

Химия

Научная статья

УДК 544.252.2:544.18:544.164

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕЗОГЕННЫХ
БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЕВРОПИЯ(III)**

Ксения Андреевна Романова*, Юрий Геннадьевич Галяметдинов

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

ИНФОРМАЦИЯ

История статьи:

Поступила 5.09.2024

Одобрена 9.12.2024

Принята 13.01.2025

Ключевые слова:

металломезогены,
биядерные комплексы
европия(III),
квантово-химическое
моделирование,
перенос энергии,
теоретический квантовый
выход

АННОТАЦИЯ

Внедрение лантаноидсодержащих металломезогенов с уникальными структурными, жидкокристаллическими (ЖК), оптическими и магнитными свойствами в полифункциональные материалы ограничивается сложностью предсказания характеристик получаемых образцов. Неоднозначно установленное влияние строения мезогенных комплексов на оптические свойства, их зависимость от различных факторов и малоизученные фотофизические механизмы усложняют применение данных соединений. Данная работа направлена на расширение теоретических подходов к созданию оптических материалов на основе мезогенных биядерных комплексов европия(III) (Eu(III)) с замещенными β -дикетонами и основаниями Льюиса. На основе проведенных квантово-химических расчетов были изучены взаимосвязи между строением комплексов, их геометрическими параметрами, энергиями возбужденных состояний, параметрами интенсивности люминесценции, скоростями внутримолекулярного переноса энергии и значениями теоретического квантового выхода. Было показано, что в отличие от ЖК-поведения, зависящего в основном от лигандного окружения комплексов Eu(III), их оптические свойства определяются строением лигандов и координационных полиэдров.

DOI:

10.18083/LCAppl.2025.1.22

EDN:

<https://elibrary.ru/ungmjs>

Для цитирования:

Романова К. А., Галяметдинов Ю. Г. Моделирование люминесцентных характеристик мезогенных биядерных комплексов европия(III) // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2025. Т. 25, № 1. С. 22–31.

Chemistry

Research Article

**SIMULATION OF LUMINESCENT CHARACTERISTICS OF MESOGENIC
BINUCLEAR EUROPIUM(III) COMPLEXES**

Ksenia A. Romanova*, Yuriy G. Galyametdinov

Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

ARTICLE INFO:

ABSTRACT

Article history:

Received 5 September 2024

Approved 9 December 2024

Accepted 13 January 2025

Key words:

metallomesogens,
binuclear europium(III)
complexes,
quantum-chemical simulation,
energy transfer,
theoretical quantum yield

Metal-containing liquid crystals and specifically mesogenic europium(III) (Eu(III)) complexes possessing unique structural, liquid crystalline (LC), optical and magnetic properties are promising components of multifunctional materials. However, the ambiguously established influence of the mesogenic complex structures on their optical properties, depending on various factors, and the insufficiently studied photophysical mechanisms complicate the application of these compounds. This work is aimed to extend the theoretical approaches to the creation of optical materials based on mesogenic binuclear Eu(III) complexes with substituted β -diketones and Lewis bases. On the basis of the performed quantum-chemical calculations, the relationships between the structures, geometric parameters, excited state energies, luminescence intensity parameters, intramolecular energy transfer rates, and theoretical quantum yields of the polyhedra complexes have been studied. It has been shown that in contrast to the LC behavior, which mainly depends on the ligand environment of Eu(III) complexes, the optical properties are determined by the structure of ligands and coordination polyhedra.

DOI:

10.18083/LCAppl.2025.1.22

EDN:

<https://elibrary.ru/ungmjs>

For citation:

Romanova K. A., Galyametdinov Yu. G. Simulation of luminescent characteristics of mesogenic binuclear europium(III) complexes. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2025, **25** (1), 22–31 (in Russ.).

Введение

Одним из наиболее желаемых результатов для исследователей в области материаловедения является точно установленная корреляция между свойствами материала, его структурой и молекулярным строением его компонентов. Уникальные жидкокристаллические (ЖК) и физико-химические свойства определяют применение мезогенных комплексов Ln(III) в оптоэлектронике, фотонике и биомедицине, в качестве биомаркеров и контрастных агентов в томографии, компонентов солнечных элементов, оптических усилителей и волокон, диодов, устройств для хранения информации и др. [1, 2]. Термостабильные и полиморфные мезогенные комплексы Ln(III) также могут быть легко ориентированы слабыми внешними магнитными или электрическими полями [3–6]. Их магнитные свойства и значительная анизотропия магнитной восприимчивости сильно зависят от типа координационного полиэдра и природы Ln(III). Мезогенные комплексы европия(III) (Eu(III)) демонстрируют повышенную анизотропию магнитной восприимчивости, сильную электронную корреляцию, эффективные оптические свойства [3, 4], интенсивность излучения и плотности возбужденных состояний [5, 6]. Их излучение определяется природой иона Ln(III) и внутримолекулярным переносом энергии между возбужденными состояниями лигандов и Ln(III) по эффекту «антенны».

Присутствие длинных алкильных заместителей в ЖК комплексах Ln(III) затрудняет выращивание их монокристаллов для рентгеновского дифракционного анализа и, следовательно, экспериментальное изучение их молекулярной структуры [7–9]. Таким образом, квантово-химическое моделирование является одной из основных возможностей для изучения молекулярного строения этих соединений и прогнозирования структур с улучшенными свойствами. Однако большинство квантово-химических исследований соединений Ln(III) относится к моделированию молекул, не проявляющих ЖК-мезоморфизм, с простым лигандным окружением и значительно более короткими алкильными боковыми заместителями в лигандах по сравнению с мезогенными комплексами Ln(III).

В настоящее время значительное внимание уделяется изучению биядерных комплексов Ln(III), демонстрирующих повышенную эффективность излучения по сравнению с моноядерными комплексами с аналогичными лигандами и Ln(III). Ранее нами были отмечены эффекты взаимного усиления эффективности излучения в разноядерных комплексах Ln(III), проведена качественная оценка их свойств [10]. В данной работе была поставлена цель произвести количественную оценку эффективности люминесценции мезогенных биядерных комплексов Eu(III) (рис. 1).

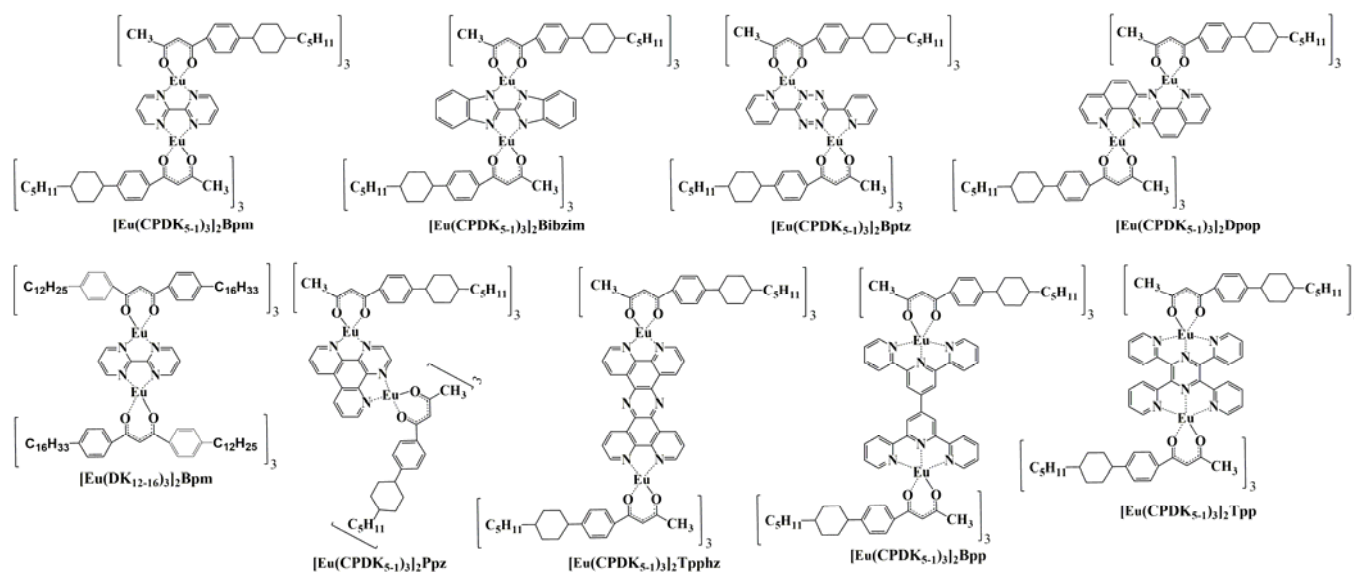


Рис. 1. Структурные формулы мезогенных биядерных комплексов Eu(III) с различными лигандами

Fig. 1. Chemical structures of the mesogenic binuclear Eu(III) complexes with various ligands

Методика моделирования

Для предварительной оптимизации геометрий лигандов и координационных полиэдров [11, 12] был использован метод теории функционала плотности с функционалом PBE, релятивистскими базисными наборами *rl11* для Eu(III) и *rl1* для остальных атомов [13] в программе *Prigoda 06* [14, 15]. Энергии низших возбужденных состояний комплексов были вычислены полуэмпирическим методом ZINDO/S в программе ORCA. Для определения экспериментальных значений триплетных уровней были использовали спектры фосфоресценции комплексов гадолиния(III) вида $Gd(CPDK_{5-1})_3(H_2O)_2$, $Gd(DK_{12-16})_3(H_2O)_2$ [16] и $Gd(H_2O)_3Cl_3L$ [17–21], где *L* = Bpm, Bibzim, Bptz, Dpop, Ppz, Tpphz, Bpp или Trp, которые отличаются четкой полосой фосфоресценции лигандов.

Определение параметров интенсивности по теории Джадда – Офельта, спектроскопических и люминесцентных параметров комплексов Eu(III) в рамках вычислительного подхода О.Л. Мальта [22, 23] было выполнено в программе LUMPAC [24]. Оптимизация геометрий многоатомных комплексов, включающих до 370 атомов, была проведена полуэмпирическим методом RM1 с использованием модели *Sparkle* для отображения ионов Eu(III) в MOPAC. Согласно [25], метод RM1 в сочетании с *Sparkle* позволяет более точно предсказывать расстояния между атомами в комплексах Ln(III) по сравнению с другими методами.

Результаты и их обсуждение

На основании ранее проведенных квантово-химических исследований [10], были установлены типы координационных полиэдров биядерных мезогенных комплексов, геометрические параметры и значения анизотропии геометрии, определяемой как отношение длины (*l*) к диаметру (*d*) фигуры вращения молекул (*l/d*) (рис. 2, табл. 1). Моноядерные комплексы со схожими лигандами проявляют экспериментально подтвержденные ЖК-свойства при значениях *l/d* от 2,5 до 3,5 [7–12, 26].

В результате анализа оптимизированных геометрий молекул было установлено, что у рассматриваемых биядерных комплексов показатели анизотропии оказались меньше данных граничных величин моноядерных аналогов и находятся в диапазоне от 1,13 до 2,10 (табл. 1). Наличие в молекуле двух координационных полиэдров ионов Eu(III) приводит к значительной ширине молекул, кото-

рая превышает значения у моноядерных комплексов на 7–10 Å, а у комплекса с DK₁₂₋₁₆ более, чем в два раза. Значительные длины алкильных заместителей в DK₁₂₋₁₆ и некоторых мостиковых лигандов (Trphz и Bpp) приводят как к повышению длины молекулы *l*, так и к существенно большей ширине *d* и, как следствие, к меньшим величинам анизотропии. Наибольшие значения анизотропии были обнаружены у комплексов с Bpm, Bibzim и Bptz. При координации к Ppz и Dpop первого полиэдра Eu(III) с тремя β-дикетонами соотношение (*l/d*) также изначально было достаточно значительным. Однако дальнейшее расположение второго координационного центра Eu(III) привело к увеличению ширины молекулы. Таким образом, наименьшие значения анизотропии соответствуют комплексам с угловым (Ppz) и ступенчато-параллельным (Dpop, Bptz) расположением координационных центров Eu(III) относительно плоскости мостиковых лигандов.

Координационные числа ионов Eu(III) в рассматриваемых комплексах составляют восемь либо девять. В координационную сферу Eu(III) включены шесть атомов кислорода от трех β-дикетонов и два (Bpm, Bibzim, Bptz, Dpop, Ppz, Tpphz) либо три (Bpp, Trp) атома азота мостиковых лигандов.

В комплексах с Bpm, Bibzim, Bptz, Dpop, Ppz и Tpphz полиэдр представляет собой тригональный додекаэдр. Комплексам с Bpp и Trp соответствуют двускатный повернутый бикупол Джонсона J26 и двухшапочная тригональная призма, соответственно. Ранее было отмечено, что у комплексов с Bpp и Trp отмечались наибольшие отклонения положений атомов, входящих в полиэдр, от вершин идеальных эталонных многогранников [7–9, 10].

Рассчитанные биядерные комплексы Eu(III) имеют близкие объемы полиэдров Вороного – Дирихле (*V_{VDP}*) в диапазоне 12–13 Å³ и значения параметра *G₃* (табл. 1), что обусловлено схожим строением лигандного окружения и составом координационной сферы ионов Eu(III). Параметр *G₃* позволяет оценить асимметрию в расположении лигандов и характер межмолекулярных взаимодействий. У комплексов Ln(III) значения *G₃*, как правило, варьируются в пределах от 0,081 до 0,085, как и у рассмотренных биядерных комплексов. Для ранее изученных моноядерных ЖК-комплексов Ln(III) были получены аналогичные значения *G₃* [8, 9]. Наибольшее значение *G₃* у [Eu(CPDK₅₋₁)₃]₂Bptz (0,0822) может указывать на значительные искажения геометрии полиэдра и на асимметрию в расположении лигандов.

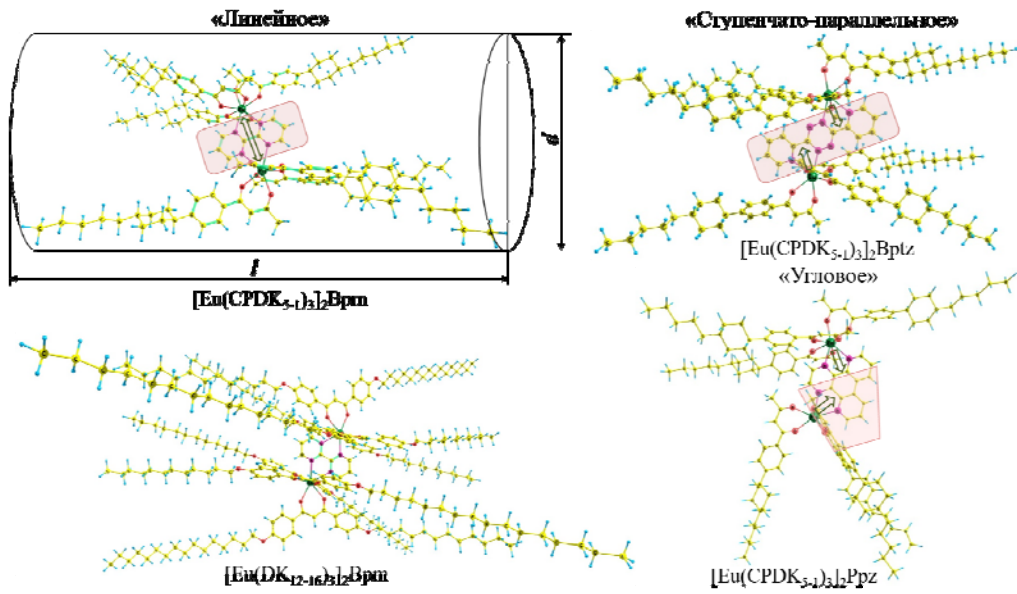


Рис. 2. Некоторые из оптимизированных геометрий мезогенных биядерных комплексов Eu(III)
Fig. 2. Some of the optimized structures of the mesogenic binuclear Eu(III) complexes

Таблица 1. Геометрические характеристики, рассчитанные вертикальные энергии (ΔE) возбужденных состояний в сравнении с экспериментальными данными и параметры интенсивности люминесценции мезогенных биядерных комплексов Eu(III)

Table 1. Geometric characteristics, calculated vertical energies (ΔE) of excited states in comparison with experimental data and luminescence intensity parameters of mesogenic binuclear Eu(III) complexes

Комплекс	l , Å	d , Å	l/d	V_{VDP} , Å ³	G_3	ΔE , эВ			$\Omega_2; \Omega_4; \Omega_6$, ($\times 10^{20}$) см ²	$A_{rad}; A_{nrad}$, с ⁻¹	W_{ET} , с ⁻¹	W_{BT} , с ⁻¹	Q , %
						Рассчитаны		Эксперим. T_l					
						S_l	T_l						
[Eu(CPDK ₅₋₁) ₃] ₂ Bpm	36,8	17,5	2,10	12,99	0,0819	4,796	2,668	2,988 [17]	12,19; 1,31; 0,849	432,9; 4329,1	2,94·10 ⁸	1,90·10 ³	9,10
[Eu(DK ₁₂₋₁₆) ₃] ₂ Bpm	50,5	41,3	1,22	12,93	0,0817	4,071	2,581	2,988 [17]	12,47; 1,82; 1,082	449,1; 3717,6	2,29·10 ⁸	4,29·10 ⁴	10,67
[Eu(CPDK ₅₋₁) ₃] ₂ Bptz	36,1	20,7	1,74	13,11	0,0822	4,327	2,230	2,344 [18]	11,20; 3,24; 1,834	433,3; 4328,7	5,37·10 ⁹	7,89·10 ⁷	5,13
Eu(CPDK ₅₋₁) ₃] ₂ Bibzim	36,8	20,3	1,81	12,99	0,0819	4,387	1,983	2,071 [19]	12,26; 1,38; 0,821	436,0; 4325,9	3,59·10 ⁶	1,41·10 ²⁷	0,16
[Eu(CPDK ₅₋₁) ₃] ₂ Dpop	33,8	27,8	1,22	12,96	0,0816	4,435	2,228	–	12,23; 1,44; 0,735	435,9; 4326,0	6,24·10 ⁸	9,99·10 ⁷	4,98
[Eu(CPDK ₅₋₁) ₃] ₂ Ppz	33,7	29,8	1,13	12,94	0,0817	4,427	2,691	–	12,22; 1,31; 0,864	433,8; 4328,2	2,59·10 ⁸	6,90·10 ²	9,02
[Eu(CPDK ₅₋₁) ₃] ₂ Tpphz	43,2	35,2	1,23	12,88	0,0814	4,625	2,379	2,262 [20]	12,25; 1,38; 0,799	435,7; 4326,3	2,41·10 ⁷	1,11·10 ²	9,01
[Eu(CPDK ₅₋₁) ₃] ₂ Bpp	40,4	33,1	1,22	12,36	0,0804	4,487	2,732	–	12,22; 1,34; 0,701	434,1; 4327,8	2,08·10 ⁸	1,11·10 ²	9,02
[Eu(CPDK ₅₋₁) ₃] ₂ Tpp	38,4	25,4	1,51	12,37	0,0804	4,343	2,341	2,305 [21]	12,38; 0,67; 0,463	428,6; 4333,4	7,72·10 ⁹	1,55·10 ⁴	8,82

Схожие величины G_3 (0,0819) имеют $[\text{Eu}(\text{CPDK}_{5-1})_3]_2\text{Bpm}$ и $[\text{Eu}(\text{CPDK}_{5-1})_3]_2\text{Bibzim}$ с наибольшими параметрами анизотропии. Наличие низкосимметричных полиэдров может привести к значительной магнитной анизотропии молекул и их высокой способности к ориентации в слабом внешнем магнитном поле. Наименьшие значения параметра G_3 соответствуют $[\text{Eu}(\text{CPDK}_{5-1})_3]_2\text{Vpp}$ и $[\text{Eu}(\text{CPDK}_{5-1})_3]_2\text{Tpp}$, что характеризует высокую степень сферичности окружения Eu(III) и вероятно слабые межмолекулярные взаимодействия ближнего порядка, что может привести к отсутствию ЖК-свойств. Эти комплексы также отличаются наименьшими значениями анизотропии. Следовательно, в то время как мостиковые лиганды в рассмотренных комплексах могут определять наличие ЖК-свойств, выбор определенного β -дикетона значительно влияет на эффективность поглощения света и квантовый выход люминесценции.

В комплексах Ln(III) «антенный эффект» определяет эффективность люминесценции и внутримолекулярный перенос энергии возбуждения. В табл. 1 и на рис. 3 представлены рассчитанные энергии триплетных T_1 и синглетных S_1 возбужденных состояний биядерных комплексов Eu(III) , использованные в рамках вычислительного подхода О.Л. Мальта [22, 23] в программе LUMPAC для вычислений скоростей прямого W_{ET} и обратного W_{BT} переноса энергии, теоретического квантового выхода Q . Из приведенных в табл. 1 данных о различающихся положениях уровней T_1 можно предположить, что в программе LUMPAC учитывается в большей мере перенос энергии с уровней мостиковых лигандов без учета β -дикетонов. Экспериментальные значения триплетных уровней β -дикетонов составляют 2,440 и 2,375 эВ для CPDK_{5-1} и DK_{12-16} , соответственно [16]. Средняя относительная погрешность рассчитанных триплетных уровней от экспериментальных (табл. 1) составила 6,7 %.

Согласно [27], эффективная интеркомбинационная конверсия из S_1 в T_1 происходит при разнице в энергиях между уровнями более 0,620 эВ. Меньшая разница может привести к потерям энергии на рассеивание. $[\text{Eu}(\text{CPDK}_{5-1})_3]_2\text{Bibzim}$ отличается самой высокой скоростью обратного переноса энергии, что может быть связано с низким положением T_1 (1,983 эВ).

В работе [28] было установлено, что эффективная внутримолекулярная передача энергии реализуется при разнице в энергиях между T_1 состоянием лиганда и резонансным уровнем иона Ln(III)

порядка 0,310–0,496 эВ для Eu(III) и 0,310–0,558 эВ для Tb(III) . Уровни T_1 в комплексах с мостиковыми лигандами Bpm (2,668 эВ), Prpz (2,691 эВ) и Vpp (2,732 эВ) расположены между подуровнями мультиплетов 5D_2 (2,667 эВ) и 5D_3 (3,024 эВ) Eu(III) (рис. 3). Следовательно, в данных комплексах перенос энергии будет происходить с T_1 на мультиплет 5D_2 Eu(III) . Подобные положения T_1 могут привести к потерям энергии из-за дополнительных стадий межлигандного переноса энергии и в результате безызлучательных переходов между мультиплетами Eu(III) . Это объясняет, почему комплексы имеют незначительные значения Q .

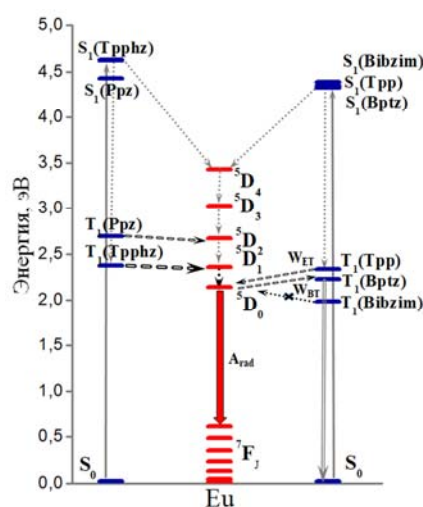


Рис. 3. Рассчитанные положения низших возбужденных состояний в биядерных комплексах Eu(III)

Fig. 3. Calculated values of the lowest excited states in binuclear Eu(III) complexes

Уровень T_1 в комплексе с Tpp (2,341 эВ) оказался слишком близко к мультиплету 5D_1 (2,359 эВ) иона Eu(III) , что может привести к частичному переносу энергии на излучательный подуровень 5D_0 (2,141 эВ). Прямой перенос энергии возбуждения на излучательный подуровень 5D_0 (2,141 эВ) может происходить в комплексах с Bptz и Dppr , T_1 уровни которых составляют 2,230 и 2,228 эВ, соответственно. Наличие данного канала переноса энергии и широкий энергетический разрыв между T_1 и 5D_0 мультиплетом Eu(III) увеличивает вероятность потери энергии из-за обратного переноса энергии, рассеивания энергии или дезактивации молекулы путем фосфоресценции лигандов, что уменьшает эффективность люминесценции Eu(III) . Поэтому $[\text{Eu}(\text{CPDK}_{5-1})_3]_2\text{Bptz}$ и $[\text{Eu}(\text{CPDK}_{5-1})_3]_2\text{Dppr}$ характеризуются наименьшими значениями Q (5,13 и 4,98 %).

У $[\text{Eu}(\text{CPDK}_{5-1})_3]_2\text{Bibzim}$ положение T_1 (1,983 эВ) не позволяет предположить перенос энергии на излучательный подуровень $^5\text{D}_0$ (2,141 эВ) иона $\text{Eu}(\text{III})$ (рис. 3), что привело к наибольшей скорости обратного переноса энергии и наименьшему Q . В случае синтеза биядерного комплекса с Bibzim, отличающегося средней величиной анизотропии, следует тщательным образом подбирать β -дикетон, который возьмет на себя роль единственно действующей «антенны» для иона $\text{Eu}(\text{III})$.

Согласно экспериментальным [3, 4, 27, 28] и теоретическим исследованиям [7, 11, 12], комплексы с уровнями T_1 , расположенными между $^5\text{D}_1$ и $^5\text{D}_2$ иона $\text{Eu}(\text{III})$, потенциально имеют самую высокую интенсивность излучения и меньшие потери энергии. Это объясняется эффективной передачей энергии с T_1 уровней лигандов на $^5\text{D}_1$ мультиплет $\text{Eu}(\text{III})$, который расположен над излучающим $^5\text{D}_0$ подуровнем. В случае резонансного переноса энергии от лигандов на $\text{Eu}(\text{III})$ вклад обратного переноса с иона на лиганд может быть достаточно большим. Процесс фосфоресценции $\text{Eu}(\text{III})$ является относительно медленным, и ион может успеть вернуть энергию возбуждения на лиганд. Но в случаях, когда энергия переносится на уровень иона, расположенный по энергии выше, чем излучающий, процесс обратного переноса начинает конкурировать с безызлучательной релаксацией возбужденного иона вследствие незначительных энергетических зазоров между мультиплетами $^5\text{D}_1$. После подобной релаксации резонанс между T_1 и центральным ионом нарушается и обратный перенос энергии становится невозможным. Среди изученных комплексов, $[\text{Eu}(\text{DK}_{12-16})_3]_2\text{Bpm}$ и $[\text{Eu}(\text{CPDK}_{5-1})_3]_2\text{TpPhz}$ с T_1 2,581 и 2,379 эВ отвечают этим требованиям (рис. 3). Эти комплексы также имеют одни из самых высоких значений Q среди рассмотренных соединений (10,67 и 9,01 %, соответственно).

Параметр интенсивности Ω_2 , рассчитанный в рамках теории Джадда – Офельта, коррелирует со степенью поляризуемости и ковалентностью связи иона $\text{Ln}(\text{III})$ с окружающими лигандами, и большие значения Ω_2 могут означать значительную ковалентность связи [29]. С помощью Ω_2 можно оценить взаимодействия ближнего порядка, в то время как параметр Ω_4 относится к описанию взаимодействий дальнего порядка. Вклад параметра Ω_6 перехода $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$, как правильно, менее значи-

телен в общую вероятность излучательных переходов. Наибольшие значения данных параметров были отмечены у $[\text{Eu}(\text{DK}_{12-16})_3]_2\text{Bpm}$, отличающегося также наибольшей величиной Q . $[\text{Eu}(\text{CPDK}_{5-1})_3]_2\text{Bptz}$ соответствуют как малые величины параметров интенсивности, так один из наименьших Q , вследствие потерь энергии на рассеивание и обратный процесс переноса.

Выявленные эффекты и рассчитанные значения дают примерную оценку эффективности люминесценции изученных комплексов $\text{Eu}(\text{III})$ ввиду особенностей подхода, примененного при вычислениях люминесцентных характеристик и величин квантового выхода. Использованный подход был разработан авторами [22, 23] на основе результатов, полученных полуэмпирическими методами, и усредненных экспериментальных величин, при этом в модели учитывается только один канал внутримолекулярного переноса энергии с триплетного уровня лиганда на $^5\text{D}_1$ мультиплет иона $\text{Eu}(\text{III})$ без учета вклада других возможных каналов переноса энергии. Для дальнейших вычислений выбирается рассчитанный полуэмпирическим методом триплетный уровень, находящийся наиболее близко к $^5\text{D}_1$ мультиплету иону. Ранее экспериментальными и теоретическими работами было показано [7, 11, 12], что возбуждение в комплексах $\text{Ln}(\text{III})$ локализовано на отдельных лигандах и носит квазивыврожденный по энергии характер, что не учитывается в LUMPAC. Кроме того, нами были выявлены явные занижения в рассчитанных значениях триплетных уровней комплексов с лигандами, включающими гетероциклические заместители, в том числе тиофен. При этом результаты вычислений самих авторов [24] имеют закономерный характер и демонстрируют схожие значения для экспериментальных и теоретических параметров интенсивности Ω_2 и Ω_4 , относительные погрешности 11,0 и 7,8 % при сравнении рассчитанных A_{rad} и A_{nrad} с экспериментальными, а для излучательной квантовой эффективности $^5\text{D}_0$ уровня иона $\text{Eu}(\text{III})$ – 10,9 %. Таким образом, программное обеспечение LUMPAC и реализованный в нем подход к определению теоретических значений квантового выхода и люминесцентных характеристик, при всей сложности описываемых явлений, являются крайне необходимыми и испытанными инструментами в изучении фотофизических свойств комплексов $\text{Eu}(\text{III})$.

Выводы

Квантово-химическое моделирование девяти мезогенных биядерных комплексов Eu(III) с различными замещенными β -дикетонами и основаниями Льюиса позволило изучить взаимосвязь между особенностями строения полиэдров соединений, их геометрическими параметрами, энергиями возбужденных состояний и эффективностью люминесценции. Для комплексов были определены параметры интенсивности люминесценции, скорости внутримолекулярного переноса энергии и значения теоретического квантового выхода. Было установлено, что расположение триплетных энергетических уровней в комплексах с мостиковыми лигандами Prpz и Vpp может привести к потерям энергии из-за дополнительных стадий межлигандного переноса энергии или в результате безызлучательных переходов между различными мультиплетами Eu(III). Вследствие этого данным комплексам соответствуют значения теоретических квантовых выходов не более 9 %. В случае комплексов с Bptz и Dppr можно ожидать потери энергии из-за обратного переноса, рассеивания энергии или дезактивации молекулы путем фосфоресценции лигандов, что уменьшает эффективность люминесценции Eu(III). У биядерного комплекса с мостиковым лигандом Bibzim был отмечен значительный вклад обратного переноса энергии. Комплексам с Bpm и Trphz соответствуют одни из самых высоких значений теоретических квантовых выходов. Также в ходе анализа выявленных зависимостей и результатов, было отмечено, что ЖК-свойства биядерных комплексов Eu(III) в основном зависят от лигандного окружения, в то время как эффективность люминесценции может также определяться структурными особенностями их координационных полиэдров.

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания на оказание государственных услуг (выполнение работ) от 29.12.2022 г. № 075-01508-23-00. Тема исследования «Создание научных основ получения новых мультифункциональных материалов широкого спектра применения» (FZSG-2023-0008). Публикация осуществляется в рамках проекта «Разработка магистерского курса «Инструменты компьютерного моделирования в материаловедении», реализуемого победи-

телем грантового конкурса для преподавателей магистратуры 2023/2024 «Стипендиальная программа Владимира Потанина».

Acknowledgments: the work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of the state assignment for the provision of public services (performance of work) dated 29.12.2022 No. 075-01508-23-00. The topic of the research is "Creation of a scientific basis for obtaining new multifunctional materials with a wide range of applications" (FZSG-2023-0008). The publication is carried out within the framework of the project "Development of the Master's Course "Tools of Computer Modeling in Materials Science", implemented by the winner of the grant competition for master's degree teachers 2023/2024 "Vladimir Potanin Scholarship Program".

Список источников / References

1. Nehra K., Dalal A., Hooda A., Bhagwan S., Saini R.K., Mari B., Kumar S., Singh D. Lanthanides β -diketonate complexes as energy-efficient emissive materials: A review. *J. Mol. Struct.*, 2022, **1249**, 131531 (24 p.). DOI: 10.1016/j.molstruc.2021.131531.2.
2. Hayashi J., Shoji S., Kitagawa Y., Hasegawa Y. Amorphous lanthanide complexes for organic luminescent materials. *Coord. Chem. Rev.*, 2022, **467**, 214607 (9 p.).
3. Knyazev A., Krupin A., Gubaidullin A., Galyametdinov Yu. Optical and structural characteristics of PMMA films doped with a new anisometric Eu III complex. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, 2019, **75** (4), 570–577. DOI: 10.1107/S205252061900578X.
4. Knyazev A.A., Karyakin M.E., Krupin A.S., Galyametdinov Yu.G. Influence of β -diketone structure on optical properties of formed by Eu(III) adducts photostable transparent films with effective luminescence. *Dyes and Pigments*, 2022, **201**, 110233 (9 p.). DOI: 10.1016/j.dyepig.2022.110233.
5. Bobrovsky A., Shibaev V., Krupin A., Knyazev A., Galyametdinov Yu. Electrooptical switching and photopatterning of luminescence in nematic liquid crystals doped with mesogenic europium complex. *J. Mol. Liq.*, 2023, **384**, 122159 (7 p.). DOI: 10.1016/j.molliq.2023.122159.
6. Knyazev A.A., Krupin A.S., Kovshik A.P., Galyametdinov Yu.G. Effect of magnetic and electric field on the orientation of rare-earth-containing nematics. *Inorg. Chem.*, 2020, **60** (2), 660–670. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c02500.

7. Романова К. А., Галяметдинов Ю. Г. Эффективность люминесценции мезогенных комплексов европия(III) и их композитов с полимерами по данным квантово-химического моделирования // *Жидк. крист. и практич. использ.* 2022. Т. 22, № 4. С. 6–15. [Romanova K.A., Galyametdinov Yu.G. Luminescence efficiency of mesogenic europium(III) complexes and their composites with polymers according to quantum-chemical simulation. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2022, **22** (4), 6–15 (in Russ.). DOI: 10.18083/LCAppl.2022.4.6].
8. Романова К. А., Галяметдинов Ю. Г. Особенности координационных полиэдров и жидкокристаллических свойств комплексов лантаноидов(III) по данным квантово-химического моделирования // *Жидк. крист. и практич. использ.* 2022. Т. 22, № 1. С. 16–26. [Romanova K.A., Galyametdinov Yu.G. Peculiarities of coordination polyhedra and liquid-crystalline properties of lanthanide(III) complexes according to quantum-chemical simulation. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2022, **22** (1), 16–26 (in Russ.). DOI: 10.18083/LCAppl.2022.1.16].
9. Romanova K.A., Kremleva A.V., Galyametdinov Yu.G. *Ab initio* molecular dynamics study of the structure and supramolecular organization in mesogenic lanthanum(III) complexes with β -diketones and Lewis bases. *Int. J. Quantum Chem.*, 2020, **121** (7), e26569 (12 p.). DOI: 10.1002/qua.26569.
10. Романова К. А., Галяметдинов Ю. Г. Моделирование процессов переноса энергии в мезогенных биядерных комплексах лантаноидов(III) // *Жидк. крист. и практич. использ.* 2024. Т. 24, № 1. С. 22–35. [Romanova K.A., Galyametdinov Yu.G. Simulation of energy transfer processes in mesogenic binuclear complexes of lanthanides(III). *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2024, **24** (1), 22–35 (in Russ.). DOI: 10.18083/LCAppl.2024.1.22].
11. Романова К. А., Галяметдинов Ю. Г. Моделирование фотофизических свойств комплексов европия(III) с различными замещенными основаниями Льюиса // *Вестн. технол. ун-та*. 2015. Т. 18, № 16. С. 7–8. [Romanova K.A., Galyametdinov Yu.G. Simulation of photophysical properties of some europium(III) complexes with different substituted Lewis bases. *Herald of Technological University*, 2015, **18** (16), 7–9 (in Russ.)].
12. Романова К. А., Галяметдинов Ю. Г. Квантово-химическое моделирование возбужденных состояний некоторых комплексов лантаноидов (III) // *Вестн. технол. ун-та*. 2012. Т. 15, № 18. С. 19–22. [Romanova K.A., Galyametdinov Yu.G. Quantum-chemical simulation of excited states of some lanthanide(III) complexes. *Herald of Technological University*, 2012, **15** (18), 19–22 (in Russ.)].
13. Laikov D.N. Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets. *Chem. Phys. Lett.*, 1997, **281** (1–3), 151–156. DOI: 10.1016/S0009-2614(97)01206-2.
14. Laikov D.N. PRIRODA. Electronic Structure Code, Version 6. 2006.
15. Laikov D.N. A new class of atomic basis functions for accurate electronic structure calculations of molecules. *Chem. Phys. Lett.*, 2005, **416** (1–3), 116–120. DOI: 10.1016/j.cplett.2005.09.046.
16. Lapaev D.V., Nikiforov V.G., Safiullin G.M., Lobkov V.S., Salikhov K.M., Knyazev A.A., Galyametdinov Yu.G. Laser control and temperature switching of luminescence intensity in photostable transparent film based on terbium(III) β -diketonate complex. *Opt. Mater.*, 2014, **37**, 593–597. DOI: 10.1016/j.optmat.2014.07.027.
17. Irfanullah M., Iftikhar K.A Comparative Study of ^1H NMR and sensitized visible light emission of an extended series of dinuclear lanthanide complexes. *Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2011, **224** (1), 91–101. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2011.09.011.
18. Müller C., Wintergerst P., Nair S.S., Meitinger N., Rau S., Dietzek-Ivanšić B. Link to glow – iEDDA conjugation of a Ruthenium(II) tetrazine complex leading to dihydropyrazine and pyrazine complexes with improved $^1\text{O}_2$ formation ability. *J. Photochem. Photobiol.*, 2022, **11**, 100130 (8 p.). DOI: 10.1016/j.jpap.2022.100130.
19. Singaravadeivel S., Babu E., Velayudham M., Lu K.-L., Rajagopal S. Sensitized near-infrared luminescence of lanthanide complexes by energy transfer from rhenium(I) complexes bridged by bis(benzimidazole) and phenanthroline-5,6:5',6'-pyrazine ligands. *Inorg. Chim. Acta*, 2013, **400**, 215–221. DOI: 10.1016/j.ica.2013.02.013.
20. Zedler L., Mengele A.K., Ziemis K.M., Zhang Y., Wächter M., Gräfe S., Pascher T., Rau S., Kupfer S., Dietzek B. Unraveling the light-activated reaction mechanism in a catalytically competent key intermediate of a multifunctional molecular catalyst for artificial photosynthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, **58** (37), 13140–13148. DOI: 10.1002/anie.201907247.
21. Cai L.-L., Zhang S.-M., Li Y., Wang K., Li X.-M., Muller G., Liang F.-P., Hu Y.-T., Wang G.-X. Lanthanide nitrate complexes bridged by the bis-tridentate ligand 2,3,5,6-tetra(2-pyridyl)pyrazine: Syntheses, crystal structures, Hirshfeld surface analyses, luminescence properties, DFT calculations, and magnetic behavior. *J. Luminescence*, 2021, **232**, 117835 (25 p.). DOI: 10.1016/j.jlumin.2020.117835.
22. Gonçalves e Silva R., Longo R., Malta O.L., Piguet C., Bünzli J.-C.G. Theoretical modelling of the low quantum yield observed in an Eu(III) triple helical complex with a tridentate aromatic ligand. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, **2**, 5400–5403. DOI: 10.1039/B005624N.

23. Carneiro Neto A.N., Teotonio E.E.S., de Sá G.F., Brito H.F., Legendziewicz J., Carlos L.D., Felinto M.C.F.C., Gawryszewska P., Moura Jr. R.T., Longo R.L., Faustino W.M., Malta O.L. Modeling intramolecular energy transfer in lanthanide chelates: A critical review and recent advances. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* / Ed. by J.-C.G. Bünzli, V.K. Pecharsky. Amsterdam: Elsevier, 2019, Ch. 310, **56**, 55–162. DOI: 10.1016/bs.hpcr.2019.08.001.
24. Dutra J., Bispo T.D., Freire R. LUMPAC lanthanide luminescence software: efficient and user friendly. *J. Comput. Chem.*, 2014, **35** (10), 772–775. DOI: 10.1002/jcc.23542.
25. Filho M.A.M., Dutra J.D.L., Rocha G.B., Freire R.O., Simas A.M. Sparkle/RM1 parameters for the semiempirical quantum chemical calculation of lanthanide complexes. *RSC Adv.*, 2013, **3** (37), 16747–16755. DOI: 10.1039/c3ra41406j.
26. Романова К. А., Кремлева А. В., Галяметдинов Ю. Г. Квантово-химическое исследование роли жидкокристаллических полимеров в создании материалов на основе полупроводниковых квантовых точек для оптоэлектроники // *Жидк. крист. и практич. использ.* 2019. Т. 19, № 2. С. 15–24. [Romanova K.A., Kremleva A.V., Galyametdinov Yu.G. Quantum-chemical study of liquid crystalline polymers for development of optoelectronic materials with semiconductor quantum dots. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2019, **19** (2), 15–24 (in Russ.). DOI: 10.18083/LCAppl.2019.2.15].
27. Steemers F.J., Verboom W., Reinhoudt D.N., van der Tol E.B., Verhoeven J.W. New sensitizer-modified calix[4]arenes enabling near-UV excitation of complexed luminescent lanthanide ions. *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 9408–9414. DOI: 10.1021/ja00142a004.
28. Latva M., Takalo H., Mikkala V.-M., Matachescu C., Rodriguez-Ubis J.C., Kankare J. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield. *J. Luminescence*, 1997, **75**, 149–169. DOI: 10.1016/S0022-2313(97)00113-0.
29. Mara M.W., Tatum D.S., March A.-M., Doumy G., Moore E.G., Raymond K.N. Energy transfer from antenna ligand to europium(III) followed using ultrafast optical and X-ray spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141** (28), 11071–11081. DOI: 10.1021/jacs.9b02792.

Вклад автора:

¹Романова К. А. – идея, сбор и обработка материала, написание статьи, научное редактирование текста.

²Галяметдинов Ю. Г. – идея, сбор и обработка материала, написание статьи, научное редактирование текста.

Contribution of the authors:

¹Romanova K. A. – idea, collection and processing of material, writing of the article, scientific editing of the text.

²Galyametdinov Yu. G. – idea, collection and processing of material, writing of the article, scientific editing of the text.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

¹ORCID: 0000-0002-7654-3779

²ORCID: 0000-0002-9128-0700

Поступила 5.09.2024, одобрена 9.12.2024, принята 13.01.2025

Received 5.09.2024, approved 9.12.2024, accepted 13.01.2025