового облучения. Это препятствует их широкому практическому применению в производствах высокотехнологических приборов и оборудования. В данном контексте перспективными материалами для получения светопреобразующих материалов являются анизометричные координационные соединения лантаноидов(III), устойчивых к УФ-фотолизу. Тем не менее, в настоящее время акцент исследований смещается от получения координационных производных лантаноидов(III) в область внедрения данных соединений в различные матрицы. При этом введение комплексов лантаноидов(III) в матрицы нередко способствует не только увеличению их стабильности, но и механической прочности. Одной из перспективных матриц для координационных соединений редкоземельных ионов является полилактид (PLA). Полилактид является не токсичным, биоразлагаемым, биосовместимым, прозрачным термопластичный полимером, используемым в 3D-печати. В связи с вышесказанным в работе была изучена возможность создания композиционных материалов на основе биоразлагаемого термопластичного полимера – полилактида и анизометричного комплекса европия(III). Благодаря анизометричному строению, соединение европия(III) равномерно распределяется в PLA в достаточно широком диапазоне концентраций. При повышении содержания комплекса европия(III) до 20% масс, интенсивность его люминесценции не достигает максимального уровня. С другой стороны, в большинстве аналогичных систем, известных из литературы, тушение интенсивности люминесценции обычно возникает при сравнительно меньших концентрациях (5-10%). В связи с чем, установлено, что уникальность структуры анизометричных соединений лантаноидов(III) позволяет создавать композитные материалы на их основе со значительно меньшим влиянием процессов самогашения люминесценции, чем у аналогов.

**A. S. Krupin, I. N. Akhmetshina, E. Yu. Molostova,
A. P. Kovshik, A. A. Knyazev, Yu. G. Galyametdinov**

UV TRANSFORMING MATERIALS BASED ON POLYLACTIDE DOPED WITH ANISOMETRIC EUROPIUM(III) COMPLEX

Keywords: europium(III) complex, PLA, composites, luminescence.

Luminescent materials are widely used in various fields of science and technology. Currently, of current interest are phosphors for fluorescent lighting, luminescent glasses and glass ceramics for lasers, optical fibers and solar concentrators, electroluminescent films for OLED, electron beam phosphors, materials based on lanthanide ions as probes of the structure of biological macromolecules. In this aspect, lanthanide(III) compounds attract the attention of researchers due to their unique luminescent properties, such as monochromatic emission, long luminescence lifetime, and large Stokes shift. However, one of the disadvantages of many known lanthanide(III) complexes is low photostability and, as a consequence, photodegradation under prolonged ultraviolet irradiation. This prevents their wide practical application in the production of high-tech devices and equipment. In this context, promising materials for obtaining light-converting materials are anisometric coordination compounds of lanthanides(III) resistant to UV photolysis. However, the focus of research is currently shifting from obtaining coordination derivatives of lanthanides(III) to the area of introducing these compounds into various matrices. At the same time, the introduction of lanthanide(III) complexes into matrices often contributes not only to an increase in their stability, but also to their mechanical strength. One of the promising matrices for coordination compounds of rare earth ions is polylactide (PLA). Polylactide is a non-toxic, biodegradable, biocompatible, transparent thermoplastic polymer used in 3D printing. In connection with the above, the possibility of creating composite materials based on a biodegradable thermoplastic polymer - polylactide and an anisometric europium(III) complex was studied. Due to the anisometric structure, the europium(III) compound is uniformly distributed in PLA in a fairly wide range of concentrations. When the content of the europium(III) complex increases to 20% by weight, the intensity of its luminescence does not reach the maximum level. On the other hand, in most similar systems known from the literature, quenching of the luminescence intensity usually occurs at comparatively lower concentrations (5-10%). In this regard, it has been established that the uniqueness of the structure of anisometric lanthanide(III) compounds allows the creation of composite materials based on them with a significantly lower influence of luminescence self-quenching processes than in analogs.

Введение

Люминесцентные материалы широко используются в различных областях медицины, биологии, науки и техники [1-5]. В последнее время наибольший интерес представляют люминофоры для люминесцентного освещения, люминесцентные стекла и стеклокерамика для лазеров, оптоволоконных концентраторов, электролюминесцентные пленки для OLED; электронно-лучевые люминофоры, люминесцентные зонды биологических макромолекул [6-10].

Среди широкого разнообразия классов люминофоров таких как неорганические пигменты [11], органические молекулы [12], квантовые точки [13-15], углеродные точки [16,17], перовскитные материалы [18], металлоорганические каркасные структуры [19,20], комплексы переходных металлов [21,22], лантаноидов [23] не существует материала, подходящего абсолютно для всех сфер применения. В связи с чем разработка новых люминесцентных соединений и материалов является актуальной, перспективной и интересной задачей современной науки.

В этой области соединения лантаноидов(III) являются одними из наиболее перспективными для широкого спектра практического применения благодаря уникальным люминесцентным характеристикам таким как: узкая полоса эмиссии, длительное время жизни люминесценции, большой Stokes shift [24-28]. Трехвалентные ионы лантаноидов (Ln^{3+}) обладают интересными люминесцентными свойствами благодаря электронным переходам в $4f$ -слое, экранированным от внешних воздействий замкнутыми $5s$ - и $5p$ -орбиталями. Из-за этого соединения на их основе проявляют монохроматическое излучение с довольно большими временами жизни люминесценции. При этом варьируя ион лантаноида возможно целенаправленно изменять цвет излучения. При использовании нескольких ионов одновременно можно получить любой цвет люминесценции, в том числе и белый. Тем не менее, сами ионы лантаноидов(III) обладают, как правило, низкими коэффициентами экстинкции и при этом $f-f$ переходы запрещены по четности [25]. Для решения этих проблем на данные ионы координируются органические лиганды, с более высокими коэффициентами экстинкции. Механизм переноса энергии заключается в том, что органическая часть поглощает возбуждающий квант света, после чего передает энергию на эмиссионные уровни центрального металла, затем редкоземельный ион испускает характерный спектр люминесценции. Этот процесс известен как «эффект антенны» [29,30]. В связи с чем, исследование фотофизических процессов, протекающих при поглощении и испускании квантов света в координационных соединениях лантаноидов(III), является интересной и практически важной задачей в поскольку имеет потенциальное применение в разнообразных устройствах молекулярной электроники и фотоники [31-33].

Однако, одним из недостатков многих известных комплексов лантаноидов(III), является низкая фотостабильность и, как следствие, фотодеградация под действием длительного ультрафиолетового облучения. Это препятствует их широкому практическому применению в производствах высокотехнологических приборов и оборудования, в связи с чем получение новых стабильных материалов является актуальной задачей. В данном контексте перспективными материалами для получения светопреобразующих материалов являются анизометричные координационные соединения лантаноидов(III), устойчивых к УФ-фотолизу. Тем не менее, в настоящее время акцент исследований смещается от получения координационных производных лантаноидов(III) в область внедрения данных соединений в различные матрицы [34,35]. При этом введение комплексов лантаноидов(III) в полимерные матрицы нередко способствует не только увеличению их стабильности, но и механической прочности. В том числе, у многих люминофоров благодаря равномерному распределению люминофора в макромолекулярных цепях при увеличивается эффективность люминесценции [36]. В данном аспекте перспективными матрицами могут стать термопластичные полимеры, применяемые для 3D-печати, такие как ABS, PLA, PET и другие. В связи с вышесказанным в данной работе в качестве матрицы был выбран PLA (полилактид), являющийся не токсичным, биоразлагаемым, биосовместимым полимером. В качестве люминофора был использован анизометричный комплекс Eu(III) , обладающий высокой фотостабильностью. Полученные материалы в перспективе могут быть применены как модели последующей иммобилизации комплексов для внедрения в биологические организмы с целью диагностики раковых опухолей, термометрии *in vivo* и других приложений [38,39].

Экспериментальная часть

Для изучения элементного CHNO-анализа использовался изотопный масс-спектрометр Delta V Plus (Thermo Fisher Scientific, Германия). Определение содержания тяжелых элементов в соединениях проводился рентгенофлуоресцентный методом с помощью прибора Bruker M4 «Tornado». Поглощение растворов лигандов и соединения европия(III) были получены в растворе гексана с концентрацией $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л на сканирующем двухлучевом спектрофотометре Perkin Elmer LAMBDA 35. Люминесцентные свойства всех образцов были получены с помощью спектрофлуориметра Cary Eclipse Varian.

Пленки композиционных материалов на основе полимера PLA, допированного комплексом Eu(III) , получали методом напыления при вращении (*spin-coating*) осуществляли на приборе spincoater WS-650 Laurel. Для получения пленок на кварцевую пластину размером 25 x 25 мм наносили 0,3 мл раствора полилактида с комплексом Eu(III) необходимой концентрации в CH_2Cl_2 . После чего подложка

приводилась во вращение. Скорость вращения ротора составляла 1 000 об/мин. Далее полученную пленку выдерживали в вакууме 20 мбар при 50°C для удаления остаточного растворителя [40].

Лиганд 1-[4-(4-пропилциклогексил)фенил]декан-1,3-дион получали по модифицированным литературным методикам. [40,41]. Комплекс трис[1-[4-(4-пропилциклогексил)фенил]октан-1,3-дионо]-[1,10-фенантролин]европия был синтезирован по стандартному методу [43-48].

Трис[1-[4-(4-пропилциклогексил)фенил]декан-1,3-дионо]-[1,10-фенантролин]европия. Выход: 70% (0,101 г). C₈₇H₁₁₉N₂O₆Eu: Вычислено (%): С, 72,52; Н, 8,32; N, 1,94; O, 6,66; Eu, 10,55. Найдено (%): С, 71,97; Н, 8,65; N, 1,92; O, 6,87; Eu, 10,7. ESI-MS (m/z): 1464 (M + Na)⁺.

Квантовая эффективность люминесценции (ϕ^{Ln}) излучающего ⁵D₀ уровня иона Eu³⁺ можно рассчитать согласно уравнению (1) [49]:

$$\phi^{Ln} = \frac{A_{rad}}{A_{rad} + A_{nrad}} = \frac{A_{rad}}{A_{tot}} \quad (1)$$

где A_{rad} и A_{nrad} - излучательная и безызлучательная скорости соответственно.

A_{nrad} может включать в себя передачу обратной энергии лигандному окружению [50-52], тушение переноса электрона (в основном для Eu³⁺) [53] и тушение матричными колебаниями (в основном O–H колебания) [54-56]. А также колебания в органических молекулах, имеющие важный вклад в A_{nrad} [57].

Безызлучательные процессы влияют на наблюдаемое время жизни люминесценции ($\tau_{obs} = (A_{rad} + A_{nrad})^{-1}$). В свою очередь, на излучательное время жизни эти процессы по определению не влияют ($\tau_{rad} = A_{rad}^{-1}$).

В связи с чем ϕ^{Ln} рассчитывали, используя наблюдаемое время жизни люминесценции τ_{obs} (уравнение (2)).

$$\phi^{Ln} = \frac{\tau_{obs}}{\tau_{rad}} \quad (2)$$

Исходя из предположения, что и энергия перехода ⁵D₀ → ⁷F₁, и сила его диполя постоянны, было получено уравнение (3), связывающее форму спектра излучения Eu³⁺ с его излучательным временем жизни (τ_{rad}).

$$\frac{1}{\tau_{rad}} = A_{MD,0} \cdot n^3 \cdot \left(\frac{I_{tot}}{I_{MD}} \right) \quad (3)$$

где n – показатель преломления среды (растворителя), A_{MD,0} — вероятность спонтанного излучения для перехода ⁵D₀ → ⁷F₁ в вакууме, I_{tot}/I_{MD} — отношение полной площади скорректированного излучения Eu³⁺ спектра в область полосы ⁵D₀ → ⁷F₁. Исходя из теоретически рассчитанной силы диполя значение A_{MD,0} составило 14,65 с⁻¹ [49].

Результаты и обсуждение

В работе была исследована возможность создания композиционных материалов на основе биоразлагаемого полимера – полилактида (PLA),

используемого в 3D-печати и анизометричного комплекса европия(III) (рис. 1,а). Синтезированный анизометричный комплекс европия(III) представляет собой аморфный порошок, который благодаря наличию длинных алкильных заместителей хорошо растворяется в органических растворителях и смешивается со многими полимерами. В спектрах поглощения синтезированного комплекса европия(III) присутствуют два пика с максимумами на длинах волн около 260 и 320 нм. Первый пик, по видимому, соответствует поглощению основания Льюиса, в свою очередь полоса на 320 нм отвечает переносу с β-дикетона (рис. 1, б). При сравнении спектров поглощения комплекса европия(III) и некоординированных лигандов можно заметить небольшой сдвиг полос (не более 20 нм), что может косвенно подтверждать комплексообразование в синтезированном соединении.

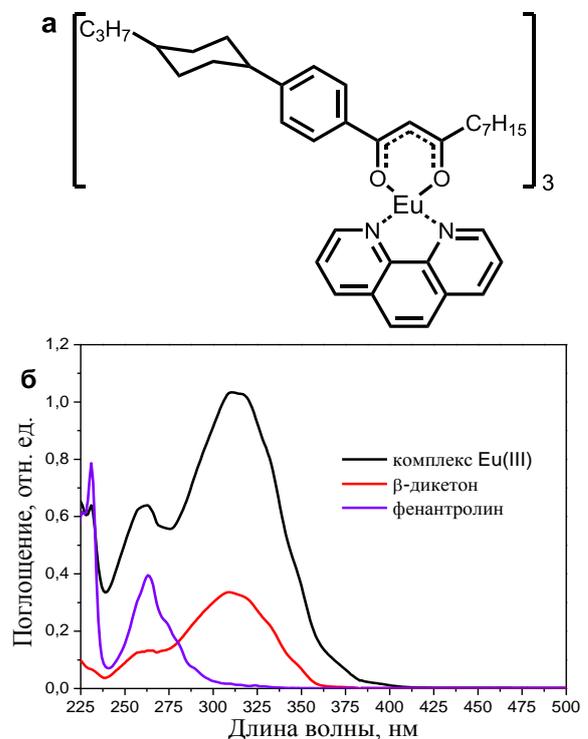


Рис. 1 – Структура анизометричного комплекса европия(III) (а) и спектры поглощения растворов органических лигандов и соединения Eu(III) в гексане (с = 1×10⁻⁵ моль/л) (б)

Fig. 1 – Structure of anisometric europium(III) complex (a) and absorption spectra of solutions of organic ligands and Eu(III) compound in hexane (с = 1×10⁻⁵ mol/l) (b)

Композиционные материалы на основе полимера полилактида, допированного комплексом европия(III), были получены методом напыления при вращении (*spin-coating*) с различным содержанием компонентов. Плёнки были прозрачными в всем видимой и ИК-диапазоне света (с пропусканием выше 90-95%) и обладали хорошим поглощением УФ-излучения.

Спектры возбуждения полученных плёнок (рис. 2) и поглощения раствора соединения европия(III)

(рис. 1, б) имеют схожие максимумы. Таким образом, можно сделать вывод, что в растворах и в плёнках реализуются схожие процессы. А также энергия, поглощенная комплексом европия(III), находящимся в матрице полимера полилактида, по-видимому, в большей степени расходуется на излучение света. В спектрах возбуждения полученных композитных пленок наблюдается широкая полоса с максимумом на длине волны 340 нм. Полученные композиционные материалы на основе полилактида и координационного соединения европия(III) при возбуждении УФ-светом на длине волны 340 нм показали характеристические полосы переходов иона Eu^{3+} (рис. 2) согласующимися с литературными данными [58]. Максимальная интенсивность излучения композиционных материалов наблюдается на длине волны 613 нм, что соответствует красной области видимого спектра. При этом в спектрах люминесценции полученных материалов не обнаружено фосфоресценции исходных органических лигандов, что, по-видимому, может свидетельствовать о хорошем переносе энергии с лигандов на излучающий ион европия(III).

В свою очередь, отношение интенсивностей электронно-дипольного перехода к магнитно-дипольному переходу ($I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2)/I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)$) в спектрах люминесценции соединений европия(III) является одной из характеристик эффективности переноса энергии с лигандов на излучающий ион металла [10]. Интенсивность магнитно-дипольного перехода ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$) на длине волны 590 нм не зависит от координационного окружения. Электронно-дипольный переход ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$), на длине волны 613 нм, напротив, является очень чувствительным к лигандному окружению иона европия(III). Для полученных пленок данное соотношение составило 14,3, что характерно для трис(β -дикетонных) комплексов европия(III) [10].

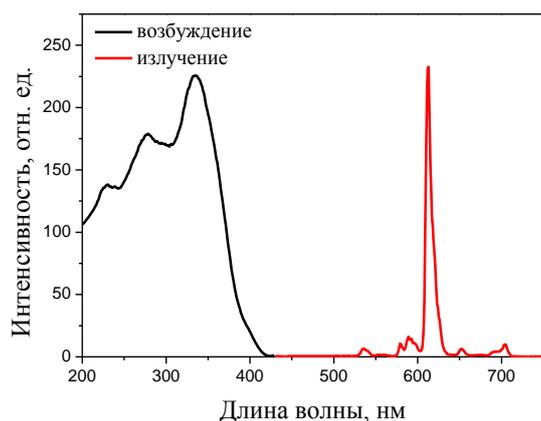


Рис. 2 – Спектры люминесценции композиционных плёнок на основе полилактида, допированных 5% масс. комплекса европия(III)

Fig. 2 – Luminescence spectra of poly(lactide)-based composite films doped with 5 wt% of europium(III) complex

При сравнении спектров излучения композиционных пленок с различной концентрацией люминофора было обнаружено, что при увеличении

содержания комплекса Eu(III) в материале, интенсивность его люминесценции увеличивается нелинейно и достигает максимума при 20% масс. (рис. 3, а). При дальнейшем увеличении концентрации люминофора начинают преобладать процессы концентрационного тушения люминесценции. В свою очередь, для аналогичных систем такое тушение наблюдается обычно при содержании люминофора до 3-10% [59,60]. Уникальность строения анизометричного комплекса европия(III), а именно наличие длинных алкильных заместителей в структуре комплекса, которые затрудняют агрегацию и кристаллизацию. Это позволяет шире варьировать содержание люминофора в полимерной матрице по сравнению с аналогами и добиться максимальной эффективности люминесценции при сравнительно большем содержании.

Зависимость времени жизни люминесценции от содержания комплекса европия(III) аналогично возрастает нелинейно при увеличении концентрации люминофора, как и зависимость интенсивности излучения, что согласуется с литературными данными (рис. 3, б) [9].

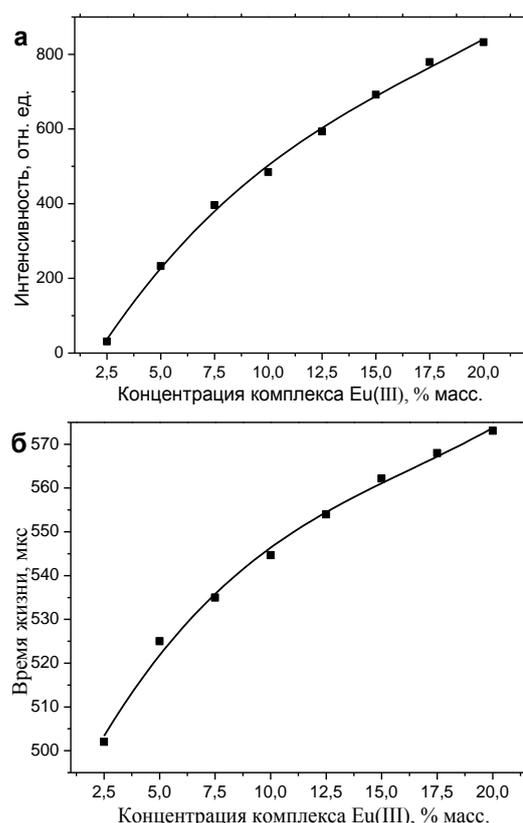


Рис. 3 – Концентрационная зависимость интенсивности (а) и времени жизни (б) люминесценции композитных плёнок полилактида, допированного комплексом Eu(III) при $\lambda_{\text{ex}} = 340$ нм и $\lambda_{\text{em}} = 613$ нм

Fig. 3 – Concentration dependence of intensity (a) and lifetime (b) of luminescence of composite films of poly(lactide) doped with Eu(III) complex at $\lambda_{\text{ex}} = 340$ nm and $\lambda_{\text{em}} = 613$ nm

По данным спектров люминесценции была рассчитана квантовая эффективность люминесценции (ϕ^{Ln}) композитных плёнок на основе полилактида и комплекса европия(III) при возбуждении и излучении на длинах волн 340 нм и 613 нм соответственно (рис. 4).

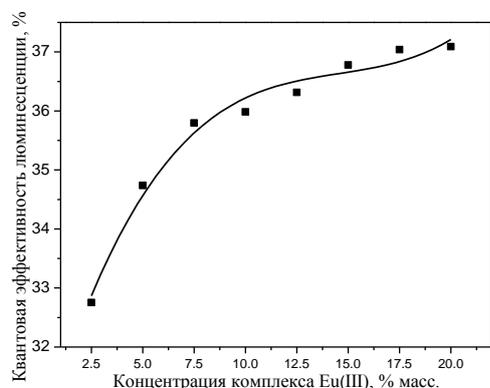


Рис. 4 — Концентрационная зависимость квантовой эффективности люминесценции ϕ^{Ln} композитных плёнок полилактида, допированных комплексом Eu(III) при $\lambda_{ex} = 340$ нм и $\lambda_{em} = 613$ нм

Fig. 4 — Concentration dependence of luminescence quantum efficiency ϕ^{Ln} of polylactide composite films doped with Eu(III) complex at $\lambda_{ex} = 340$ nm and $\lambda_{em} = 613$ nm

При сравнении люминесценции образцов, было обнаружено возрастание квантовой эффективности излучения композитной плёнки, содержащей 20% масс. комплекса европия(III), в 2,4 раза по сравнению с раствором комплекса Eu(III), ϕ^{Ln} которого составила 15,6%. По-видимому, это связано с уменьшением безызлучательной релаксации в полимерной матрице, вызванной колебательными модами молекул растворителя, и с увеличением доли излучательных процессов вследствие равномерного распределения комплекса Eu(III) в плёнке. В связи с этим концентрационное тушение люминесценции полученных материалов наблюдается при сравнительно больших значениях содержания люминофора.

Заключение

В работе были получены наноразмерные плёнки на основе термопластичного полимера полилактида и анизометричного комплекса европия(III) с различным содержанием компонентов. Обнаружено, что при увеличении содержания люминофора в спектрах люминесценции композиционных плёнок интенсивность не достигает своего максимума даже при 20% масс. Однако, для большинства аналогичных известных люминофоров концентрационное тушение обычно наблюдается до 5-10%. Благодаря особенностям строения анизометричного комплекса европия(III) возможно получение композиционных материалов с более равномерным распределением люминофора в

матрице полимера и меньшим влиянием процессов концентрационного тушения люминесценции, чем у известных аналогов. Внедрение комплекса европия(III) в матрицу полимера полилактида до 20% масс. позволило получить материалы с большей квантовой эффективностью люминесценции в 2,4 раза по сравнению с индивидуальным комплексом Eu(III).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект №20-73-10091.

Литература

1. C. Feldmann, T. Jüstel, C. R. Ronda, P. J. Schmidt, *Advan. Funct. Mat.*, **13**, 7, 511-516 (2003).
2. H. Zhang, *Light: Sci. Appl.*, **11**, 1, 260 (2022);
3. J. M. Ha, S. H. Hur, A. Pathak, J. E. Jeong, H. Y. Woo, *NPG Asia Mater.*, **13**, 1, 53 (2021).
4. A. Kitai, *Luminescent materials and applications*. John Wiley & Sons, USA, 2008. 292 p.).
5. L. Basabe-Desmots, D. N. Reinhoudt, M. Crego-Calama, *Chem. Soc. Rev.*, **36**, 6, 993-1017 (2007).
6. I. Gupta, S. Singh, S. Bhagwan, D. Singh, *Ceram. Int.*, **47**(14), 19282-19303 (2021).
7. M. Z. Su, W. Zhao, *In Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, 2005, P. 500-529).
8. Z. Li, Z. R. Li, H. Meng, *Organic light-emitting materials and devices*. Taylor and Francis, London, 2006. 673 p.).
9. K. Binnemans, *Chem. Rev.*, **109**, 9, 4283-4374 (2009).
10. K. Binnemans, *In Handbook on the physics and chemistry of rare earths*. Elsevier, Amsterdam, 2005. P. 107-272, 35, 5).
11. A. N. Becidyan, *Color Res. Appl.*, **20**, 2, 124-130 (1995);
12. S. Mukherjee, P. Thilagar, *P. NATL. A. SCI., INDIA A*, **84**, 3, 131-149 (2014).
13. Z. Song, J. Zhao, Q. Liu, *Inorg. Chem. Front.*, **6**, 11, 2969-3011 (2019).
14. J. M. Costa-Fernández, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, *TrAC, Trends in Anal. Chem.*, **25**, 3, 207-218 (2006).
15. К. А. Романова, Ю. Г. Галяметдинов, *Вестник технологического университета*, **20**, 19, 15-17 (2017).
16. S.N. Baker, G.A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 38, 6726-6744 (2010).
17. M. Urbanski, J. Mirzaei, A. Sharma, D. Hofmann, H.S. Kitzerow, T. Hegmann, *Liq. Cryst.*, **43**, 2, 183-194 (2016).
18. К. А. Романова, Ю. Г. Галяметдинов, *Вестник технологического университета*, **20**, 18, 9-11 (2017).
19. S. Kitagawa, *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 16, 5415-5418 (2014).
20. Y. Cheng, S. J. Datta, S. Zhou, J. Jia, O. Shekhah, M. Eddaoudi, *Chem. Soc. Rev.*, **51**, 19, 8300-8350 (2022).
21. Y. Cui, Y. Yue, G. Qian, B. Chen, *Chem. Rev.*, **112**, 2, 1126-1162 (2012).
22. Y. Zhang, S. Yuan, G. Day, X. Wang, X. Yang, H. C. Zhou, *Coord. Chem. Rev.*, **354**, 28-45 (2018).
23. J. C. G. Bünzli, *Coord. Chem. Rev.*, **293**, 19-47 (2015).
24. Y. Yang, J. Li, X. Liu, S. Zhang, K. Driesen, P. Nockemann, K. Binnemans, *ChemPhysChem* **9**, 4, 600-606 (2008).
25. S. Comby, J.-C.G. Bünzli, *In Handbook on the physics and chemistry of rare earths*. Elsevier, Amsterdam, 2007. P. 217-470, 37).
26. S. Moynihan, R. Van Deun, K. Binnemans, J. Krueger, G. von Papen, A. Kewell, G. Crean, G. Redmond, *Opt. Mater.*, **29**, 12, 1798-1808 (2007).
27. A. de Bettencourt-Dias, *Dalton Trans.*, **22**, 2229-2241 (2007).
28. A. Døssing, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **8**, 1425-1434 (2005).

29. S.V. Eliseeva, J.-C.G. Bünzli, *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 1, 189–227 (2010).
30. К. А. Романова, Ю. Г. Галяметдинов, *Жидкие кристаллы и их практическое использование*, **16**, 2, 80-89 (2016).
31. K.R. McIntosh, G. Lau, J.N. Cotsell, K. Hanton, D.L. Bätzner, F. Bettiol, B.S. Richards, *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, **17**, 3, 191-197 (2009).
32. R. Reisfeld, *Inorg. Chim. Acta*, **140**, 345-350 (1987);
33. R.W. Olson, R.F. Loring, M.D. Fayer, *Appl. Opt.*, **20**, 17, 2934-2940 (1981).
34. P. Lenaerts, A. Storms, J. Mullens, J. D'Haen, C. Görrler-Walrand, K. Binnemans, K. Driesen, *Chem. Mater.*, **17**, 20, 5194–5201 (2005).
35. H.R. Li, J. Lin, H.J. Zhang, H.C. Li, L.S. Fu, Q.G. Meng, *Chem. Commun.*, **13**, 1212–1213 (2001).
36. Y. Li, Y. Bian, M. Yan, P.S. Thapaliya, D. Johns, X. Yan, D. Galipeau, J. Jiang, *J. Mater. Chem.*, **21**, 30, 11131–11141 (2011).
37. А.А. Князев, Е.Ю. Молостова, Д.В. Лапаев, А.С. Крупин, В.С. Лобков, Ю.Г. Галяметдинов *Вестник Казанского технологического университета*, **15**, 7, 97-99 (2012).
38. M. Wan, X. Jiang, J. Nie, Q. Cao, W. Zheng, X. Dong, W. Zhou, *J. Appl. Polym. Sci.*, **137**, 18, 48644. (2020).
39. G. Giammona, E. F. Craparo, *Molecules*, **23**, 4, 980 (2018).
40. А. Кныазев, А. Крупин, А. Губаидуллин, Y. Galyametdinov, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.*, **75**, 4, 570-577 (2019).
41. А.А. Кныазев, V.I. Dzhabarov, D.V. Lapaev, V.S. Lobkov, W. Haase, Y.G. Galyametdinov, *Russ. J. Gen. Chem.*, **80**, 4, 756–760 (2010).
42. А.А. Кныазев, М.Е. Карякин, В. Heinrich, B. Donnio, Y.G. Galyametdinov, *Dye. Pigment.*, **187**, 109050 (2021).
43. D.V. Lapaev, V.G. Nikiforov, V.S. Lobkov, А.А. Кныазев, R.M. Ziyatdinova, Y.G. Galyametdinov, *J. Mater. Chem.*, **8**, 6273–6280 (2020).
44. А. С. Крупин, Р. Д. Шамсутдинова, Е. Ю. Молостова, А. А. Князев, Ю. Г. Галяметдинов, *Вестник Казанского технологического университета*, **16**, 5, 56-58 (2013).
45. А. П. Ковшик, Е. С. Крайнюков, С. А. Ковшик, А. А. Князев, Ю. Г. Галяметдинов, Е. И. Рюмцев, *Оптика и спектроскопия*, **116**, 1, 61-61 (2014).
46. А. С. Крупин, Е. Ю. Молостова, А. А. Князев, Ю. Г. Галяметдинов, *Вестник Казанского технологического университета*, **15**, 13, 28-30 (2012).
47. А. А. Князев, М. Е. Карякин, А. С. Крупин, Ю. Г. Галяметдинов, *ЖОХ*, **85**, 12, 2077-2084 (2015).
48. А.А. Кныазев, М.Е. Карякин, А.С. Крупин, Y.G. Galyametdinov, *Dye. Pigment.*, **201**, 110233 (2022).
49. M.H.V. Werts, R.T.F. Jukes, J.W. Verhoeven, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 1542–1548 (2002).
50. M.L. Bhaumik, *J. Chem. Phys.*, **40**, 3711–3715 (1964).
51. N. Sabbatini, M. Guardigli, I. Manet, R. Ungaro, A. Casnati, R. Ziessel, G. Ulrich, Z. Asfari, J.M. Lehn, *Pure Appl. Chem.*, **67**, 135–140 (1995).
52. L. Prodi, M. Maestri, V. Balzani, J.M. Lehn, C. Roth, *Chem. Phys. Lett.*, **180**, 45–50 (1991).
53. N. Sabbatini, S. Perathoner, G. Lattanzi, S. Dellonte, V. Balzani, *J. Phys. Chem.*, **91**, 6136–6139 (1987).
54. J.L. Keopp, M.W. Windsor, *J. Chem. Phys.*, **42**, 1599–1608 (1965).
55. W.H. William De, D.R. Sudnick, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 334–340 (1979).
56. W. De Horrocks, D.R. Sudnick, *Acc. Chem. Res.*, **14**, 384–392 (1981).
57. A. Beeby, I.M. Clarkson, R.S. Dickins, S. Faulkner, D. Parker, L. Royle, A.S. De Sousa, J.A.G. Williams, M. Woods, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1999**, 493–503 (1999).
58. E.G. Moore, A.P.S. Samuel, K.N. Raymond, *Acc. Chem. Res.*, **42**, 4, 542–552 (2009).
59. R. Puthiyottill, S. Varghese, U. G. Gopalakrishnanpanicker, J. T. Guthrie, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **53**, 11, 1111-1118 (2014).
60. H. G. Liu, S. Park, K. Jang, X.-S. Feng, C. Kim, H.-J. Seo, Y.-I. Lee, *J. Lumin.*, **106**, 1, 47-55 (2004).

References

- 1.C. Feldmann, T. Jüstel, C. R. Ronda, P. J. Schmidt, *Advan. Funct. Mat.*, **13**, 7, 511-516 (2003).
- 2.H. Zhang, *Light: Sci. Appl.*, **11**, 1, 260 (2022).
- 3.J. M. Ha, S. H. Hur, A. Pathak, J. E. Jeong, H. Y. Woo, *NPG Asia Mater.*, **13**, 1, 53 (2021).
- 4.A. Kitai, *Luminescent materials and applications*. John Wiley & Sons, USA, 2008. 292 p.).
- 5.L. Basabe-Desmonts, D. N. Reinhoudt, M. Crego-Calama, *Chem. Soc. Rev.*, **36**, 6, 993-1017 (2007).
- 6.I. Gupta, S. Singh, S. Bhagwan, D. Singh, *Ceram. Int.*, **47**(14), 19282-19303 (2021).
- 7.M. Z. Su, W. Zhao, *In Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, 2005, P. 500-529).
- 8.Z. Li, Z. R. Li, H. Meng, *Organic light-emitting materials and devices*. Taylor and Francis, London, 2006. 673 p.).
- 9.K. Binnemans, *Chem. Rev.* **109**, 9, 4283-4374 (2009).
10. K. Binnemans, *In Handbook on the physics and chemistry of rare earths*. Elsevier, Amsterdam, 2005. P. 107-272, 35, 5).
11. A. N. Becidyan, *Color Res. Appl.*, **20**, 2, 124-130 (1995).
12. S. Mukherjee, P. Thilagar, *P. NATL. A. SCI., INDIA A*, **84**, 3, 131-149 (2014).
13. Z. Song, J. Zhao, Q. Liu, *Inorg. Chem. Front.*, **6**, 11, 2969-3011 (2019).
14. J. M. Costa-Fernández, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, *TrAC, Trends in Anal. Chem.*, **25**, 3, 207-218 (2006).
15. K. A. Romanova, Y. G. Galyametdinov, *Herald of Technological University*, **20**, 19, 15-17 (2017).
16. S.N. Baker, G.A. Angew. Chem. Int. Ed., **49**, 38, 6726-6744 (2010).
17. M. Urbanski, J. Mirzaei, A. Sharma, D. Hofmann, H.S. Kitzerow, T. Hegmann, *Liq. Cryst.*, **43**, 2, 183-194 (2016).
18. K. A. Romanova, Y. G. Galyametdinov, *Herald of Technological University*, **20**, 18, 9-11 (2017).
19. S. Kitagawa, *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 16, 5415-5418 (2014).
20. Y. Cheng, S. J. Datta, S. Zhou, J. Jia, O. Shekhah, M. Eddaoudi, *Chem. Soc. Rev.*, **51**, 19, 8300-8350 (2022).
21. Y. Cui, Y. Yue, G. Qian, B. Chen, *Chem. Rev.*, **112**, 2, 1126-1162 (2012).
22. Y. Zhang, S. Yuan, G. Day, X. Wang, X. Yang, H. C. Zhou, *Coord. Chem. Rev.*, **354**, 28-45 (2018).
23. J. C. G. Bünzli, *Coord. Chem. Rev.* **293**, 19-47 (2015).
24. Y. Yang, J. Li, X. Liu, S. Zhang, K. Driesen, P. Nockemann, K. Binnemans, *ChemPhysChem* **9**, 4, 600-606 (2008).
25. S. Comby, J.-C.G. Bünzli, *In Handbook on the physics and chemistry of rare earths*. Elsevier, Amsterdam, 2007. P. 217-470, 37).
26. S. Moynihan, R. Van Deun, K. Binnemans, J. Krueger, G. von Papen, A. Kewell, G. Crean, G. Redmond, *Opt. Mater.*, **29**, 12, 1798-1808 (2007).
27. A. de Bettencourt-Dias, *Dalton Trans.*, **22**, 2229-2241 (2007).
28. A. Døssing, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **8**, 1425-1434 (2005).
29. S.V. Eliseeva, J.-C.G. Bünzli, *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 1, 189-227 (2010).
30. K.A. Romanova, Y.G. Galyametdinov, *Liquid crystals and their practical use*, **16**, 2, 80-89 (2016).

31. K.R. McIntosh, G. Lau, J.N. Cotsell, K. Hanton, D.L. Bätzner, F. Bettiol, B.S. Richards, *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, **17**, 3, 191-197 (2009).
32. R. Reisfeld, *Inorg. Chim. Acta*, **140**, 345-350 (1987).
33. R.W. Olson, R.F. Loring, M.D. Fayer, *Appl. Opt.*, **20**, 17, 2934-2940 (1981).
34. P. Lenaerts, A. Storms, J. Mullens, J. D'Haen, C. Görrler-Walrand, K. Binnemans, K. Driesen, *Chem. Mater.* **17**, 20, 5194-5201 (2005).
35. H.R. Li, J. Lin, H.J. Zhang, H.C. Li, L.S. Fu, Q.G. Meng, *Chem. Commun.*, **13**, 1212-1213 (2001).
36. Y. Li, Y. Bian, M. Yan, P.S. Thapaliya, D. Johns, X. Yan, D. Galipeau, J. Jiang, *J. Mater. Chem.* **21**, 30, 11131-11141 (2011).
37. A.A. Knyazev, E.Y. Molostova, D.V. Lapaev, A.S. Krupin, V.S. Lobkov, Y.G. Galyametdinov *Herald of Kazan Technological University*, **15**, 7, 97-99 (2012).
38. M. Wan, X. Jiang, J. Nie, Q. Cao, W. Zheng, X. Dong, W. Zhou, *J. Appl. Polym. Sci.* **137**, 18, 48644. (2020).
39. G. Giammona, E. F. Craparo, *Molecules*, **23**, 4, 980 (2018).
40. A. Knyazev, A. Krupin, A. Gubaidullin, Y. Galyametdinov, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **75**, 4, 570-577 (2019).
41. A.A. Knyazev, V.I. Dzhabarov, D.V. Lapaev, V.S. Lobkov, W. Haase, Y.G. Galyametdinov, *Russ. J. Gen. Chem.*, **80**, 4, 756-760 (2010).
42. A.A. Knyazev, M.E. Karyakin, B. Heinrich, B. Donnio, Y.G. Galyametdinov, *Dye. Pigment.*, **187**, 109050 (2021).
43. D.V. Lapaev, V.G. Nikiforov, V.S. Lobkov, A.A. Knyazev, R.M. Ziyatdinova, Y.G. Galyametdinov, *J. Mater. Chem.*, **8**, 6273-6280 (2020).
44. A. S. Krupin, R. D. Shamsutdinova, E. Y. Molostova, A. A. Knyazev, Y. G. Galyametdinov, *Herald of Kazan Technological University*, **16**, 5, 56-58 (2013).
45. A. P. Kovshik, E. S. Krainyukov, S. A. Kovshik, A. A. Knyazev, Y. G. Galyametdinov, E. I. Ryumtsev, *Optics and Spectroscopy*, **116**, 1, 61-61 (2014).
46. A. C. Krupin, E. Y. Molostova, A. A. Knyazev, Y. G. Galyametdinov, *Herald of Kazan Technological University*, **15**, 13, 28-30 (2012).
47. A. A. Knyazev, M. E. Karyakin, A. S. Krupin, Y. G. Galyametdinov, *ZhOH*, **85**, 12, 2077-2084 (2015).
48. A.A. Knyazev, M.E. Karyakin, A.S. Krupin, Y.G. Galyametdinov, *Dye. Pigment.*, **201**, 110233 (2022).
49. M.H.V. Werts, R.T.F. Jukes, J.W. Verhoeven, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 1542-1548 (2002).
50. M.L. Bhaumik, *J. Chem. Phys.*, **40**, 3711-3715 (1964).
51. N. Sabbatini, M. Guardigli, I. Manet, R. Ungaro, A. Casnati, R. Ziessel, G. Ulrich, Z. Asfari, J.M. Lehn, *Pure Appl. Chem.*, **67**, 135-140 (1995).
52. L. Prodi, M. Maestri, V. Balzani, J.M. Lehn, C. Roth, *Chem. Phys. Lett.*, **180**, 45-50 (1991).
53. N. Sabbatini, S. Perathoner, G. Lattanzi, S. Dellonte, V. Balzani, *J. Phys. Chem.*, **91**, 6136-6139 (1987).
54. J.L. Keopp, M.W. Windsor, *J. Chem. Phys.*, **42**, 1599-1608 (1965).
55. W.H. William De, D.R. Sudnick, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 334-340 (1979).
56. W. De Horrocks, D. R. Sudnick, *Acc. Chem. Res.*, **14**, 384-392 (1981).
57. A. Beeby, I.M. Clarkson, R.S. Dickins, S. Faulkner, D. Parker, L. Royle, A.S. De Sousa, J.A.G. Williams, M. Woods, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1999**, 493-503 (1999).
58. E.G. Moore, A.P.S. Samuel, K.N. Raymond, *Acc. Chem. Res.*, **42**, 4, 542-552 (2009).
59. R. Puthiyottill, S. Varghese, U. G. Gopalakrishnanapicker, J. T. Guthrie, *Polym. Plast. Technol. Eng.* **53**, 11, 1111-1118 (2014).
60. H. G. Liu, S. Park, K. Jang, X.-S. Feng, C. Kim, H.-J. Seo, Y.-I. Lee, *J. Lumin.*, **106**, 1, 47-55 (2004).

© **А. С. Крупин** – к.х.н., доц. каф. физической и коллоидной химии КНИТУ, krupin_91@mail.ru; **И. Н. Ахметшина** – магистрант каф. физической и коллоидной химии КНИТУ, salakhova_ilzira@mail.ru; **Е. Ю. Молостова** – к.х.н., доц. каф. технологии косметических средств КНИТУ, molostova86@gmail.com, **А. П. Ковшик** – д.ф.-м.н., проф. кафедры молекулярной биофизики и физики полимеров СПбГУ, **А. А. Князев** – д-р хим. наук, зав. каф. технологии косметических средств КНИТУ, knjazev2001@mail.ru, **Ю. Г. Галяметдинов** – д-р хим. наук, зав. каф. физической и коллоидной химии КНИТУ, yugal2002@mail.ru.

© **А. С. Крупин** – PhD (Chemical Sci.), Assistant Professor of the department of Physical and Colloid Chemistry (PCCh) of Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, krupin_91@mail.ru; **И. Н. Ахметшина** – Master-student, the PCCh department, KNRTU, salakhova_ilzira@mail.ru; **Е. Ю. Молостова** – PhD (Chemical Sci.), Assistant Professor, Department of Cosmetics Technology (CT), KNRTU, molostova86@gmail.com, **А. П. Ковшик** – Doctor of Sciences (Physical and Mathematical Sci.), Professor of the Department of Molecular Biophysics and Polymer Physics, St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia; **А. А. Князев** – Head of the CT department, KNRTU, knjazev2001@mail.ru; **Ю. Г. Галяметдинов** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Head of the PCCh department, KNRTU, yugal2002@mail.