

Р. М. Зиятдинова, А. А. Князев, Ю. Г. Галяметдинов

## ОСОБЕННОСТИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ АНИЗОМЕТРИЧНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЕВРОПИЯ(III) И ТЕРБИЯ(III), ДОПИРОВАННЫХ В МАТРИЦУ ПОЛИЛАКТИДА

*Ключевые слова:* комплексы лантаноидов,  $\beta$ -дикетонаты, полилактид, композитные плёнки, конвертеры света.

Были получены новые композитные пленки на основе матрицы полилактида (PLA) и комплексов трис( $\beta$ -дикетонатов) Eu(III) и Tb(III) с 1,10-фенантролином и изучены их оптические свойства. Для получения пленок с различными концентрациями люминофоров, методом напыления при вращении (*spin-coating*) на кварцевую подложку наносились растворы смесей комплексов Tb(III), Eu(III) и PLA в толуоле. Композиты на основе комплексов лантаноидов и полимеров обладают улучшенными фотолюминесцентными свойствами, термостабильностью и гибкостью благодаря равномерному распределению комплекса в макромолекулярных цепях полимера. В этом аспекте полилактид является идеальной матрицей для редкоземельных ионов благодаря своим оптическим свойствам, технологичности, сравнительной дешевизне, возможности применения в 3D-печати. В связи с чем получение и исследование новых композитных материалов на основе координационных соединений лантаноидов(III) и полимера полилактида является весьма интересной и актуальной задачей. Установлено, что высокая координация лигандами повышает фотостабильность комплексов, а длинные углеводородные заместители в структуре препятствовали их кристаллизации и способствовали хорошей смешиваемости с полимером, что позволило увеличить содержание люминофора в полимерной матрице и достигать максимума излучения при более высоких концентрациях излучающего иона. В спектрах излучения пленок при увеличении концентрации люминофора, интенсивность люминесценции возрастает и достигает максимума для комплекса Tb(III) при 12,5% масс., а для комплекса Eu(III) при 20 % масс, соответственно. Это было обусловлено процессами концентрационного тушения люминесценции. При этом, для большинства известных из литературы аналогичных систем на основе соединений лантаноидов, эффективное содержание люминофора обычно не превышает 5-10%. Плёнки были практически прозрачными в видимой и ИК-области (пропускание более 90%) и обладали поглощением в ультрафиолетовой области. Таким образом, показано, что особенности строения анизометричных соединений позволяют получать на их основе композитные материалы со значительно меньшим влиянием процессов самогашения люминесценции, чем у аналогов. Это открывает более широкие возможности применения координационных соединений Ln(III) в качестве полифункциональных пленочных материалов для оптики и оптоэлектроники.

R. M. Ziyatdinova, A. A. Knyazev, Yu. G. Galyametdinov

## LUMINESCENCE FEATURES OF COMPOSITE FILMS BASED ON ANISOMETRIC COMPLEXES OF EUROPIUM(III) AND TERBIUM(III) DOPED INTO A POLYLACTIDE MATRIX

*Keywords:* lanthanide compounds,  $\beta$ -diketonates, polylactide, composite films, light converters.

New composite films based on a polylactide (PLA) matrix and Eu(III) and Tb(III) tris( $\beta$ -diketonate) complexes with 1,10-phenanthroline were synthesized, and their optical properties were studied. To obtain films with varying phosphor concentrations, solutions of mixed Tb(III), Eu(III), and PLA complexes in toluene were deposited onto a quartz substrate using spin-coating. Composites based on lanthanide complexes and polymers exhibit improved photoluminescence properties, thermal stability, and flexibility due to the uniform distribution of the complex within the polymer macromolecular chains. In this regard, polylactide is an ideal matrix for rare earth ions due to its optical properties, processability, comparatively low cost, and suitability for 3D printing. Therefore, the production and study of new composite materials based on lanthanide(III) coordination compounds and polylactide polymer is a highly interesting and relevant task. It was established that high ligand coordination increases the photostability of the complexes, while long hydrocarbon substituents in the structure prevented their crystallization and facilitated good miscibility with the polymer, which allowed for an increase in the phosphor content in the polymer matrix and the achievement of maximum emission at higher concentrations of the emitting ion. In the emission spectra of the films, with increasing phosphor concentration, the luminescence intensity increases and reaches a maximum for the Tb(III) complex at 12.5 wt.% and for the Eu(III) complex at 20 wt.%, respectively. This was due to concentration quenching of luminescence. Moreover, for most similar systems based on lanthanide compounds known from the literature, the effective phosphor content typically does not exceed 5-10%. The films were virtually transparent in the visible and IR regions (transmittance greater than 90%) and exhibited absorption in the ultraviolet region. Thus, it has been shown that the structural features of anisometric compounds allow the production of composite materials with significantly less luminescence self-quenching than their analogs. This opens up broader possibilities for the application of Ln(III) coordination compounds as polyfunctional film materials for optics and optoelectronics.

### Введение

Координационные соединения лантаноидов привлекают внимание ученых благодаря уникальным

спектрально-люминесцентным характеристикам: монохроматическая полоса люминесценции, большое время жизни излучения и теоретически возможная 100% внутренняя квантовая эффективность люминесценции [1,2]. Трехвалентные ионы Ln<sup>3+</sup>

имеют узкие и интенсивные полосы излучения, благодаря  $f-f$  электронным переходам в  $4f$ -слое и широкий диапазон времени жизни люминесценции, подходящий для различных применений [3]. Однако сами ионы имеют низкие коэффициенты экстинкции  $\epsilon$  ( $1-10$  л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>) и ограничены запрещенной четностью  $f-f$  переходов [4]. Как известно из литературы, эта проблема решается путем создания комплексов Ln(III) с органическими лигандами, коэффициенты поглощения которых намного выше ( $\epsilon \approx 10^3-10^4$  л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>) [5]. Лиганды действуют как антенна, поглощая квант возбуждающего света и передавая энергию на излучающие уровни металла по механизму внутренней конверсии [6,7]. Лигандное окружение необходимо не только для эффективного поглощения и переноса энергии, но и для инкапсулирования центрального иона с целью экранирования от воздействия молекул растворителя и воды, входящей в состав кристаллогидрата соли [8].

В качестве перспективных хромофоров с высокой эффективностью передачи энергии хорошо зарекомендовали себя производные  $\beta$ -дикетонатов [9,10]. При этом лигандное окружение мало влияет на электронные уровни энергии ионов вследствие эффективного экранирования  $4f$ -электронов заполненными внешними  $5s$ - и  $5p$ -оболочками. Поэтому спектры внутриконтрационных переходов  $4f-f$  ионов Ln<sup>3+</sup> практически сохраняют свой атомарный характер, что делает люминесцентные материалы на основе координационных соединений Ln(III) перспективными для использования в качестве функциональных материалов различного назначения: оптоэлектронные устройства, биологическая флуоресцентная маркировка, светоизлучающие устройства, светотрансформирующие покрытия, пигменты и люминесцентная термометрия [11,12]. Особый интерес в этом аспекте вызывают аморфные соединения Ln(III), способные образовывать широко востребованные в современных технологиях малодефектные пленочные материалы [13].

Однако большинство комплексов Ln(III) обычно обладают низкой термо- и фотостабильностью. Это ограничивает их непосредственное применение в оптоэлектронных технологиях. Поэтому комплексы Ln(III) заключают в различные матрицы (органические (полимеры, жидкие кристаллы), неорганические (стекла, силикаты) или золь-гелевые органо-неорганические гибриды) [14,15]. Внедрение комплексов редкоземельных элементов в полимеры благодаря их равномерному распределению в макромолекулярных цепях повышает: эффективность люминесценции, химическую и термическую стабильность, механические свойства и делает более технологичным процесс получения прозрачных пленочных материалов [16].

В этом качестве полилактид (PLA) благодаря своим оптическим свойствам, технологичности, сравнительно дешевой, возможности применения в 3D-печати представляется перспективной матрицей для соединений Ln(III). Стоит также отметить, что PLA является не токсичным, биоразлагаемым, биосовместимым полимером. В связи с этим материалы на его основе в перспективе могут быть использованы как модельные системы для последующей иммобилизации соединений лантаноидов(III) для внедрения в биологические организмы с целью диагностики раковых опухолей,

термометрии *in vivo* и других приложений. Однако в литературе имеются единичные примеры включения органических комплексов Ln(III) в полилактид [17,18].

В данной работе была изучена возможность получения светоконвертирующих пленок на основе полимера PLA и аморфного комплекса Eu(III). Как было показано авторами ранее, аморфные соединения Ln(III) благодаря своей уникальной структуре (анизотропная форма, длинные углеводородные заместители на торцах молекул) хорошо растворяются в органических растворителях, смешиваются с различными полимерами и способны равномерно распределяться в полимерной матрице [19-21] Это позволяет нивелировать процессы образования кристаллических дефектов и влияние эффекта самогашения люминесценции, и получить более эффективный механизм межмолекулярного переноса энергии чем у известных аналогов [22]. Такие комплексы эффективно поглощают в широком спектральном диапазоне от 250 до 400 нм, что позволяет не использовать для их возбуждения жесткое УФ-излучение [23,24]. При этом, они обладают низкими температурами плавления сравнимыми с температурой плавления PLA, что позволяет в перспективе легко наносить получаемые композиты на различные поверхности с помощью 3D-принтерных технологий.

### Экспериментальная часть

СНЭ элементный анализ проводился на изотопном масс-спектрометре Delta V Plus (Thermo Fisher Scientific). Температуры фазовых переходов порошка комплексов Ln(CPDK<sub>3.5</sub>)<sub>3</sub>Phen, (Ln = Eu(III), Tb(III)) определены с помощью поляризационного оптического микроскопа Olympus BX51, оснащенного высокоточной нагревательной системой Lincam.

Спектры люминесценции пленок комплексов Ln(CPDK<sub>3.5</sub>)<sub>3</sub>Phen, где (Ln=Eu(III), Tb(III)) получены на спектрофлуориметре Cary Eclipse Varian.

Спектры поглощения пленок комплексов Ln(CPDK<sub>3.5</sub>)<sub>3</sub>Phen, где (Ln=Eu(III), Tb(III)) регистрировали при комнатной температуре на спектрофотометре Lambda 35 (Perkin-Elmer).

ИК-спектры регистрировались на Фурье-спектрометре ALPHA-T S/N 102706 (Bruker) в диапазоне 400-4000 см<sup>-1</sup> с разрешением 4 см<sup>-1</sup>. ИК-спектры регистрировались на приборе IFS-66v/s Bruker в пленке Майлар в диапазоне 600-0 см<sup>-1</sup> с разрешением 4 см<sup>-1</sup>. Масс-спектры были получены с использованием масс-спектрометра LC-Ion Trap Bruker Esquire.

Методика синтеза комплексов Ln(CPDK<sub>3.5</sub>)<sub>3</sub>Phen, где (Ln=Eu(III), Tb(III)): при перемешивании к горячему раствору в этаноле ( $t=78^\circ\text{C}$ ), содержащему 0,3 ммоль  $\beta$ -дикетона CPDK<sub>3.5</sub>, 0,1 ммоль phen, 0,3 ммоль КОН медленно по каплям прикапывали растворенный в этаноле 0,1 ммоль LnCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O где (Ln=Eu(III), Tb(III)). В результате реакции образуется светло-желтый осадок, который выделяли горячей фильтрацией, промывали

EtOH, и высушивали в вакууме при остаточном давлении 20 мбар.

Лиганд 1-(4-(4-пропилциклогексил)фенил)октан-1,3-дион (CPDK<sub>3.5</sub>) был синтезирован по модифицированному литературному методу с помощью реакции конденсации Кляйзена [25].

**CPDK<sub>3.5</sub>** -  $T_{пл.} = 363$  К. Выход 10,78 г (63,0 %). МС:  $m/z=342$  [M<sup>+</sup>]. Элементный анализ (%) для C<sub>23</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>. Найдено, %: С, 79.86; Н, 10.18. Вычислено, %: С, 80.65; Н, 10.01. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, d, м. д.): 0.92 м (6H, CH<sub>3</sub>); 1.29 – 1.69 м (15H, CH<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>); 1.89 м (4H, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>); 2.42 м (3H, CH<sub>3</sub>); 2.57 м (1H, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>); 4.06 с (0,2 H, CH<sub>2</sub> кето); 6.15 с (0,8 H, CH енол); 7.28 d (2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 7.83 d (2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 16.26 с (1H, CH енол).

**Eu(CPDK<sub>3.5</sub>)<sub>3</sub>Phen** –  $T_{пл.} = 403$  К. Вычислено (%): С, 71.60; Н, 7.99; N, 2.04; O, 7.22, Eu, 11.05. Найдено (%): С 71.11; Н, 8.25; N 2.00; O, 7.38, Eu, 11.20. ESI-MS ( $m/z$ ) 1380 (M + Na)<sup>+</sup>. ИК (maylar) (см<sup>-1</sup>):  $\nu$ (Eu–O) 317 и 206 см<sup>-1</sup>;  $\nu$ (Eu–N) 416 и 463 см<sup>-1</sup>.

**Tb(CPDK<sub>3.5</sub>)<sub>3</sub>Phen** –  $T_{пл.} = 401$  К. Вычислено (%): С, 71.34; Н, 7.91; N, 2.05; O, 7.04, Tb, 11.65. Найдено (%): С 70.93; Н, 8.35; N 1.97; O, 7.25, Tb, 11.35. ESI-MS ( $m/z$ ) 1385 (M + Na)<sup>+</sup>. ИК (maylar) (см<sup>-1</sup>):  $\nu$ (Tb–O) 326 и 211 см<sup>-1</sup>;  $\nu$ (Tb–N) 412 и 446 см<sup>-1</sup>.

Композитные пленки получены путем напыления при вращении методом spin-coating с различным содержанием люминофора. В качестве подложки для плёнок композитов использовались кварцевые стёкла размером 20×20 мм, прозрачные в УФ и видимой области спектра.

## Результаты и обсуждение

В работе в качестве антенны были использованы лиганды: оригинальный β-дикетон и 1,10-фенантролин, триплетные уровни которых обеспечивали эффективный перенос энергии на излучающие уровни ионов Eu<sup>3+</sup> и Tb<sup>3+</sup>. На основе лигандов синтезированы комплексы трис(β-дикетонатов) лантаноидов(III) с 1,10-фенантролином, имеющие анизометричную геометрию структуры молекулы (рис. 1) [26-28]. Состав и строение комплексов подтверждены данными элементного анализа, масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии. Синтезированные соединения благодаря особенностям строения (анизотропная форма, длинные углеводородные заместители на концах молекул) представляют собой аморфные порошки, обладающие хорошей растворимостью в органических неполярных и слабополярных растворителях.

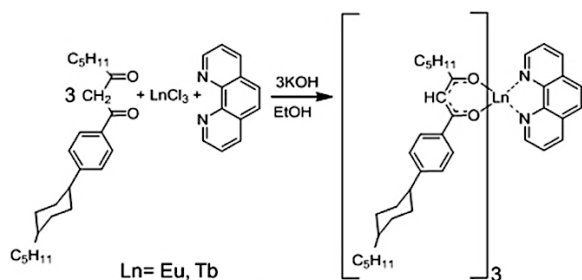


Рис. 1 – Схема синтеза анизометричных комплексов Ln(III)

Fig. 1 – Scheme for the synthesis of anisometric Ln(III) complexes

На основе синтезированных комплексов Eu(III) и Tb(III) и PLA методом spin-coating были получены композиционные плёнки с различным процентным содержанием комплексов Eu(III) и Tb(III) (0 %, 2,5%, 5%, 7,5%, 10%, 12,5%, 15%, 17,5% и 20% масс.). Толщина плёнок составила около 300 нм (погрешность 10%).

Плёнки были практически прозрачными в видимой и ИК-области (пропускание более 90%) и обладали поглощением в ультрафиолетовой области, как показано на примере композитной пленки, содержащей комплекс Eu(III) [29] (рис. 2).

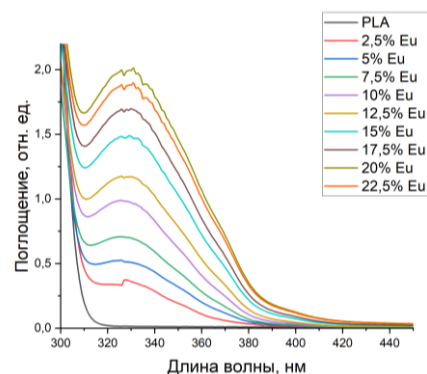


Рис. 2 – Спектры поглощения плёнок композитов на основе PLA и комплекса Eu(III)

Fig. 2 – Absorption spectra of films made from PLA-based composites and Eu(III) complexes

В спектрах поглощения пленок композитов присутствует пик на длине волны 330 нм, соответствующий поглощению дикетона CPDK<sub>3.5</sub>. Пики поглощения комплексов в области 200-300 нм не идентифицировались по причине довольно высоких коэффициентов экстинкции самого полимера PLA. Концентрационные зависимости поглощения хорошо описываются законом Бугера-Ламберта-Бера.

Спектры возбуждения плёнок (рис. 3) имеют схожие максимумы со спектрами поглощения (рис. 2). В матрице PLA энергия, поглощённая комплексами, расходуется в большей степени на излучательные процессы. При этом максимуму возбуждения комплекса Eu(III) соответствует длина волны 340 нм, в то время как для Tb(III) – 300 нм, что связано с разницей их электронных уровней. При облучении УФ светом композитные пленки PLA, допированные комплексом Ln(III) (где Ln=Eu(III), Tb(III)) демонстрируют люминесценцию, характерную соответствующим ионам Ln(III).

При сравнении спектров излучения пленок с различным содержанием комплексов Eu(III) и Tb(III) было обнаружено, что при увеличении концентрации люминофора, интенсивность возрастает нелинейно и выходит на плато при содержании 20% масс. для соединения Eu(III) и 12,5% масс для соединения Tb(III). (рис. 4). Это связано с процессами концентрационного тушения люминесценции. В свою очередь, концентрационное тушение известных пленок обычно наблюдается уже при содержании комплекса 3-10% [30,31]. Наличие в

структуре комплекса длинных торцевых углеводородных заместителей, затрудняющих кристаллизацию, даёт возможность более широко варьировать содержание люминофора в полимере и добиться максимальной эффективности излучения при больших концентрациях.

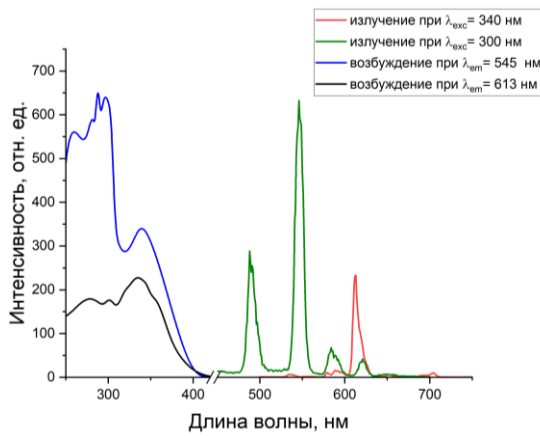


Рис. 3 – Спектры возбуждения и люминесценции плёнок на основе PLA, допированных 5% масс. комплексов Eu(III) (а) и Tb(III)

Fig. 3 – Excitation and luminescence spectra of PLA-based films doped with 5 wt% Eu(III) (a) and Tb(III) complexes

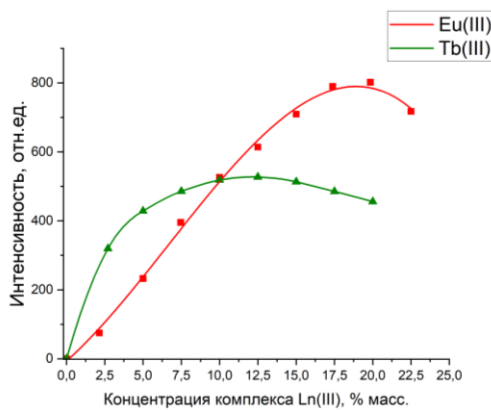


Рис. 4 – Концентрационная зависимость люминесценции композитных плёнок PLA, допированных комплексом Eu(III) и Tb(III)

Fig. 4 – Concentration dependence of the luminescence of PLA composite films doped with Eu(III) and Tb(III) complexes

Исходя из полученных спектров люминесценции по формулам (1,2,3), были рассчитана квантовая эффективность люминесценции пленок PLA и комплекса Eu(III) при возбуждении на длинах волн 340 нм (табл. 1 и рис. 5) соответствующих максимумам возбуждения иона  $\text{Eu}^{3+}$ :

$$\Phi_{\text{Ln}}^{\text{Ln}} = \frac{\tau_{\text{obs}}}{\tau_{\text{Rad}}}; \quad (1)$$

$$\frac{1}{\tau_{\text{Rad}}} = A_{\text{MD},0} \cdot n^3 \cdot \left( \frac{I_{\text{tot}}}{I_{\text{MD}}} \right); \quad (2)$$

$$A_{\text{MD},0} = 14,65\text{s}^{-1}. \quad (3)$$

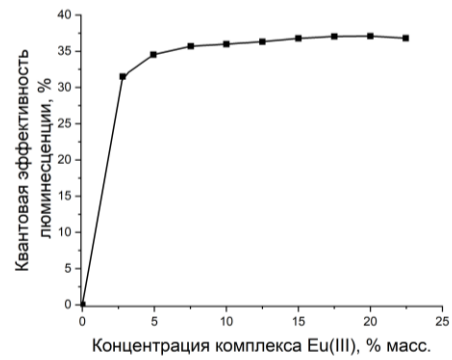


Рис. 5 – Концентрационная зависимость квантовой эффективности люминесценции  $\Phi_{\text{Ln}}$  композитных плёнок PLA, допированных комплексом Eu(III)

Fig. 5 – Concentration dependence of the luminescence quantum efficiency  $\Phi_{\text{Ln}}$  of PLA composite films doped with an Eu(III) complex

Таблица 1 – Квантовая эффективность люминесценции комплекса европия,  $\Phi_{\text{Ln}}$  образцов на длине волны возбуждения 340 нм и аналогов

Table 1 – Quantum efficiency of luminescence for the europium complex,  $\Phi_{\text{Ln}}$ , in the samples at an excitation wavelength of 340 nm and for the analogues

Образец	$\tau_{\text{obs}}/\mu\text{с}$	$1/\tau_{\text{Rad}}, \mu\text{с}$	$\Phi_{\text{Ln}}, \%$
Eu(CPDK <sub>3-5</sub> ) <sub>3</sub> Phen	337	462	15,6
Eu 2,5%	502	652	32,8
Eu 5%	525	662	34,7
Eu 7,5%	535	669	35,8
Eu 10%	545	660	36,0
Eu 12,5%	554	656	36,3
Eu 15%	562	654	36,8
Eu 17,5%	568	652	37,0
<b>Eu 20%</b>	573	647	37,1
Eu 22,5%	570	642	36,9
Eu(tta) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	260	-	29
ПММА:1%Eu(tta) <sub>3</sub>	310	-	45
ПММА:5%Eu(tta) <sub>3</sub>	320	-	47
ПММА:10%Eu(tta) <sub>3</sub>	330	-	49
ПММА:15%Eu(tta) <sub>3</sub>	320	-	48

Было обнаружено почти двукратное увеличение квантовой эффективности люминесценции комплекса Eu(III) в пленке, содержащей 20% комплекса Eu(III) по сравнению с раствором индивидуального люминофора. Это связано с уменьшением безызлучательной релаксации в полимерной матрице, вызванной колебательными модами молекул растворителя, и увеличением доли излучательных процессов, вследствие равномерного распределения комплекса Eu(III) в пленке. В сравнении с аналогичными комплексами было выявлено, что концентрационное тушение у исследованных соединений наблюдается при больших концентрациях, что позволяет широко варьировать люминесцентные свойства и делает подобные пленки перспективными для использования в качестве многофункциональных материалов для оптики и оптоэлектроники.

## Заключение

В настоящей работе были получены анизометричные комплексы Eu(CPDK<sub>3-5</sub>)<sub>3</sub>phen и Tb(CPDK<sub>3-5</sub>)<sub>3</sub>phen. Изучены оптические и люминесцентные свойства композитных плёнок на основе полилактида с различным содержанием комплексов Ln(III) (Ln=Eu(III), Tb(III)). В спектрах излучения пленок при увеличении концентрации люминофора, интенсивность люминесценции возрастает и достигает максимума для комплекса Tb(III) при 12,5% масс., а соединение Eu(III) выходит на плато при 20 % масс. При этом, для большинства известных из литературы аналогичных систем эффективное содержание люминофора обычно не превышает 5-10%. Таким образом, показано, что особенности строения анизометричных соединений позволяют получать на их основе композитные материалы со значительно меньшим влиянием процессов самогашения люминесценции, чем у известных аналогов. Обнаружено двукратное увеличение квантовой эффективности люминесценции комплекса Eu(III) в пленке композита. Это открывает более широкие возможности для применения координационных соединений Ln(III) в качестве многофункциональных пленочных материалов для оптики и оптоэлектроники.

Исследование выполнено при в рамках Государственного задания № 075-00021-26-00 от 12.01.2026 (FZSG-2026-0003).

## Литература

1. N. Sabbatini, M. Guardingli, J.M. Lehn, *Coord. Chem. Rev.* **123**, 201–228 (1993). DOI: 10.1016/0010-8545(93)85056-A.
2. E. DeOliveira, C.R. Neri, O.A. Serra, A.G.S. Prado, *Chem. Mater.*, **19**, 5437–5442 (2007). DOI: 10.1021/cm701997y.
3. J.-C.G. Bünzli, *Chem. Rev.*, **110**, 5, 2729–2755 (2010). DOI: 10.1021/cr900362e.
4. A. de Bettencourt-Dias, *Dalton Trans.*, **22**, 2229–2241 (2007). DOI: 10.1039/B702341C.
5. S. Comby, J.-C.G. Bünzli, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, **37**, 217–470 (2007);
6. A. de Bettencourt-Dias, *Dalton Trans.*, **22**, 2229–2241 (2007). DOI: 10.1039/B702341C.
7. N. Sabbatini, M. Guardogli, J.-M. Lehn, *Coord. Chem. Rev.*, **125**, 195–208 (1994). DOI: 10.1020/0010-8545(94)85067-A.
8. S.V. Eliseeva, J.-C.G. Bünzli, *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 1, 189–227 (2010). DOI: 10.1039/B905604C.
9. Y. Tang, K.-Z. Tang, J. Zhang, C.-Y. Su, W.-S. Liu, M.-Y. Tan, *Inorg. Chem. Commun.*, **8**, 1018–1021 (2005). DOI: 10.1016/j.inoche.2005.07.024.
10. J.H. Forsberg, *Handbook of Inorganic Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin, (1981).
11. H. Bauer, J. Blanc, D.L. Ross, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 5125–5131 (1964). DOI: 10.1021/ja01077a016.
12. J.B. Yu, L. Zhou, H.J. Zhang, Y.X. Zheng, H.R. Li, R.P. Deng, Z.P. Peng, Z.F. Li, *Inorg. Chem.* **44**, 1611–1618 (2005). DOI: 10.1021/ic0485561.
13. K. Binnemans, *Chem. Rev.* **109**, 4283–4374 (2009). DOI: 10.1021/cr8003983.
14. J. Hayashi, *Coordination Chemistry Reviews*, **467**, 214607 (2022). DOI: 10.1016/j.ccr.2022.214607.
15. X. Wang, O. S. Wolbeis and R. J. Meier, *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 7834–7869 (2013). DOI: 10.1039/C3CS60102A.

16. C. D. S. Brites, A. Milla'n and L. D. Carlos, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth*, Elsevier, Amsterdam, **281**, 339–427 (2016).
17. C. D. S. Brites, S. Balabhadra and L. D. Carlos, *Adv. Opt. Mater.*, 1801239 (2018). DOI: 10.1002/adom.201801239.
18. M. Moßhammer, K. E. Brodersen, M. Kühl and K. Koren, *Microchim. Acta*, **186**, 126 (2019). DOI: 10.1007/s00604-018-3202-y.
19. E. Hemmer, P. Acosta-Mora, J. Me'ndez-Ramos and S. Fischer, *J. Mater. Chem. B*, **5**, 4365–4392 (2017). DOI: 10.1039/C7TB00403F.
20. A.A. Knyazev, A.S. Krupin, K.A. Romanova, Y.G. Gal'yametdinov, *Journal of Coordination Chemistry*, **69**, 9, 1473–1483 (2016). DOI: 10.1080/00958972.2016.1185781.
21. Yu.G. Galyametdinov, A.S. Krupin, A.A. Knyazev, *Inorganics* **10**, 7, 94 (2022). DOI: 10.3390/inorganics10070094.
22. T. Qin, B. Liu, K. Zhu, Z. Luo, Y. Huang, C. Pan and L. Wang, *TrAC, Trends Anal. Chem.*, **102**, 259–271 (2018). DOI: 10.1016/j.trac.2018.03.003.
23. Y. Hasegawa and Y. Kitagawa, *J. Mater. Chem. C*, **7**, 7494–7511 (2019). DOI: 10.1039/C9TC00607A.
24. M. D. Dramic'anin, *Methods Appl. Fluoresc.*, **4**, 042001 (2016). DOI: 10.1016/j.jlumin.2023.119975.
25. K. Ohta, H. Muroki, K.-I. Hatada, *Mol Cryst Liq Cryst.*, **130**, 249–263 (1985). DOI: 10.1080/00268948508079515.
26. A. A. Knyazev, M.E. Karyakin, A.S. Krupin, Y.G. Gal'yametdinov, *Dyes and Pigments*, **201**, 110233 (2022). DOI: 10.1016/j.dyepig.2022.110233.
27. Ю. Г. Галяметдинов, О.А. Туранова, В. Вен Ван, А.А. Князев, В. Хаазе, *Доклады Академии наук*, **384**, 2, 206–209 (2002).
28. А.С. Крупин, Е.Ю. Молостова, А.А. Князев, Ю.Г. Галяметдинов, *Вестник Казанского технологического университета*, **15**, 13, 28–30 (2012).
29. А.П. Ковшик, Е.С. Крайнюков, С.А. Ковшик, А.А. Князев, Ю.Г. Галяметдинов, Е.И. Рюмцев, *Оптика и спектроскопия*, **116**, 1, 61 (2014).
30. R. Puthiyotttil, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, **53**, 11, 1111–1118 (2014). DOI: 10.1080/03602559.2014.886112
31. H. Liu, *Journal of luminescence*, **106**, 1, 47–55 (2004). DOI: 10.1016/S0022-2313(03)00133-9.

## References

1. N. Sabbatini, M. Guardingli, J.M. Lehn, *Coord. Chem. Rev.* **123**, 201–228 (1993). DOI: 10.1016/0010-8545(93)85056-A.
2. E. DeOliveira, C.R. Neri, O.A. Serra, A.G.S. Prado, *Chem. Mater.*, **19**, 5437–5442 (2007). DOI: 10.1021/cm701997y.
3. J.-C.G. Bünzli, *Chem. Rev.*, **110**, 5, 2729–2755 (2010). DOI: 10.1021/cr900362e.
4. A. de Bettencourt-Dias, *Dalton Trans.*, **22**, 2229–2241 (2007). DOI: 10.1039/B702341C.
5. S. Comby, J.-C.G. Bünzli, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, **37**, 217–470 (2007);
6. A. de Bettencourt-Dias, *Dalton Trans.*, **22**, 2229–2241 (2007). DOI: 10.1039/B702341C.
7. N. Sabbatini, M. Guardogli, J.-M. Lehn, *Coord. Chem. Rev.*, **125**, 195–208 (1994). DOI: 10.1020/0010-8545(94)85067-A.
8. S.V. Eliseeva, J.-C.G. Bünzli, *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 1, 189–227 (2010). DOI: 10.1039/B905604C.
9. Y. Tang, K.-Z. Tang, J. Zhang, C.-Y. Su, W.-S. Liu, M.-Y. Tan, *Inorg. Chem. Commun.*, **8**, 1018–1021 (2005). DOI: 10.1016/j.inoche.2005.07.024.
10. J.H. Forsberg, *Handbook of Inorganic Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin, (1981).

11. H. Bauer, J. Blanc, D.L. Ross, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 5125–5131 (1964). DOI: 10.1021/ja01077a016.
12. J.B. Yu, L. Zhou, H.J. Zhang, Y.X. Zheng, H.R. Li, R.P. Deng, Z.P. Peng, Z.F. Li, *Inorg. Chem.* **44**, 1611–1618 (2005). DOI: 10.1021/ic0485561.
13. K. Binnemans, *Chem. Rev.* **109**, 4283–4374 (2009). DOI: 10.1021/cr8003983.
14. J. Hayashi, *Coordination Chemistry Reviews*, **467**, 214607 (2022). DOI: 10.1016/j.ccr.2022.214607.
15. X. Wang, O. S. Wolbeis and R. J. Meier, *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 7834–7869 (2013). DOI: 10.1039/C3CS60102A.
16. C. D. S. Brites, A. Milla'n and L. D. Carlos, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth*, Elsevier, Amsterdam, **281**, 339–427 (2016).
17. C. D. S. Brites, S. Balabhadra and L. D. Carlos, *Adv. Opt. Mater.*, 1801239 (2018). DOI: 10.1002/adom.201801239.
18. M. Moßhammer, K. E. Brodersen, M. Ku'hl and K. Koren, *Microchim. Acta*, **186**, 126 (2019). DOI: 10.1007/s00604-018-3202-y.
19. E. Hemmer, P. Acosta-Mora, J. Me'ndez-Ramos and S. Fischer, *J. Mater. Chem. B*, **5**, 4365–4392 (2017). DOI: 10.1039/C7TB00403F.
20. A.A. Knyazev, A.S. Krupin, K.A. Romanova, Y.G. Galyametdinov, *Journal of Coordination Chemistry*, **69**, 9, 1473–1483 (2016). DOI: 10.1080/00958972.2016.1185781.
21. Yu.G. Galyametdinov, A.S. Krupin, A.A. Knyazev, *Inorganics*, **10**, 7, 94 (2022). DOI: 10.3390/inorganics10070094.
22. T. Qin, B. Liu, K. Zhu, Z. Luo, Y. Huang, C. Pan and L. Wang, *TrAC, Trends Anal. Chem.*, **102**, 259–271 (2018). DOI: 10.1016/j.trac.2018.03.003.
23. Y. Hasegawa and Y. Kitagawa, *J. Mater. Chem. C*, **7**, 7494–7511 (2019). DOI: 10.1039/C9TC00607A.
24. M. D. Dramic'anin, *Methods Appl. Fluoresc.*, **4**, 042001 (2016). DOI: 10.1016/j.jlumin.2023.119975.
25. K. Ohta, H. Muroki, K-I. Hatada, *Mol Cryst Liq Cryst.*, **130**, 249–263 (1985). DOI: 10.1080/00268948508079515.
26. A. A. Knyazev, M.E. Karyakin, A.S. Krupin, Y.G. Galyametdinov, *Dyes and Pigments*, **201**, 110233 (2022). DOI: 10.1016/j.dyepig.2022.110233.
27. 1. Yu. G. Galyametdinov, O. A. Turanova, V. Ven Van, A. A. Knyazev, V. Haaze, *Proceedings of the Academy of Sciences*, **384**, 2, 206–209 (2002).
28. 2. A.S. Krupin, E.Yu. Molostova, A.A. Knyazev, Yu.G. Galyametdinov, *Herald of Kazan Technological University*, **15**, 13, 28–30 (2012).
29. 3. A.P. Kovshik, E.S. Krainyukov, S.A. Kovshik, A.A. Knyazev, Yu.G. Galyametdinov, E.I. Ryumtsev, *Optics and Spectroscopy*, **116**, 1, 61 (2014).
30. R. Puthiyottil, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, **53**, 11, 1111–1118 (2014). DOI: 10.1080/03602559.2014.886112
31. H. Liu, *Journal of luminescence*, **106**, 1, 47–55 (2004). DOI: 10.1016/S0022-2313(03)00133-9.

---

© **Р. М. Зиятдинова** – доцент каф. Физической и коллоидной химии (ФКХ), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, ruzannochka95@mail.ru, **А. А. Князев** – д-р хим. наук, зав. каф. Технологии косметических средств, КНИТУ, knjazev2001@mail.ru, **Ю. Г. Галяметдинов** – д-р хим. наук, профессор, каф. ФКХ, КНИТУ, yugal2002@mail.ru.

© **R. M. Ziyatdinova** – Associate Professor of the Department of Physical and Colloid Chemistry (PCC), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, ruzannochka95@mail.ru, **A. A. Knyazev** – Head of the Department of Cosmetics Technology, KNRTU, knjazev2001@mail.ru, **Yu. G. Galyametdinov** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor, the PCC department, KNRTU, yugal2002@mail.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 10.03.26.

Дата принятия рукописи в печать – 10.04.26.