

«УТВЕРЖДАЮ»

Декан Химического факультета
МГУ имени М.В. Ломоносова
Академик РАН, профессор



В.В. Лунин

2017 г.

ВЫПИСКА

из протокола № 3-17 заседания научного коллоквиума кафедры неорганической химии
Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова от 4 апреля 2017 г.

Присутствовали:

д.х.н. Шевельков А.В., д.х.н. Вацадзе С.З., д.х.н. Кауль А.Р., д.х.н. Кузьмина Н.П., д.х.н. Казин П.Е., д.х.н. Зломанов В.П., д.х.н. Морозов И.В., д.х.н. Гудилин Е.А., к.х.н. Напольский К.С., к.х.н. Дорофеев С.Г., к.х.н. Кузнецова Т.А., к.х.н. Белоусов Ю.А., к.х.н. Знаменков К.О., к.х.н. Баранов А.Н., к.х.н. Васильев Р.Б., к.х.н. Федорова А.А., к.х.н. Карпов Е.В., к.х.н. Глазунова Т.Ю., к.х.н. Кушнир С.Е., к.х.н. Кривецкий В.В., к.х.н. Шестимерова Т.А., к.х.н. Климонский С.О., к.х.н. Болталин А.И., к.х.н. Чаркин Д.О., к.х.н. Мазо Г.Н., к.х.н. Деева Е.Г., к.х.н. Сафронова Т.В., к.х.н. Хасанова Н.Р., к.х.н. Миронов А.В., к.х.н. Уточникова В.В., аспиранты кафедры, всего – 32 человека.

Слушали: Предзащитный доклад к.х.н. Уточниковой В.В. «Ароматические карбоксилаты лантанидов и люминесцентные материалы на их основе».

Актуальность темы

Создание люминесцентных материалов было и остается важной практической задачей. Развитие же новых областей применения, таких как проведение иммунологических анализов, биовизуализация, хемо- и физическая сенсорика и создание органических светодиодов (OLED) делает еще более актуальным направленный дизайн и синтез люминесцентных материалов с заданными фотофизическими, химическими и термодинамическими свойствами. Среди множества предложенных и уже нашедших широкое применение классов органических

люминофоров стоит особо выделить люминесцентные координационные соединения (КС) редкоземельных элементов (РЗЭ). Условно эти соединения можно представить в виде двух варьируемых блоков – центрального иона металла и органических лигандов, - направленный выбор и сочетание которых открывает широкие возможности для синтеза высокоэффективных эмиттеров, люминесцирующих в различных областях спектра: УФ, видимой или ИК.

Люминесценция КС РЗЭ, обусловленная переходами между $f-f$ уровнями иона РЗЭ, уникальна: длительные времена жизни возбужденного состояния, узкие пики люминесценции и участие триплетного уровня лиганда в процессе сенсбилизации, являются определяющими для целого ряда применений. Прикладной интерес к поиску новых высокоэффективных люминофоров на их основе неразрывно связан с фундаментальной задачей установления взаимосвязи между их составом, строением и люминесцентными свойствами. Однако для практического использования необходимо провести выбор соединений, которые будут не только обладать целевым свойством – люминесценцией с высоким квантовым выходом, - но и свойствами, которые требуются для превращения химического соединения в материал. К таковым относятся высокая стабильность - химическая, термическая и оптическая, - а зачастую и высокая растворимость и пленкообразующие свойства, поскольку в ряде применений люминесцирующее вещество используется только в тонких пленках или раствора, как в структуре OLED или в биовизуализации. В этой связи актуальным является направленный поиск новых материалов, сочетающих отличные люминесцентные и эксплуатационные свойства.

Перспективными прекурсорами (предшественниками) люминесцентных материалов являются люминесцирующие ароматические карбоксилаты РЗЭ, к достоинствам которых относятся высокая химическая, термическая и оптическая стабильность, а также возможность варьирования их состава, строения и люминесцентных свойств с использованием химических подходов. К таким приемам относятся варьирование анионного лиганда (анионов ароматических карбоновых кислот), введение дополнительного нейтрального лиганда в состав трис-карбоксилатов (разнолигандное комплексообразование) и получение биметаллических КС лантанидов на основе однородно- и разнолигандных ароматических карбоксилатов лантанидов. Понимание принципов и границ влияния этих способов по отдельности и их комбинирования позволит получить люминесцентные материалы с заданными свойствами.

Цель работы

Цель диссертационной работы состоит в разработке научных основ химических способов варьирования люминесцентных свойств КС лантанидов и оценке их эффективности и границ применимости для создания новых люминесцентных материалов на примере ароматических карбоксилатов.

Объекты исследования

В качестве объектов исследования в работе выбраны серии моно- и биметаллических ароматических карбоксилатов РЗЭ, в том числе разнолигандные комплексы с нейтральными лигандами (всего 23 анионных и 15 нейтральных лигандов), а также наночастицы фторидов РЗЭ, поверхностно-модифицированные ароматическими карбоксилат-анионами. Для доказательства применимости выявленных закономерностей к другим классам соединений в круг объектов были также включены комплексы РЗЭ с основанием Шиффа, фосфорилфеноляты РЗЭ и разнолигандные бета-дикетонаты.

Конкретные задачи работы

1. Синтез, характеристика состава и строения новых ароматических карбоксилатов РЗЭ, в том числе серий однородно- и разнолигандных и биметаллических КС
2. Разработка методологического подхода к комплексному анализу состава, строения и люминесцентных свойств ароматических карбоксилатов с целью установления границ влияния предложенных химических приемов на люминесцентные свойства КС лантанидов
3. Детальный анализ фотофизических свойств полученных серий ароматических карбоксилатов
4. Выявление закономерностей, связывающих изменение анионного лиганда, образование разнолигандных и биметаллических соединений на люминесцентные свойства ароматических карбоксилатов РЗЭ
5. Апробирование возможности использования выявленных закономерностей для управления электролюминесцентными свойствами ароматических карбоксилатов, получение и характеристика их тонких пленок и тестирование в опытных образцах OLED
6. Оценка применимости выявленных закономерностей к получению люминесцентных материалов на основе КС РЗЭ с лигандами других классов.

Научная новизна работы состоит в тех новых результатах, которые выносятся на защиту:

Научная новизна работы состоит в тех новых результатах, которые выносятся на защиту:

1. Научная новизна работы состоит в тех новых результатах, которые выносятся на защиту:
2. Получено более 200 новых соединений, для которых детально охарактеризованы люминесцентные свойства. Для 20 из них определены кристаллические структуры.
3. Разработан специфический методологический подход к комплексному анализу состава, строения и люминесцентных свойств ароматических карбоксилатов с целью установления границ влияния предложенных химических приемов на люминесцентные свойства КС лантанидов

4. Разработан методологический подход, позволяющий установить корреляцию между целенаправленным изменением состава ароматических карбоксилатов РЗЭ (варьирование анионного лиганда, разнолигандное комплексообразование и получение биметаллических соединений) и люминесцентными свойствами.
5. Варьирование анионного лиганда в ароматических карбоксилатах лантанидов приводит к изменению квантового выхода люминесценции от 0 до 100%. Использование этого приема позволило получить комплексы с эффективной ИК люминесценцией, квантовый выход которой достигает 2.5%.
6. Разнолигандное комплексообразование дает возможность управлять интенсивностью люминесценции, в том числе повышать ее или добиться ее целенаправленного гашения за счет участия нейтрального лиганда в процессах переноса энергии. Это позволило, с одной стороны, получить люминофоры с температурно-зависимой люминесценцией, а с другой – разработать подход к повышению транспортных свойств комплексов лантанидов в тонких пленках.
7. Для биметаллических комплексов сформулирован критерий возникновения концентрационного тушения в КС РЗЭ и обнаружен новый эффект – мультифотонная релаксация.
8. Разработан методологический подход к превращению ароматических карбоксилатов лантанидов из люминесцирующих соединений в материалы для OLED
9. Совокупность разработанных приемов позволила получить уникальный комплекс с люминесценцией в ИК диапазоне и превратить его в материал для OLED с рекордной эффективностью в ИК диапазоне (0.21%).
10. Выявленные закономерности влияния каждого из предложенных способов на строение и свойства КС РЗЭ не являются специфическими для класса ароматических карбоксилатов и могут быть распространены на другие классы КС лантанидов.

Практическая значимость работы

Разработаны методологические подходы к варьированию фото- и электролюминесцентных свойств ароматических карбоксилатов, которые можно использовать для синтеза новых люминесцентных материалов. Эффективность этих подходов подтверждается их использованием для расширения класса соединений, способных к электролюминесценции, среди которых выявлены новые эффективные материалы OLED.

Сформулированы условия, необходимые для повышения эффективности люминесценции КС РЗЭ в ИК диапазоне, при выполнении которых получен ИК люминофор с рекордным значением квантового выхода. Выявлен универсальный критерий возникновения концентрационного

гашения в соединениях РЗЭ – как координационных, так и в неорганических солях. Предложен метод осаждения тонких пленок нерастворимых и нелетучих КС для последующего использования в качестве тонкопленочных ЭЛ материалов. Выявлены критерии превращения люминесцирующих соединений в электролюминесцентные материалы и материалы для люминесцентной биовизуализации.

Величины фотофизических характеристик комплексов РЗЭ и нанесенных тонких пленок, определенные в работе, могут быть использованы в качестве справочных данных. Полученные в работе рентгеноструктурные данные включены в Кембриджский банк структурных данных (КБСД).

Материалы диссертации использованы в курсе лекций по люминесценции органических соединений, прочитанных автором для студентов и аспирантов Химического факультета и Факультета наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова (2012-2017 гг.), положены в основу ряда задач спецпрактикума (2012-2017 гг.) и легли в основу методических разработок по этим дисциплинам.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 09-03-00850, 13-03-12453, 14-03-32052, 16-53-76018, 16-29-10755), стипендии и гранта Президента РФ (СП-7613.2013.1, МК-2810.2017.3), европейского проекта MEraNet-Rus (проект 208 SOLUM), Российского научного фонда (грант 17-73-10072).

Апробация работы

Материалы диссертации были представлены на Международных Крутинских Летних Школах в 2012-2015 годах (Крутин, Польша), конференции E-MRS (Лилль, Франция, 2014 г.), 9-й международной конференции по f-элементам (Оксфорд, Великобритания, 2015 г.), Всероссийской конференции День Редких Земель (Нижний Новгород), международной конференции ESTE-2016 (Вроцлав, Польша, 2016 г.), в качестве ключевого доклада на международной конференции International Conference on Luminescence (Жуан Песоа, Бразилия, 2017), а также представлены в серии пленарных докладов, сделанных автором в Технологическом Институте Карлсруэ (Карлсруэ, Германия) в качестве приглашенного исследователя.

Публикации

Результаты работы представлены в 27 публикациях в реферируемых российских и зарубежных журналах и в 6 патентах. Сделано более 50 докладов на российских и международных конференциях.

Объем и структура диссертации

Диссертация изложена на 285 страницах, в число которых не включено оглавление, и содержит 185 рисунков, 41 таблицу и 231 литературную ссылку. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, включающего три раздела, выводов, списка литературы и приложения.

В ходе дискуссии были заданы вопросы:

Гудилин Е.А.: Расскажите о возможности коммерциализации ваших результатов.

Уточникова В.В.: По сравнению с соединениями иридия КС лантанидов не только гораздо дешевле, но и обладают узкими полосами люминесценции, что способствует повышению чистоты цвета. Как только будут получены сравнительные яркости, эти материалы смогут успешно заменить соединения иридия. Что касается ИК области, полученный внешний квантовый выход OLED на основе КС иттербия уже превосходит таковые значения для соединений других классов, излучающих в области более 1000 нм.

Гудилин Е.А.: Сколько в работе светодиода зависит от материала, а сколько – от условий его изготовления?

Уточникова В.В.: Сравнение эффективности работы диодов, полученных нами в ФИАН имени Лебедева и на полупромышленной установке в FEP, Дрезден, показывает отличие на порядок. Гораздо больше отличается стабильность, или продолжительность работы, диодов, а также воспроизводимость: на полупромышленном оборудовании каждый пиксель каждого диода, сделанного в одинаковых условиях, работает совершенно одинаково и долго. У нас в Москве этого пока добиться не удастся. Но если материал в структуре диода обладает электролюминесценцией – он будет ей обладать и в Германии, и в Москве.

Гудилин Е.А.: Проводили ли вы оптимизацию структуры диода? Каким образом?

Уточникова В.В.: Оптимизацию проводили по двум критериям. Первый – простой – должны быть приведены в соответствие энергии граничных орбиталей, причем для электронного транспорта важны только энергии LUMO, а для дырочного – только HOMO. Второе – это подбор ортогональных растворителей, поскольку большинство наших эмиттеров нелетучи, и мы вынуждены наносить их из раствора. Так, при использовании КС, растворимых только в этаноле в смеси с толуолом, мы вынуждены заменить дырочно-транспортный слой TPD, растворимый в толуоле, на более инертный по отношению к этому растворителю PVK. Особой задачей было нанесение антрацената иттербия: он растворим только в DMSO, в котором растворимы не только все дырочно-транспортные слои, но и дырочно-инжектирующий слой PEDOT:PSS. Чтобы получить гетероструктуру, мы отжигали PEDOT:PSS при более высокой температуре, чем принято, в результате чего он становился нерастворимым, но терял транспортные свойства. Затем наносили

раствор эмиттера в DMSO и оставляли медленно высыхать. При этом DMSO входил в состав PEDOT:PSS, и его транспортные свойства возвращались.

Зломанов В.П.: Зависят ли люминесцентные свойства от размера частиц?

Уточникова В.В.: Нет, такой зависимости не наблюдалось.

Зломанов В.П.: Можете ли вы предсказать положение полос люминесценции своих соединений?

Уточникова В.В.: Поскольку f-электроны экранированы, положение полос люминесценции ионов РЗЭ почти не меняется в зависимости от поля лигандов. Поэтому их можно предсказать с точностью до нескольких нанометров.

Зломанов В.П.: В чем причина токсичности некоторых ваших соединений?

Уточникова В.В.: В основном соединения не токсичны. Токсичность остальных вызвана одной из следующих причин. Нитротетрафторбензоаты токсичны, поскольку токсичен входящий в их состав лиганд. Мы проверяли это, изменяя ион в составе КС. Модифицированные полимером фториды токсичны, если токсичен полимер на поверхности. Кроме того, некоторые соединения токсичны в виде растворов в DMSO: в водных растворах они проникают в цитоплазму и токсичностью не обладают, а DMSO, который повышает клеточную проницаемость, приводит к их проникновению в ядро клетки, что приводит к токсичности.

Шевельков А.В.: На каком удалении от центрального иона молекулы воды все еще участвуют в гашении люминесценции?

Уточникова В.В.: Роль играют только молекулы в первой координационной сфере. На этом свойстве даже основан метод анализа числа внутрисферных молекул воды по изменению кинетики люминесценции гидрата и комплекса с D₂O. Этот метод показывает хорошие результаты при измерении в растворе, мы же показали, что он хорошо работает и в порошках.

Дорофеев С.Г.: Как вы мерили триплетный уровень?

Уточникова В.В.: По положению максимума 0-0 фононного перехода в спектре фосфоресценции. Чтобы определить 0-0 фононный переход, спектр фосфоресценции раскладывали на гауссианы.

Дорофеев С.Г.: Почему в случае аминокислот вы уверены, что гаситель – именно состояние LMCT? Возможно, в составе кислоты есть гасящие примеси?

Уточникова В.В.: Во-первых, полученные кислоты тщательно очищали, а их состав определяли по совокупности методов. Во-вторых, примесь гасила бы люминесценцию всех соединений этой кислоты, а не только европия; наблюдаемое же поведение говорит о наличии состояния с переносом заряда.

Баранов А.Н.: Правильно ли я понимаю, что прием введение транспортного нейтрального лиганда хорош на данном этапе как экстренное средство, но в дальнейшем этот прием использован не будет?

Уточникова В.В.: Нет, этот подход планируется развивать в дальнейшем. В конце концов, его можно рассматривать как особый выбор хоста, а именно эмиссионные слои на основе допированного эмиттером хоста используются повсеместно в случае эмиттеров на основе иридия.

Васильев Р.Б.: Расскажите о мультифотонной релаксации. На основании чего вы делаете вывод о проявлении этого эффекта?

Уточникова В.В.: На основании постоянства квантовых выходов при разной доле европия и моноэкспоненциальной кинетики погасания люминесценции.

Васильев Р.Б.: Какие условия проявления мультифотонной релаксации?

Уточникова В.В.: Длинные времена жизни лиганда и большая длина пробега экситона в кристалле. Чтобы подтвердить эти требования, мы провели поиск другого соединения, отвечающего этим требованиям – дибензоилметаната европия с фенантролином, - и показали, что он тоже проявляет мультифотонную релаксацию. Длина пробега экситона в нем по данным литературы составляет 250 ангстрем, а в терефталате, по нашим оценкам, около 40 ангстрем.

Казин П.Е.: На какие процессы на диаграмме Яблонского можно наиболее эффективно повлиять, а на какие повлиять практически невозможно?

Уточникова В.В.: Повлиять можно на все эти процессы, но наиболее эффективным является повышение эффективности сенсibilизации и исключение гашения.

Казин П.Е.: Почему запрещенный, казалось бы, внутрисистемный перенос происходит наиболее эффективно?

Уточникова В.В.: Этот процесс происходит без изменения энергии, и потому любое частичное снятие запрета делает его эффективным. Запрет снимается, например, за счет магнитного момента иона и подмешивания f-орбиталей к орбиталям лиганда. Наиболее эффективно это происходит в соединениях гадолиния.

Морозов И.В.: Участвовали ли вы в синтезе лигандов?

Уточникова В.В.: Синтез большинства коммерчески недоступных лигандов проведен моими дипломниками или мной.

Морозов И.В.: Сделанные вами выводы – это результаты ваших исследований или анализа данных литературы?

Уточникова В.В.: Разумеется, я ознакомилась с литературой, однако на ее основании сделанных выводов получить было бы нельзя. Например, в литературе есть данные по энергиям

триплетных уровней лигандов, но нет выводов об их изменении в зависимости от строения. Более того, эти выводы вообще нельзя сделать, так как все данные получены по разным методикам. Особую новизну представляет подход к оптимизации электролюминесцентных свойств – это моя любимая часть работы.

Вацадзе С.З.: Почему в тексте работы вы приводите пять разных значений энергии триплетного уровня бензоат-аниона, а обсуждаете потом только одно?

Уточникова В.В.: Полученные значения отличаются на несколько тысяч обратных сантиметров, что связан с разными методиками определения. В своей работе я показала, какая из методик обладает физическим смыслом, и обсуждаю то значение, которое получено в соответствии с ней.

Вацадзе С.З.: Как можно привлечь расчеты в вашу работу?

Уточникова В.В.: Квантово-химически можно рассчитывать энергии граничных орбиталей, что делается для новых материалов для OLED.

В ходе обсуждения выступили:

Вацадзе С.З. Несомненно, что работа есть, она выполнена на очень высоком уровне. Особенно понравился уход от бета-дикетонатов и внимательное отношение к таким важным вопросам, как измерение триплетного уровня. Работа очень интересная, когда она будет защищена, кафедра получит очень квалифицированного доктора наук.

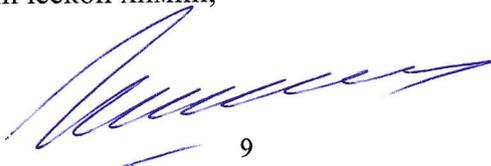
Зломанов В.П. Доклад хорошо подготовлен, видно, что автором не только получено большое число результатов, но что все они очень хорошо осмыслены, и автор очень высоко квалифицирован во всех областях. Рекомендую к защите.

Шевельков А.В. Предлагаю рекомендовать к защите.

Постановили:

Доложенная Уточниковой В.В. работа «Ароматические карбоксилаты лантанидов и люминесцентные материалы на их основе» является актуальной и удовлетворяет требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям. Научный коллоквиум кафедры неорганической химии рекомендует диссертацию Уточниковой В.В. к защите по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Заведующий кафедрой неорганической химии,
д.х.н., проф.



Шевельков А.В.