

УДК 54.057, 544.25, 535.37

А. А. Князев¹, А. С. Крупин¹, В. Хаазе², Ю. Г. Галяметдинов^{1,3}

ПОЛЯРИЗОВАННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ЛАНТАНОИДСОДЕРЖАЩИХ НЕМАТИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет,
ул. К. Маркса, 68, 420015 Казань, Россия. E-mail: krupin_91@mail.ru

²Институт физической химии, Дармштадтский технологический университет,
пл. Кэралайн, д. 5, 64289 Дармштадт, Германия

³Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского,
ул. Сибирский тракт, д. 10/7, 420029 Казань, Россия

Основным практическим свойством жидких кристаллов (ЖК) является возможность получения упорядоченных сред с одноосным расположением молекул. Благодаря этому они находят широкое применение в различных приборах молекулярной электроники. Введение в молекулу жидкого кристалла иона лантаноида позволяет объединить ориентационное поведение жидкокристаллических мезофаз с высокой магнитной анизотропией и люминесцентными свойствами и подойти к созданию мультифункциональных материалов с необычными магнитными и оптическими свойствами. Целью настоящей работы являлось исследование возможности получения высокоэффективных люминесцентных сред на основе лантаноидомезогенов и коммерчески доступных органических жидких кристаллов. На основе ЖК-комплекса $\text{Eu}(\text{III})$ и смеси алкилоксицианобифенилов (5ОЦБ, 8ОЦБ) получены композиции, обладающие широким интервалом существования нематической мезофазы, в том числе и при комнатной температуре. Комплекс европия(III) вводили в эвтектическую смесь 5ОЦБ/8ОЦБ в количестве 1 мас. %. Были изучены жидкокристаллические, ориентационные и люминесцентные свойства полученных смесей. Было обнаружено, что при содержании даже 1 мас. % комплекса европия (III), смесь демонстрирует интенсивную красную люминесценцию. С помощью ориентирующих ячеек были созданы образцы с неориентированной, гомеотропной и планарной надмолекулярной организацией. Исследовано влияние ориентации на люминесцентные свойства. Установлено, что при планарной ориентации образцов интенсивность люминесценции увеличивалась в 1,6 раза по сравнению с неориентированными, в то время как при гомеотропной ориентации образцов интенсивность люминесценции снижалась в 1,2 раза. При изучении поляризованной люминесценции лантаноидсодержащих нематических ЖК относительно плоскополяризованного возбуждающего луча было установлено, что интенсивность люминесценции неориентированного и гомеотропно ориентированного образцов при изменении расположения поляризаторов относительно подложек на 90° практически не отличается. Для планарно-ориентированного образца наблюдается изменение в 1,2 раза интенсивности люминесценции при изменении направления ориентации относительно плоскости поляризации возбуждающего луча. Таким образом, была показана возможность получения ориентированных лантаноидсодержащих ЖК-сред с регулируемой интенсивностью люминесценции.

Ключевые слова: жидкие кристаллы, комплекс европия (III), нематики, поляризованная люминесценция.

DOI: 10.18083/LCAppl.2019.2.31

A. A. Knyazev¹, A. S. Krupin¹, W. Haase², Yu. G. Galyametdinov^{1,3}

POLARIZED LUMINESCENCE OF ALIGNED LANTHANIDE CONTAINING NEMATIC MIXTURES

¹Kazan National Research Technological University,
68 Karl Marx St., Kazan, 420015, Russia. E-mail: krupin_91@mail.ru

²Institute of Physical Chemistry, Darmstadt University of Technology,
5 Karolinenplatz, Darmstadt, 64289, Germany

³Kazan E. K. Zavoisky Physical Technical Institute,
10/7 Sibirsky Tract, Kazan, 420029, Russia

The main practical property of liquid crystals (LC) is the possibility of obtaining ordered media with a uniaxial arrangement of molecules. The introduction of lanthanide ion into liquid crystal molecule makes it possible to combine the orientational behavior of liquid crystalline mesophases with high magnetic anisotropy and luminescent properties as well as to approach the creation of multifunctional materials with unusual magnetic and optical properties. The purpose of this work was to study the possibility of obtaining high-performance fluorescent media based on lanthanidomesogens and commercial organic liquid crystals. On the basis of the liquid crystalline Eu (III) complex and the mixture of alkyloxycyanobiphenyls (5OCB, 8OCB), the compositions with wide range of nematic mesophase, including room temperature, were obtained. The europium (III) complex was introduced into the eutectic mixture of 5OCB/8OCB in amount of 1 %. The liquid crystalline, orientational, and luminescent properties of the obtained mixtures were studied. It was found that the mixture containing even 1 wt. % of europium (III) complex already exhibits intense red luminescence. Samples with the unaligned, homeotropic and planar supramolecular organization were prepared with the help of orienting liquid crystalline cells. The influence of orientation on luminescent properties was investigated. It was established that the planar alignment of the samples causes the luminescence intensity increase 1.6 times as compared with the unaligned ones. The homeotropic alignment leads to the luminescence intensity decrease by 1.2 times. Studying the polarized luminescence of lanthanide-containing nematic LCs with respect to plane-polarized excitation beam showed that the luminescence intensity of unaligned samples and the samples with homeotropic alignment does not differ when the polarizers are shifted relatively substrates by 90°. For the sample with planar alignment, a 1.2-fold change in the luminescence intensity was observed when the alignment direction changes relatively to the polarization plane of the exciting beam. Thus, it was shown that it is possible to obtain aligned lanthanide-containing LC media with controlled luminescence intensity.

Key words: liquid crystals, europium complex, nematics, polarized luminescence.

Введение

Основным практическим свойством жидких кристаллов (ЖК) является возможность получения упорядоченных сред с одноосным расположением молекул. Благодаря этому они находят широкое применение в различных приборах молекулярной электроники [1–3]. Ориентация жидких кристаллов может быть осуществлена с помощью электрических и магнитных полей, путем использования полимерных ориентантов или сдвиговой деформации. Одним из наиболее простых и надежных способов ориентации слоя жидкого кристалла на подложке является использование полимерных ориентантов [4, 5]. Введение в молекулу жидкого кристалла иона лантаноида позволяет объединить ориентационное поведение жидкокристаллических мезофаз с высокой магнитной анизотропией и люминесцентными свойствами и подойти к созданию мультифункциональных материалов с необычными магнитными и оптическими свойствами [6–8]. Особенностью соединений лантаноидов являются недостижимые для других люминофоров узкие линии испускания (до 10 нм), обусловленные (до 10 нм) $f-f$ -переходами в $4f$ -слое, экранированном от воздействия внешних полей замкнутыми электронными $5s$ - и $5d$ -оболочками. Поэтому, в отличие от органических материалов и полупроводников, в спектрах люминесценции соединений лантаноидов положение пиков определяется центральным атомом металла и практически не зависит от его координационного окружения [9, 10]. Флуоресценция неорганических люминофоров достигается прямым возбуждением лантаноида и реализуется как «быстрая» флуоресценция, в то время как аналогичный процесс для координационного соединения осуществляется через возбуждение лиганда с последующей передачей энергии на атом металла в хелатном комплексе по механизму внутренней конверсии. Прямое возбуждение представляется малоэффективным из-за низких коэффициентов экстинкции ϵ катионов лантаноидов (1–10 л/моль·см). Значения же коэффициента экстинкции ϵ для органических лигандов могут составлять 10^3 – 10^4 л/моль·см [11]. Поглощенная лигандом энергия передается на орбиталь катиона металла, который затем отдает ее в виде кванта света с большей длиной волны – эффект антенны. Строение лигандов может существенно оказывать влияние на интенсивность люминесценции координационных соединений лантаноидов. Вследствие

этого наибольшая трудность при создании люминесцентных материалов оптоэлектроники связана с необходимостью обеспечить эффективный перенос энергии от лигандов на излучающий ион металла [12, 13]. Сочетание в одной молекуле редкоземельного иона и органических лигандов открывает широкие возможности целенаправленного изменения состава и строения комплексных соединений, а следовательно, их оптических свойств. Поэтому материалы на основе координационных соединений лантаноидов являются перспективными для применения в качестве компонентов лазеров, тонких люминесцирующих пленок, оптических усилителей, сенсоров, излучающих слоев электролюминесцентных устройств [14–18]. В связи с вышесказанным использование жидкокристаллических координационных соединений лантаноидов в качестве компонентов ЖК-смесей открывает перспективы создания материалов с новыми функциональными возможностями.

Эксперимент

Трис[1-(4-(4-пропилицклогексил)фенил)октан-1,3-дионо]-[5,5'-дигептадецил-2,2'-бипиридин]европия был получен по стандартной методике, описанной ранее [19–22].

Приготовление нематических ЖК-смесей осуществлялось путем смешения необходимых количеств компонентов в *толуоле* с последующим испарением растворителя под вакуумом. В качестве органических ЖК использовались стандартные коммерческие нематики: *4-циано-4'-пентилоксибифенил (5ОЦБ)* и *4-циано-4'-октилоксибифенил (8ОЦБ)*. Жидкокристаллические свойства полученных образцов, а именно тип и температурный диапазон существования ЖК-фазы, исследовали на поляризационном оптическом микроскопе *Olympus BX51* с высокоточной нагревательной системой *Linkam*. Ультрафиолетовые и видимые оптические спектры поглощения комплексов лантаноидов были получены на сканирующем двулучевом спектрофотометре *Perkin Elmer Instrumental LAMBDA 35*. Спектры люминесценции были сняты на спектрофлуориметре *Cary Eclipse Varian* в растворе и ячейках толщиной 10 мкм. Поляризованную люминесценцию исследовали с использованием комплекса поляризаторов (*Manual Polarizer Accessory 00-100761-00, Varian*), помещенного между исследуемым образцом и эмиссионным монохроматором.

Для создания планарной ориентирующей подложки использовался планарный полимерный ориентант – нейлон марки N6 фирмы «Aldrich», нанесенный на стекло с последующим натиранием бархатной тканью. Гомеотропная ориентирующая подложка была получена нанесением 1 % раствора лака КО-916 (раствор полиметилфенилсилоксановой смолы, модифицированной полиэфиром). Ориентирующие ячейки были получены путем склеивания двух подложек между собой. Для контроля толщины между подложками была использована тефлоновая пленка толщиной 10 мкм.

Результаты и их обсуждение

Целью настоящей работы являлось исследование возможности получения высокоэффективных люминесцентных сред на основе лантанидо-мезогенов и коммерчески доступных органических жидких кристаллов. Для этой цели был выбран *трис(β-дикетонат) европия (III) с 5,5'-дигептадецил-2,2'-бипиридином* (рис. 1), описанный ранее [23].

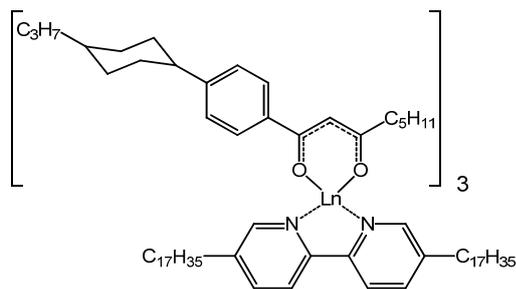


Рис. 1. Структура ЖК-комплекса европия (III)

Fig. 1. Structure of the liquid crystalline Eu (III) complex

Спектры поглощения исходных лигандов и комплекса с концентрацией 1×10^{-5} моль/л в гексане представлены на рис. 2.

В спектре поглощения комплекса наблюдается несколько максимумов, которые качественно идентичны наблюдаемым для свободных лигандов. Это указывает на то, что одиночные возбужденные состояния лигандов существенно не влияют на комплексообразование ионов Ln(III). Однако имеется незначительное смещение максимумов, которое объясняется возмущением, вызванным координацией металла. Полоса с максимумом,

расположенным на длине волны 310–350 нм, связана с π - π^* -переходом β -дикетона, тогда как две полосы с максимумами на длинах волн 225–300 нм соответствуют поглощению 5,5'-дигептадецил-2,2'-бипиридина.

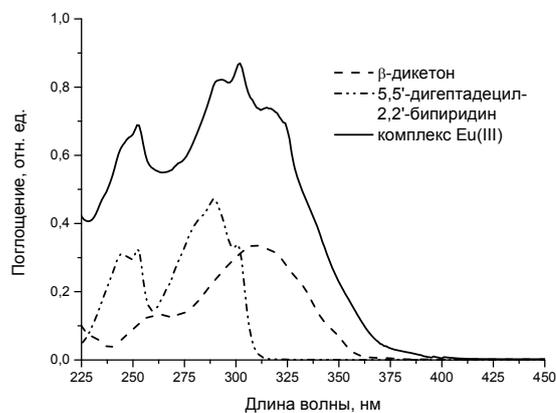


Рис. 2. Спектры поглощения исходных лигандов и комплекса Eu(III) с концентрацией 1×10^{-5} моль/л в гексане

Fig. 2. Absorption spectra of ligands and Eu (III) complex in hexane, with concentration of 1×10^{-5} mol/l

Одним из немаловажных факторов, определяющих эффективность переноса энергии на ион лантаноидов (III), является положение триплетных и синглетных уровней энергии. Теоретические и экспериментальные исследования показали, что для эффективной передачи энергии с лиганда на металл испускающий уровень металла должен находиться несколько ниже триплетного уровня 3T_1 лиганда, оптимальная разница между которыми составляет около 2000 – 5000 cm^{-1} [24].

Для определения триплетных уровней лигандов первоначально были исследованы спектры фосфоресценции порошка комплекса гадолиния (III) с аналогичными лигандами при температуре жидкого азота [25]. Анализ спектров люминесценции показал, что триплетный уровень β -дикетона находится на ≈ 19700 cm^{-1} , а 5,5'-дигептадецил-2,2'-бипиридина – на ≈ 20750 cm^{-1} . На основании данных о положении триплетных уровней лигандов и излучающих переходов ионов Eu^{3+} была построена диаграмма уровней энергии, схематически отображающая процессы переноса энергии в исследуемом комплексе. Она изображена на рис. 3.

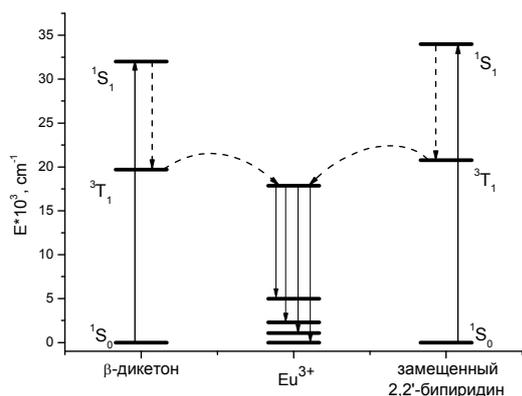


Рис. 3. Диаграмма уровней энергии ЖК-комплекса европия (III)

Fig. 3. Diagram of energy levels of the Eu (III) complex

Диаграммы энергетических уровней указывают на то, что триплетные уровни энергии β -дикетона и *5,5'-дигептадецил-2,2'-бипиридина* несколько выше, чем резонансный уровень иона Eu^{3+} ($\Delta E \approx 2000\text{--}2500 \text{ см}^{-1}$), следовательно, это должно способствовать переносу энергии с лигандов на ион лантаноида («эффект антенны») [26].

Люминесцентные свойства координационного соединения европия (III) были исследованы в растворе с концентрацией 1×10^{-3} моль/л в толуоле (рис. 4).

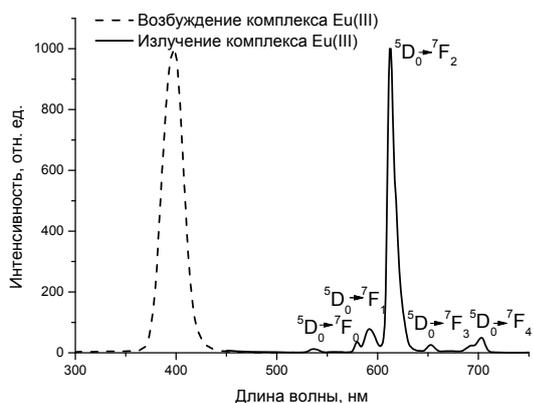


Рис. 4. Спектры люминесценции комплекса Eu(III) с концентрацией 1×10^{-3} моль/л в толуоле

Fig. 4. Luminescence spectra of the Eu (III) complex in toluene with concentration of 1×10^{-3} mol/l

Спектры излучения при комнатной температуре комплекса Eu(III), полученные при возбуждении на длине волны 400 нм, показывают характерные полосы переходов иона европия в диапа-

зоне 450–750 нм, что согласуется с литературными данными [27]. Хорошо разрешенные наблюдаемые пики обусловлены переходами с $^5\text{D}_0$ уровня возбужденного состояния в $^7\text{F}_J$ подуровни основного мультиплета. Максимальные интенсивности пиков при 580, 593, 613, 653 и 702 нм относятся к $J = 0, 1, 2, 3$ и 4 переходам, соответственно. Полосы на 580 и 653 нм очень слабы, так как соответствующие им переходы $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,3}$ запрещены правилами отбора вынужденных дипольных переходов. Интенсивность полосы излучения при 593 нм относительно небольшая и не зависит от окружающего координационного окружения, поскольку соответствующий переход $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ является магнитным. Переход $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ на 613 нм, напротив, является переходом с повышенной чувствительностью к окружению иона европия (III) (электрический диполь). Он также отвечает за красный цвет свечения комплекса вследствие его наибольшей интенсивности по сравнению с другими переходами. Исходя из этого соотношение интенсивности электрического дипольного перехода к магнитному дипольному переходу ($I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2)/I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)$) может быть использовано в качестве показателя эффективности переноса энергии с координационного окружения на ион Eu(III), в данном случае оно составляет более 13. Значения, превышающие 10, являются типичными для β -дикетонатных комплексов Eu(III) [28]. В спектрах излучения комплекса не наблюдается фосфоресценции лигандов, что говорит о полном переносе энергии на ион Eu(III). Наблюдаемое время жизни люминесценции комплекса определялось из измерения кривой затухания люминесценции и составляло 0,331 мс при комнатной температуре, подобные значения характерны для комплексов европия (III) [29]. Кривая затухания хорошо описывается одноэкспоненциальной кривой (коэффициент детерминации $R^2 = 0,999$), что говорит только о присутствии одного типа симметрии координационного узла иона европия (III).

Оптические свойства смесей жидких кристаллов

Для получения лантаноидсодержащих ЖК были использованы смеси *оксицианобифенилов* – 5ОЦБ и 8ОЦБ с точкой эвтектики ниже комнатной температуры. Диаграмма состояния бинарной смеси (5ОЦБ, 8ОЦБ) представлена на рис. 5. Эвтектический состав имел соотношения компонентов 5ОЦБ : 8ОЦБ (0,50:0,50) и $t = -7,5 \text{ }^\circ\text{C}$.

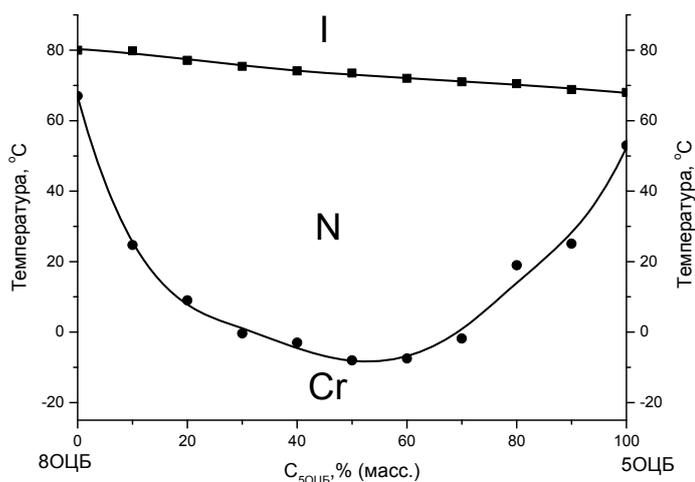


Рис. 5. Фазовая диаграмма двухкомпонентной смеси 5ОЦБ и 8ОЦБ

Fig. 5. Phase diagram of the two-component mixture of 5OCB and 8OCB

ЖК-комплекс европия (III) вводили в эвтектическую смесь 5ОЦБ/8ОЦБ в количестве 1 мас. %. С помощью ориентирующих ячеек были созданы

образцы с неориентированной, гомеотропной и планарной надмолекулярной организацией (рис. 6, 7).

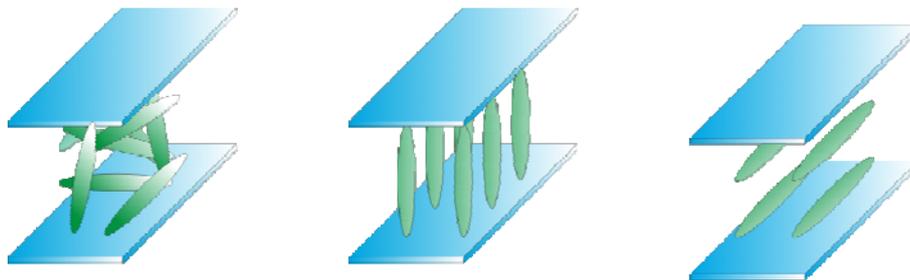


Рис. 6. Схема упаковки молекул жидкого кристалла в неориентированной, гомеотропной и планарной ячейках

Fig. 6. Packing scheme of liquid crystal molecules in unaligned, homeotropic and planar cells



Рис. 7. Фото ячеек лантаноидсодержащих ЖК-смесей между скрещенными поляризаторами:

a – неориентированная, *b* – планарно-ориентированная, *c* и *d* – гомеотропно ориентированные под разными углами

Fig. 7. Photographs of cells of the lanthanide-containing LC mixtures between crossed polarizers: *a* – unaligned, *b* – planar orientation, *c* and *d* – homeotropic orientation at different angles

Люминесцентные свойства полученных ЖК-смесей далее были изучены в ячейках, представленных на рис. 7.

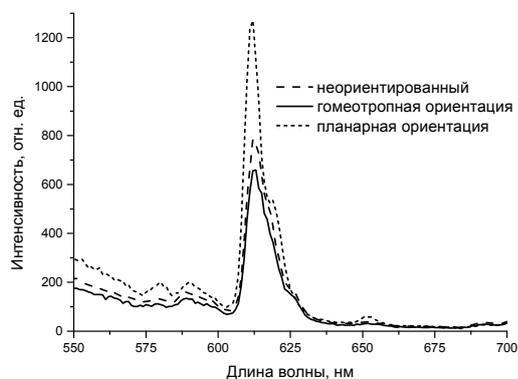


Рис. 8. Спектры излучения нематической ЖК-смеси при содержании 1 мас. % комплекса европия (III)

Fig. 8. Emission spectra of the nematic LC mixture containing 1 wt. % of the Eu (III) complex

Было обнаружено, что даже при содержании 1 мас. % комплекса европия (III) смесь демонстрирует интенсивную красную люминесценцию. Это, вероятно, обусловлено переносом энергии с оксицианобифенилов и уменьшением эффектов концентрационного тушения люминесценции в данных системах. Спектры излучения лантаноидсодержащих ЖК-смесей (рис. 8) при возбуждении на длине волны 340 нм показывают характеристические полосы переходов иона европия в диапазоне 550–750 нм.

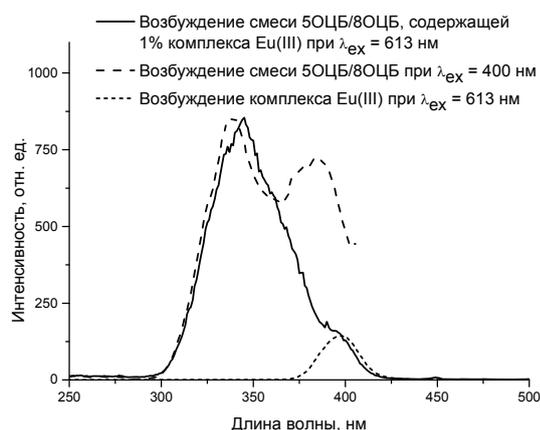


Рис. 9. Спектры возбуждения комплекса европия (III), ЖК-смеси 5ОЦБ/8ОЦБ и лантаноидсодержащей ЖК-смеси

Fig. 9. Excitation spectra of the Eu (III) complex, 5OCB / 8OCB liquid crystalline mixture and lanthanide-containing LC mixture

При сравнении спектров возбуждения лантаноидсодержащей ЖК-смеси с индивидуальным комплексом европия (III) и смеси оксицианобифенилов (рис. 9) обнаружено, что в основном перенос энергии идет не при прямом возбуждении соединения европия (III), а через межмолекулярную передачу со смеси 5ОЦБ/8ОЦБ. Это также подтверждается довольно большой площадью перекрытия спектра возбуждения комплекса европия (III) и излучения смеси 5ОЦБ/8ОЦБ (рис. 10).

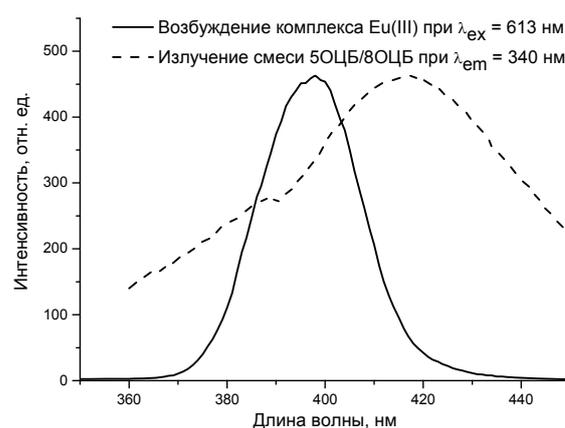


Рис. 10. Спектры излучения нематической ЖК-смеси и возбуждения комплекса европия (III)

Fig. 10. Emission spectrum of the nematic LC mixture and excitation spectrum of the Eu (III) complex

Установлено, что при планарной ориентации образцов интенсивность люминесценции увеличивалась в 1,6 раза по сравнению с неориентированными (рис. 8), в то время как при гомеотропной ориентации образцов интенсивность люминесценции снижалась в 1,2 раза. Предположительно это связано с большей поглощательной способностью молекул ЖК, находящихся в планарно-ориентированном положении (пространственное расположение лигандов наиболее оптимально и позволяет более эффективно поглощать энергию) по сравнению с гомеотропным или неориентированным состоянием.

При изучении поляризованной люминесценции лантаноидсодержащих нематических ЖК относительно плоскополяризованного возбуждающего луча было установлено, что интенсивность люминесценции неориентированного и гомеотропно ориентированного образцов при изменении расположения поляризаторов относительно подложек на 90° практически не отличается. Для планарно-ориен-

тированного образца наблюдается изменение в 1,2 раза интенсивности люминесценции при измене-

нии направления ориентации относительно плоскости поляризации возбуждающего луча (рис. 11).

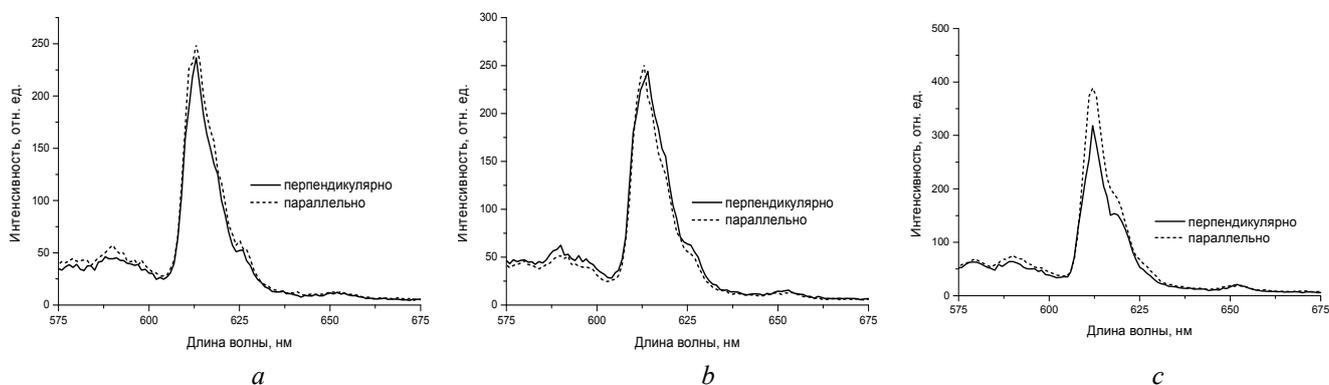


Рис. 11. Спектры поляризованной люминесценции нематической ЖК-смеси при содержании 1 мас. % комплекса европия (III): неориентированная смесь (а), гометропно ориентированная смесь (б), планарно-ориентированная смесь (с)

Fig. 11. Spectra of polarized luminescence of the nematic LC mixture containing 1 wt. % of the Eu (III) complex: unaligned mixture (a), homeotropic aligned mixture (b), planar aligned mixture (c)

Выводы

На основе комплекса европия (III) и эвтектической смеси оксицианобифенилов были получены и исследованы новые ЖК-системы, проявляющие нематический мезоморфизм в широком интервале температур. Установлено, что при планарной ориентации образцов интенсивность люминесценции увеличивалась в 1,6 раза по сравнению с неориентированными, в то время как при гомеотропной ориентации образцов интенсивность люминесценции снижалась в 1,2 раза. Для планарно-ориентированного образца наблюдается изменение в 1,2 раза интенсивности люминесценции при изменении направления ориентации относительно плоскости поляризации возбуждающего луча. Таким образом, показана возможность получения ориентированных лантаноидсодержащих ЖК-сред с регулируемой интенсивностью люминесценции.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ, проект № 18-13-00112.

Список литературы / References

- Serrano J.L. *Metallomesogens: Synthesis, Properties and Applications*. New York : Wiley-VCH, 1996, 498 p. DOI:10.1002/9783527615094.
- Demus D. *Handbook of Liquid Crystals: Fundamentals*. New York : Wiley-VCH, 1998, 914 p. DOI: 10.1002/9783527619276.
- Де Жен П. *Физика жидких кристаллов*. М. : Мир, 1977. 400 с [De Gen P. *Liquid-crystal physics*. Moscow: Mir, 1977. 400 p. (in Russ.)].
- Chatelain P. Orientation of liquid crystal. *Bulletin de la Societe Francaise de Mineralogie et de Cristallographie*, 1943, **66**, 105-130. DOI: 10.3406/bulmi.1943.452.
- Chatelain P. On the orientation of liquid crystals by rubbed surfaces: experimental study. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*. 1941, **213**, 875–876.
- Галяметдинов Ю. Г., Иванова Г. И., Овчинников И. В. Жидкокристаллические комплексы некоторых переходных металлов с β -аминовинилкетонем // *Журн. общ. химии*. 1991. Т. 61, №. 1. С. 234–237. [Galyametdinov Yu.G., Ivanova G.I., Ovchinnikov I.V. Liquid-crystalline complexes of some transition metals with β -aminovinylketone. *Russ. J. Gen. Chem.*, 1991, **61** (1), 234–237 (in Russ.)].
- Bruce D.W., Dunmur D.A., Maitlis P.M., Manterfield M.M., Orr R. High-birefringence materials using metal-containing liquid crystals. *Journal of Materials Chemistry*, 1991, **1** (2), 255–258. DOI: 10.1039/JM9910100255.
- Князев А. А., Джабаров В. И., Молостова Е. Ю., Лапаев Д. В., Лобков В. С., Галяметдинов Ю. Г. Люминесцентные свойства нематических лантаноидсодержащих смесей // *Журн. физ. химии*. 2011. Т. 85, №. 7. С. 1377–1380. [Knyazev A.A., Dzhabarov V.I., Molostova E.Y., Lapaev D.V., Lobkov V.S., Galya-

- metdinov Yu.G. Luminescence of nematic lanthanide-containing mixtures. *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2011, **85** (7), 1270–1273. DOI: 10.1134/S0036024411070132].
9. Bünzli J.C.G., Piguët C. Taking advantage of luminescent lanthanide ions. *Chem. Soc. Rev.*, 2005, **34** (12), 1048–1077. DOI: 10.1039/B406082M.
 10. de Bettencourt-Dias A. Lanthanide-based emitting materials in light-emitting diodes. *Dalton Transactions*, 2007, (22), 2229–2241. DOI: 10.1039/B702341C.
 11. Moore E.G., Samuel A.P., Raymond K.N. From antenna to assay: lessons learned in lanthanide luminescence. *Accounts of Chemical Research*, 2009, **42** (4), 542–552. DOI: 10.1021/ar800211j.
 12. Binnemans K. Rare-earth beta-diketonates. *Handbook on the physics and chemistry of rare earths* / ed. by K.A. Gschneidner, J.-C.G. Bünzli and V.K. Pecharsky. Amsterdam : Elsevier Science BV, 2005, **35**, Ch. 225, 107–272. DOI: 10.1016/S0168-1273(05)35003-3.
 13. Binnemans K. Lanthanide-based luminescent hybrid materials. *Chem. Rev.*, 2009, **109** (9), 4283–4374. DOI: 10.1021/cr8003983.
 14. Binnemans K., Lenaerts P., Driesen K., Görlner-Walrand C. A luminescent tris(2-thenoyltrifluoroacetato) europium (III) complex covalently linked to a 1,10-phenanthroline-functionalised sol-gel glass. *Journal of Materials Chemistry*, 2004, **14** (2), 191–195. DOI: 10.1039/B311128H.
 15. Franville A.C., Zambon D., Mahiou R., Troin Y. Luminescence behavior of sol-gel-derived hybrid materials resulting from covalent grafting of a chromophore unit to different organically modified alkoxy-silanes. *Chemistry of Materials*, 2000, **12** (2), 428–435. DOI: 10.1021/cm9904739.
 16. Егорова А. В., Скрипинец Ю. В., Александрова Д. И., Антонович В. П. Сенсibilizированная люминесценция ионов лантанидов и ее применение в биоанализе (обзор) // *Методы и объекты химического анализа*. 2010. Т. 5, №. 4. С. 180–201. [Yegorova A.V., Scripinets Y.V., Aleksandrova D.I., Antonovich V.P. Sensitized luminescence of lanthanide ions and its application in bioassay. *Methods and Objects of Chemical Analysis*, 2010, **5** (4), 180–201 (in Russ.)].
 17. Eliseeva S.V., Bünzli J.C.G. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences. *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39** (1), 189–227. DOI: 10.1039/B905604C.
 18. Feng J., Zhang H. Hybrid materials based on lanthanide organic complexes: a review. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42** (1), 387–410. DOI: 10.1039/C2CS35069F.
 19. Knyazev A.A., Krupin A.S., Molostova E.Yu., Romanova K.A., Galyametdinov Yu.G. Influence of structural anisotropy on mesogeneity of Eu (III) adducts and optical properties of vitrified films formed on their base. *Inorganic Chemistry*, 2015, **54** (18), 8987–8993. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b01617.
 20. Dzhabarov V.I., Knyazev A.A., Nikolaev V.F., Galyametdinov Yu.G. Anisotropy of the magnetic susceptibility of mesogeneous lanthanide complexes. *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2011, **85** (8), 1450–1453. DOI: 10.1134/S0036024411080085.
 21. Князев А. А., Карякин М. Е., Крупин А. С., Галяметдинов Ю. Г. Синтез и люминесцентные свойства гибридных систем на основе жидкокристаллических комплексов тербия (III) и европия (III) // *Журн. общ. химии*. 2015. Т. 85, №. 12. С. 2077–2084. [Knyazev A.A., Karyakin M.E., Krupin A.S., Galyametdinov Yu.G. Synthesis and luminescence properties of hybrid systems based on liquid crystal terbium (III) and europium (III) complexes. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2015, **85** (12), 2806–2812. DOI: 10.1134/S1070363215120245].
 22. Zaripov R.B., Dzhabarov V.I., Knyazev A.A., Galyametdinov Yu.G., Kulik L.V. Use of additional fast-relaxing paramagnetic species for improvement of RID-ME performance. *Applied Magnetic Resonance*, 2011, **40** (1), 11–19. DOI: 10.1007/s00723-010-0170-8.
 23. Крупин А. С., Князев А. А., Галяметдинов Ю. Г. Лантанидсодержащие нематические фазы с управляемой при комнатной температуре поляризованной люминесценцией // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2018. Т. 18, №. 1. С. 15–23. [Krupin A.S., Knyazev A.A., Galyametdinov Yu.G. Lanthanide-containing nematic phases with controlled polarized luminescence at room temperature. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2018, **18** (1), 15–23. DOI: 10.18083/LCAppl.2018.1.15].
 24. Bünzli J.C.G. Lanthanide luminescence for biomedical analyses and imaging. *Chem. Rev.*, 2010, **110** (5), 2729–2755. DOI: 10.1021/cr900362e.
 25. Knyazev A.A., Karyakin M.E., Krupin A.S., Romanova K.A., Galyametdinov Yu.G. Influence of Eu (III) complexes structural anisotropy on luminescence of doped conjugated polymer blends. *Inorganic Chemistry*, 2017, **56** (11), 6067–6075. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b02825.
 26. Li S., Zhu W., Xu Z., Pan J., Tian H. Antenna-functionalized dendritic β -diketonates and europium complexes: synthetic approaches to generation growth. *Tetrahedron*, 2006, **62** (21), 5035–5048. DOI: 10.1016/j.tet.2006.03.052.
 27. Гайдук М. И., Золин В. Ф., Гайгерова Л. С. Спектры люминесценции европия. М. : Наука, 1974. 104 с. [Gaiduk M.I., Zolin V.F., Gayguerova L.S. Europium luminescence spectra. Moscow : Nauka, 1974, 104 p. (in Russ.)].
 28. Binnemans K. Interpretation of europium (III) spectra. *Coordination Chemistry Reviews*, 2015, **295**, 1–45. DOI: 10.1016/j.ccr.2015.02.015.
 29. Samelson H., Lempicki A. Fluorescence and lifetimes of Eu chelates. *J. Chem. Phys.*, 1963, **39** (1), 110–112. DOI: 10.1063/1.1733985.

Поступила в редакцию 2.04.2019 г.
Received 2 April 2019