

Е.К.Трунова, Л.И.Железнова, А.И.Герасимчук, А.С.Бережницкая

МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ β -ДИКЕТОНОВ КАК БАЗОВЫЕ КОМПОНЕНТЫ НАНОКОМПОЗИТНЫХ СИСТЕМ

Разработаны методы синтеза координационных соединений Ge(IV), 3d-металлов и лантанидов с насыщенными и ненасыщенными β -дикетонами. Физико-химическими методами исследования определены их состав, строение и термические характеристики. Установлена корреляция между составом, устойчивостью и свойствами синтезированных комплексов в зависимости от природы лиганда и электронного строения металлов. Показана возможность применения координационных соединений как прекурсоров для получения нано- и субмикронных частиц германия разной морфологии, сложнооксидных покрытий лантана, меди, марганца, металлических и оксидных структур кобальта на углеродных нанотрубках методами CVD-технологий (PE MOCVD, спрей-пиролиз, плазмохимический). Синтезированы металлополимеры на основе комплексов лантанидов с ненасыщенными β -дикетонами и определено влияние природы металла и лигандов на скорость полимеризации. На основе металлополимеров получены наноразмерные пленки (толщина ~ 10 – 30 нм) на кремниевых подложках и созданы планарные гетероструктуры сэндвичевого типа ИТО/PEDOT:PSS/[Ln(mphpd)₃]_n/PVC/Al, для которых наблюдается электролюминесценция. Лантанидсодержащие металлополимеры могут быть использованы в качестве эмиссионных слоев в органических электролюминесцентных устройствах.

Ключевые слова: комплексы, 3d-металлы, лантаниды, β -дикетоны, синтез, наночастицы, люминесценция, полимеры, наноразмерные пленки, светодиоды, CVD-технологии.

ВВЕДЕНИЕ. Развитие современных высоких технологий базируется на использовании новых функциональных материалов с ценными свойствами. Особое внимание уделяется наноматериалам не только по причине уникальной возможности миниатюризации устройств, но и их фундаментального отличия от обычных материалов вследствие приобретения новых свойств, в том числе возникновения квантовых и туннельных эффектов, высочайшей площади поверхности, избыточной поверхностной энергии и реакционной способности наночастиц. В качестве исходных веществ при получении наночастиц из химических соединений используют металлокомплексы (МК) с полидентатными ациклическими или макроциклическими органическими лигандами. Среди огромного класса МК перспективными прекурсорами для синтеза наночастиц являются β -дикетонатные комплексы благодаря относительной простоте их синтеза и низким температурам разложения.

Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины в течение последних десятилетий занимает ведущие позиции в стране по исследованиям в области химии летучих β -дикетонатов металлов. Первые работы в

Украине по изучению координационных соединений в газовой фазе проводились в отделе высокотемпературной неорганической химии (впоследствии — отдел физико-неорганической химии) под руководством академика НАН Украины С.В.Волкова [1–6]. Были разработаны гомо- и гетерофазные методы синтеза β -дикетонатов *sp*-, *d*- и *f*-металлов, определены состав, устойчивость и основные физико-химические свойства соединений. Исследования электронного строения и геометрической структуры β -дикетонатных МК показали, что они представляют собой молекулярные кристаллы, то есть энергия межмолекулярных связей в них существенно меньше энергии внутримолекулярных связей. Эти обстоятельства и определяют способность перехода данных соединений в газообразное состояние без разложения. Следует отметить, что летучесть комплексов не является только следствием принадлежности соединений к молекулярным кристаллам, а существенно зависит от типа межмолекулярных контактов и способов упаковки молекул в кристаллах, а термостабильность во многом определяется их электронным строением. Используя квантово-химические расчеты, спектроскопические исследования, установили закономерности строе-

ния прекурсоров и протекания CVD-процессов, важных для дизайна молекул и проектирования систем и процессов.

В дальнейшем исследования по химии β -дикетонатных комплексов были успешно продолжены в отделе гетерофазного синтеза неорганических соединений и материалов ИОНХ НАН Украины учениками академика С.В.Волкова — Е.А. Мазуренко, Л.И. Железновой, А.И. Герасимчуком:

— разработаны методы синтеза наноразмерных систем на основе новых гомо-, гетероядерных и разнолигандных β -дикетонатов Ge(IV), 3d-металлов и лантанидов, исследованы их структурные характеристики (в твердой и газовой фазах) и термофизические свойства;

— показана возможность применения синтезированных комплексов в качестве прекурсоров наноструктур для CVD-технологий (PE MO-CVD, спрей-пиролиз);

— получены образцы сложнооксидных наноматериалов с использованием синтезированных комплексов;

— на основе изученных особенностей строения и свойств β -дикетонатов показана возможность применения их как прекурсоров при создании эмиссионных слоев в органических электролюминесцентных устройствах полимеризацией, сополимеризацией или интеркаляцией в полимерные матрицы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Теоретические предпосылки использования хелатов металлов в качестве молекулярных строительных блоков основаны на выявленной квантово-химическими расчетами, термическими и масс-спектрометрическими данными зависимости их летучести от координационной насыщенности комплексов, строения лигандов, природы металла, а также газофазной термостабильности и структурных изменений в молекулах прекурсоров, происходящих при их переходе в газовую фазу.

При исследованиях по получению наноматериалов прежде всего проводились квантово-химические расчеты влияния строения координационных соединений на пути и энергетические характеристики фрагментации, механизма и кинетики осаждения, формирование структуры осаждаемого материала. Пути фрагментации координационных систем могут быть предсказаны согласно динамической теории, на основании величин двуцентровых компонент энергии

связи. Однако не все комплексы могут быть рассчитаны. Поэтому, создавая прогностическую модель, необходимо исходить из модели изменения величин энергии связи при воздействии на нее внешнего возбуждения: учитывать свойства координационной связи, изменения заселенности связи, определяющие пути элиминации (лигандный, кислородный, углекислый и др.) при термической фрагментации в реакциях гетерогенного распада комплексов, согласно которым образуются соответствующие фрагменты при осаждении из газовой фазы.

Квантово-химическое моделирование составляет основу для целенаправленного синтеза летучих координационных соединений с заданными свойствами. Возможность “конструирования” молекул посредством сборки скелетной группы атомов лиганда, “подстановки” заместителей и “вставки” центрального атома предполагает гибкое использование различных методов синтеза.

Рассмотрим деструкцию прекурсора и осаждение продуктов реакции на подложке. Нанореактор — это локальный приповерхностный объем, в котором происходят процессы сорбции–десорбции, активации, фрагментации и эпитаксиального роста или других форм самоорганизации наноструктур. Нанореактор можно рассматривать как открытую систему, в которой, в результате воздействия внешних полей и излучений, снижается энтропия и образуются упорядоченные атомно-молекулярные объекты. Их размер и форма определяются механизмом фрагментации молекул прекурсора и механизмом взаимодействия осаждаемых атомных групп.

На макрокинетическом уровне было установлено, что морфология осадков CVD-процессов зависит от температурного режима осаждения [7]. Различаются кинетические области с высокой, средней и низкой энергией активации, характеризующиеся, соответственно, высокой, средней и низкой упорядоченностью образующейся молекулярной структуры. Это позволяет предположить изокинетическую зависимость $\Delta H^\ddagger \approx k \cdot \Delta S^\ddagger$, где ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger — энтальпийный и энтропийный эффекты при осаждении, k — изокинетический размерный коэффициент. При наличии локального связывающего потенциала атомно-молекулярных фрагментов с поверхностью подложки или между собой на микрокинетическом уровне энтропийный эффект отрицательный ($\Delta S^\ddagger < 0$), что приво-

дит к формированию упорядоченных структур. Уменьшить локальный энтальпийный эффект может также наложение полей, вносящих анизотропию в область нанореактора, что автоматически сопровождается образованием упорядоченных наноструктур. Однако главный фактор влияния внешних налагаемых полей — уменьшение порога активации процессов распада молекул наиболее распространенных прекурсоров для CVD. Это является основной причиной того, что для получения тонких пленок и синтеза наноструктур (нанотрубки, квантовые точки, нанопорошки и др.) стали применять модифицированные методы CVD: дополненные или активированные внешними полями и излучениями (PE MOCVD, LA CVD и др.), упорядоченными потоками (молекулярные и ионные пучки, спрей-пиролиз), сопровождающиеся разложением упорядоченных кристаллических структур [8–10].

Установлено, что любой CVD-процесс начинается со стадии зародышеобразования, за которой следуют стадии начального роста, увеличения зерен, перекрывания зерен, и заканчивается образованием сплошной структуры [11]. Этот процесс осаждения является сугубо гомогенным, и толщина слоя осажденного вещества определяется параметрами массопереноса и временем экспозиции. Наноструктуры образуются на стадии первоначального роста и до слияния зерен. Если процесс происходит на подложке, то форма наноструктур зависит от соотношения гомогенной и гетерогенной составляющих роста осадка. Чисто гомогенным является CVD-процесс в объеме, при котором образующиеся наноструктуры представляют собой сфероидные нанопорошки [12]. Состав наноструктур зависит, прежде всего, от состава комплекса-прекурсора, используемого для получения наночастиц. Кроме металла, формирующего комплекс, особую роль играет сам лиганд. Этот факт продемонстрирован на примере получения наночастиц Ge(IV) из его летучих комплексов на основе ацетилацетона (Нас) и гексафторацетилацетона (Нhfa) [13, 14, 16].

Для определения геометрической структуры комплекса Ge(IV) с Нhfa выполнены квантово-химические расчеты его молекулы методом РМЗ, которые показали, что единственным устойчивым соединением является комплекс, соответствующий составу $\text{Ge}(\text{hfa})_2(\text{OH})_2$ с геометрической структурой, приведенной на рис. 1, а. Рас-

сматриваемая молекула представляет собой координационное соединение, в котором лиганды hfa связаны с Ge обычной координационной связью (порядок связи 0.46). Длины и порядки связей в лиганде имеют величины, характерные для hfa в комплексах с другими металлами [15].

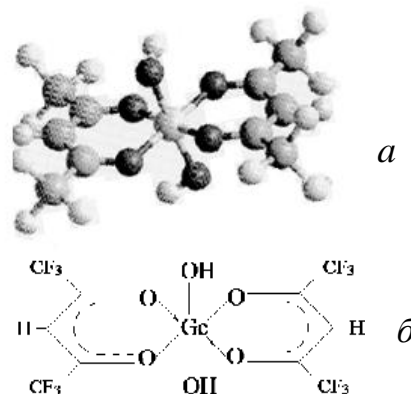


Рис. 1. Оптимизированная (а) и экспериментально определенная (б) структура $\text{Ge}(\text{hfa})_2(\text{OH})_2$. Энергии граничных орбиталей: $E_{\text{ВЗМО}} = -10.65$, $E_{\text{НСМО}} = -1.86\text{эВ}$.

Что касается группы атомов $\text{Ge}(\text{OH})_2$, то порядок связи $\text{Ge}-\text{O}_{(\text{OH})}$ (0.86) выше, чем можно было ожидать (0.5) и приближается к порядку связи $\text{C}-\text{CF}$ лиганда с акцепторными заместителями. Анализируя величины зарядов на ОН-группе, можно сделать вывод, что эта гидроксильная группа играет роль донорного экстралиганда с заметной ионной составляющей связи. Подобное строение комплекса подтверждено результатами спектроскопических исследований (ЭСП, ЯМР, ИК) [14]. Изучение термических свойств $\text{Ge}(\text{OH})_2(\text{hfa})_2$ (низкие температуры сублимации (90–110 °С) и разложения (~140 °С)) показало, что комплекс полностью удовлетворяет требованиям к прекурсор для синтеза наночастиц германия, которые были получены методом высокочастотного низкотемпературного активированного плазмой химического осаждения из газовой фазы (rf PE MOCVD) на различных подложках ($\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Au}$; $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Au}$; $\text{SiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$). Условия rf PEMO CVD-синтеза наноструктур германия (IV) приведены ниже:

$T_{\text{субл.}}$, °С	$T_{\text{синт.}}$, °С	P , Па	Газ-носитель	v_{Ar} , см ³ /мин	τ , мин
90	120	10^3	Ar	50	10

В зависимости от подложки показана возможность получения германиевых наночастиц

разной морфологии (нанотрубки, наносуы, нанодиски) и разного размера (рис. 2). Данные EDX-метода подтвердили присутствие в выращенных структурах подавляющего числа элементного германия (89–92 %) [16]. Замена в β -дикетонате Ge(IV) лиганда (Hhfa на Hacac) приводит к образованию оксидных наноструктур германия. В качестве прекурсора для получения вы-

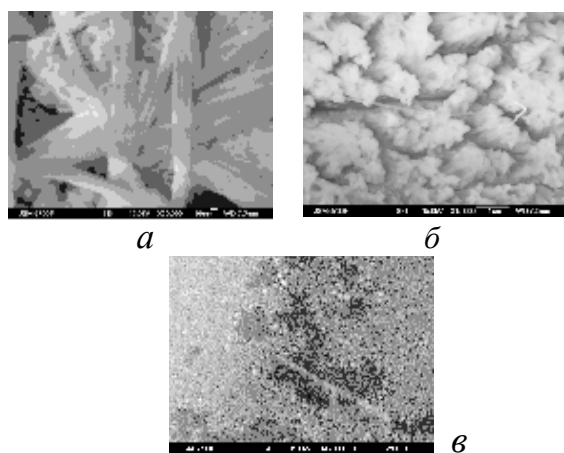


Рис. 2. SEM-микрофотографии наночастиц германия: а — нанотрубки (подложка Al/Al₂O₃/Au, d — 70–200 нм); б — наносуы (подложка SiO₂/Co₃O₄, d — 70 нм, длина ~2.5 мкм); в — нанодиски (подложка Si/SiO₂/Au, d ~30–70 нм). Масштабная метка — 100 нм.

сокодисперсных структур оксида германия использовали водный раствор разнолигандного комплекса ацетилацетоната германия с α, α -дипиридиллом с концентрацией $5 \cdot 10^{-3}$ М. Синтез наноразмерных структур оксида германия (IV) проводили спрей-пиролизом. Оптимальная температура синтеза нано- и субмикронных частиц оксида германия 290 °С. Дальнейшее повышение температуры не приводит к каким-либо образованиям, что может быть объяснено предварительным разложением прекурсора перед его попаданием на реакционную поверхность.

С помощью электронной сканирующей микроскопии исследована морфология полученных структур, энергодисперсионным методом (EDAX) установлен элементный состав соединений. Анализ результатов показал, что структуры представляют собой агломераты сферической формы разной плотности, образованные из наноглобулярных единиц со средним размером частиц 35 нм (рис. 3).

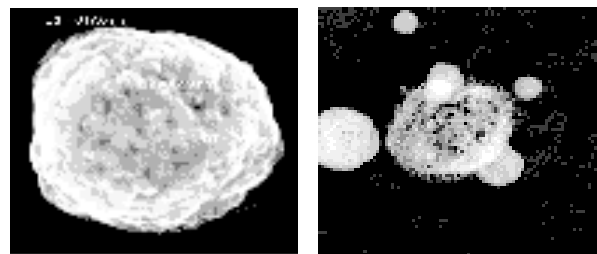


Рис. 3. SEM-микрофотографии образцов наноструктур оксида германия.

Перспективным для получения нанокомпози- тов, содержащих 3d-металлы, является метод низкотемпературного пиролиза при использо- вании летучих разнолигандных β -дикетонатных комплексов благодаря относительной легкости удаления продуктов разложения этих соедине- ний. Пиролиз солевых композиций комплексов различных металлов позволяет получать порош- ковые и керамические сложные оксидные мате- риалы, а также пленочные и толстослойные фун- кциональные покрытия на различных носителях [17]. Гидраты β -дикетонатов двухвалентных пе- реходных металлов имеют низкую летучесть [18], что связано с образованием нелетучих гидрок- со- или оксосоединений при температурах, необ- ходимых для сублимации комплексов. Известно, что ацетилацетонат кобальта является малолету- чим тетрамером или кристаллогидратом, теряю- щим воду при 100 °С, а при 200 °С он разрушает- ся без сублимации [18]. Избежать этого удается при- соединением к β -дикетонатам нейтральных до- норных лигандов (Q), что приводит к образова- нию разнолигандных комплексов (РЛК) [19, 20]. Как правило, в РЛК значительно возрастает ле- тучесть, поскольку в них исключается гидролиз и олигомеризация. Опираясь на результаты иссле- дований группы ученых ИОНХ [15, 20], пришли к выводу, что для получения металлического ко- бальта следует использовать РЛК ацетилацетона- та кобальта с гидразином (gid). Гидразин, входя в состав комплекса, препятствует олигомеризации и способствует формированию летучего термоста- бильного соединения. При термодеструкции ком- плекса выделяющийся гидразин создает восста- новительную атмосферу в реакторе, способствуя образованию металлического кобальта.

Нами проведен теоретический анализ взаи- модействия продуктов фрагментации комплек- сного прекурсора Co(acac)₂(gid)₂ с нанострукту-

рами углерода (нанотубулярных и алмазоподобных), которые образуются при химическом осаждении из газовой фазы данного соединения [21]. Для оценки эффективности взаимодействия $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{gid})_2$ с поверхностью углерода (алмазоподобной и нанотубулярной) проведены квантово-химические расчеты методом РМ3. Для реакции с алмазной решеткой рассчитывались молекулы замкнутой фуллереновой алмазоподобной структуры C_{20} и связь с этой молекулой атома кобальта. Для оценки взаимодействия кобальта с краевыми атомами нанотубулярных структур создана модельная структура C_{16} . Учитывая энергию связи $\text{Co}---\text{C}_{16}$ (184.04 ккал/моль) и $\text{Co}---\text{C}_{20}$ (18.74 ккал/моль), мы пришли к выводу, что при осаждении на нанотубулярных структурах основная часть продукта будет образовываться на начальных стадиях фрагментации молекулы прекурсора и концентрироваться на открытых концах нанотрубок. В случае алмазоподобных структур осадок формируется на стадии полной фрагментации молекулы прекурсора, которая находится на поверхности.

Исследования методами сканирующей электронной микроскопии и электронной микроскопии высокого разрешения наноструктурированных осадков металлического кобальта на поверхности углеродных нанотрубок показали, что химический состав и морфология полученных структур отвечают предложенной теоретической модели. При термораспаде прекурсора образуется металлический кобальт и продукты термической фрагментации лиганда. Поскольку наночастицы Co обладают сильной способностью к окислению кислородом воздуха, на их поверхности присутствует слой антиферромагнитного оксида Co , который, взаимодействуя с металлическим ферромагнитным “ядром”, вносит свой вклад в магнитные свойства частиц. Плакированный алмазный порошок обладает магнитными свойствами. Массив покрытия состоит из совокупности произвольно сросшихся между собой кристаллов, выросших на общее основание. Частицы (≈ 80 – 100 нм), хаотически расположенные на подложке, имеют вид кристаллических шесток. Анализ EDX состава осадка наноструктур на избранном участке образца (рис. 4, *a*) указывает на то, что в основной массе (не учитывая примеси) покрытие состоит из нестехиометрического оксида кобальта (заниженное содержа-

ние кислорода). Структуры представляют собой образования сферической формы со средним размером 20 нм, которые имеют торцевое расположение на углеродных нанотрубках (рис. 4, *б*).

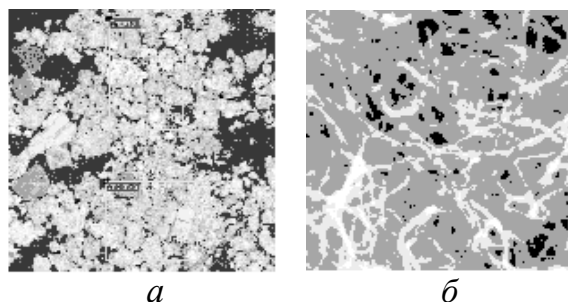


Рис. 4. SEM-микрофотографии: *a* — структура покрытия; *б* — расположение наночастиц кобальта на углеродных нанотрубках.

В последние годы в отделе разрабатываются методы получения наноструктурированных тонких пленок с использованием плазмохимического синтеза. Физические свойства тонких пленок находятся в прямой зависимости от наноморфологии осадков, которая, в свою очередь, определяется свойствами прекурсора (летучестью, механизмом термического разложения, кинетическими параметрами) и режимами осаждения. Для синтеза оксидных пленок в качестве исходных реагентов нами были использованы ацетилацетонат и трифторацетилацетонат индия. Выбор прекурсора базировался на результатах дериватографических и масс-спектрометрических исследований, с учетом возможностей установки плазмохимического низкотемпературного синтеза пленочных покрытий Плазма 600-ТМ. EDX-анализ образцов тонких пленок (рис. 5) показал, что они имеют явно выраженную nanoостровную структуру. Соотношение интенсивностей, отвечающих содержанию индия и кислорода, соответствует стехиометрическому оксиду индия

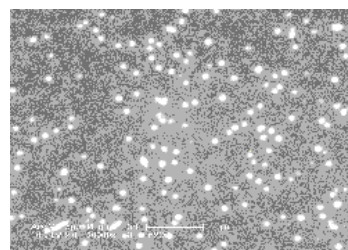


Рис. 5. SEM-микрофотография участка покрытия тонкой пленкой оксида индия.

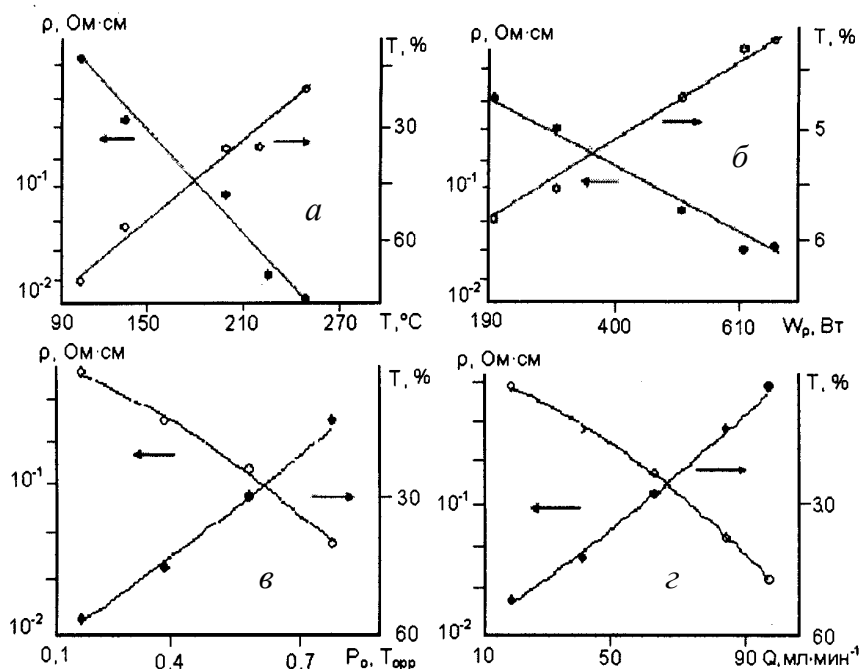


Рис. 6. Зависимость удельного электросопротивления и коэффициента оптического пропускания пленок оксида индия от температуры подложки (а), мощности плазмы (б), давления в рабочей камере (в), потока газа-носителя (з).

In_2O_3 . На поверхности подложки сфероподобные структуры случайно распределены по поверхности субстрата. Анализ распределения частиц по размеру показывает, что наиболее часто встречаются сферические частицы диаметром 75 нм.

На рис. 6 приведены зависимости электросопротивления и оптического пропускания оксида индия от параметров режима осаждения. Увеличение температуры подложки, мощности плазмы, давления в рабочей камере, потока газаносителя приводит к возрастанию числа и увеличению размеров образующихся при осаждении объединенных наноагрегатов. В результате происходит увеличение эффективного сечения проводящей фазы и поверхности подложки, закрытой наноагрегатами, что и объясняет полученные зависимости их электрофизических и оптических свойств от режимов осаждения.

Использование в качестве прекурсоров смеси гомометаллических или гетероядерных β -дикетонатных комплексов лантанидов и/или $3d$ -металлов (Mn, Fe, Ni, Co и др.) оказалось перспективным при получении гетерометаллических магнитных наночастиц для порошковых и керамических сложных оксидных материалов, а так-

же пленочных и толстослойных функциональных покрытий на различных носителях. Выбор методов синтеза сложнооксидных материалов влияет на состав, структуру и размеры частиц.

Тонкие пленки $\text{In}_2\text{O}_3\text{—NiO}$, которые могут применяться в производстве чувствительных элементов к легким углеводородам, были получены при одновременном термораспаде двух металлосодержащих β -дикетонатных комплексов — пентандионата-2,4 и 1,1,1-трифторпентандионата-2,4 индия и бис-2,4-иминопентаната никеля. Пленки осаждались на кремниевые подложки, температура которых составляла 450–500 °С.

Образцы пленок были исследованы с помощью рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии, позволившей непосредственно оценить элементный

состав и структуру оксидного слоя (рис. 7). В результате осаждения смеси β -дикетонатов индия и никеля на поверхности подложки образуется система хаотически сросшихся нанокристаллов оксида никеля с размером ~ 500 нм и отдельных наночастиц оксида индия (~ 90 нм) сферической формы. Таким образом, совместное осаждение оксидов индия и никеля не приводит к образованию каких-либо интероксидных кристаллитов, а массив NiO и сферические частицы In_2O_3 возникают независимо друг от друга.

Хорошие показатели по улучшению функциональных характеристик сложнооксидных материалов могут быть достигнуты при использовании гомогенных исходных растворов из композиций комплексов, если компоненты имеют равномерное распределение на ионном или молекулярном уровне, что является предпосылкой получения высокоомогенных сложнооксидных продуктов. Нами были получены сложные оксиды лантана, меди, марганца методом спрей-пиролиза и нанесением раствора прекурсора на подложку с последующим отжигом. Спрей-пиролизом дисперсные структуры сложнооксидных композиций получали на установке Альбедро (ультразвуковой

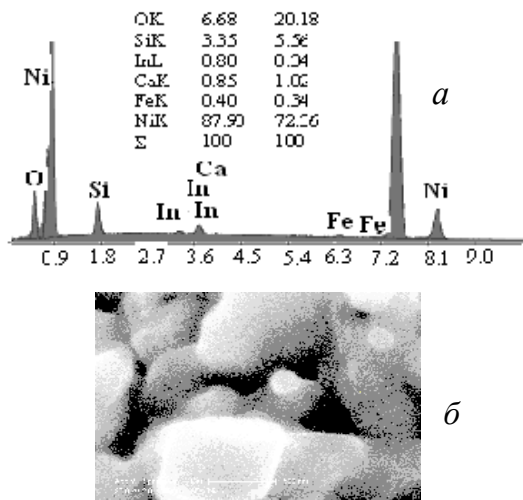


Рис. 7. EDX-распределение (а) и SEM-микрофотография (б) образца покрытия, полученного совместным осаждением β-дикетонатов индия и никеля.

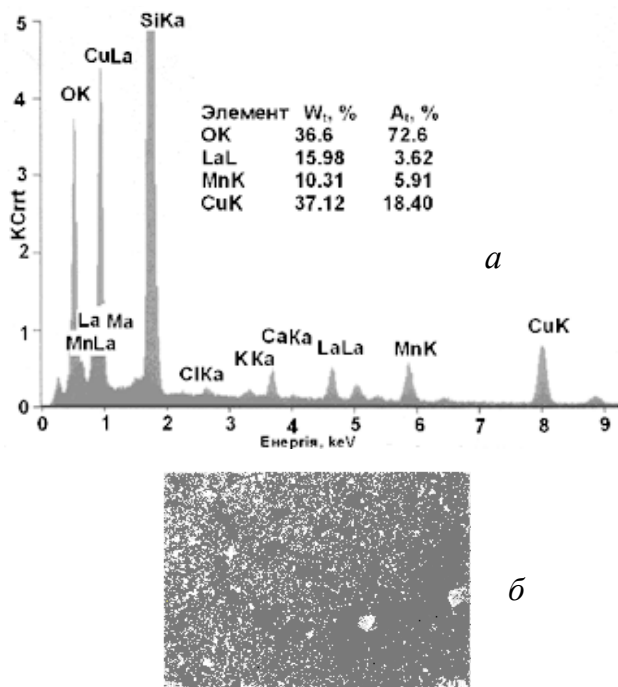


Рис. 8. EDX-элементный анализ (а) и SEM-микрофотография (б) смешанных оксидов лантана, марганца, меди.

небулайзер) с использованием водно-спиртовых растворов формиатов и ацетатов лантана, меди, марганца. Для синтеза сложнооксидных структур распылением раствора прекурсора на подложку использовали растворы ацетилацетонатов La, Mn,

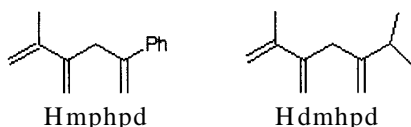
Cu в хлороформе ($\text{La}(\text{acac})_3 \cdot 2\text{DMFA}$, $\text{Mn}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{DMFA}$, $\text{Cu}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Образцы структур сформированы на подложках из монокристаллического кремния и оксида алюминия. Время экспозиции напыления — 15–20 мин, температура подложки ~300 °С. Состав поверхности, состоящий из смешанных оксидов лантана, меди и марганца, исследован в зависимости от режимов осаждения: концентрации компонентов в растворе и температуры осаждения. С помощью EDX-анализа определен элементный состав полученных соединений (рис. 8, а) и показано, что осадок на подложке, состоящий из смешанных оксидов, формируется равномерно. Размер частиц колеблется от 40 до 120 нм (рис. 8, б).

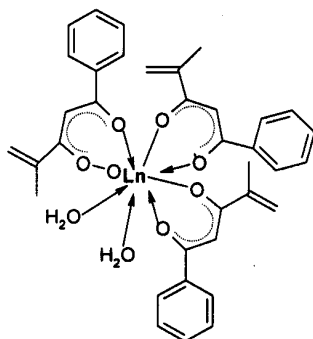
Дальнейшее развитие работ в области химии β-дикетонатов связано с разработкой методов синтеза комплексов лантанидов с β-дикетонами, содержащими ненасыщенные заместители в α-положении хелатного кольца. В то время как комплексы с β-дикетонами, содержащие насыщенные алифатические и ароматические заместители, исследованы достаточно основательно, в литературе практически отсутствуют сведения о комплексах лантанидов с ненасыщенными β-дикетонами, хотя они являются одним из самых перспективных классов соединений для создания электролюминесцентных органических светодиодов (OLED), поскольку обладают высокой термостабильностью, монохромностью излучения и высокой квантовой эффективностью [22–24]. Такие соединения в дальнейшем могут быть использованы в качестве прекурсоров для создания эмиссионных слоев в органических электролюминесцентных устройствах их полимеризацией, сополимеризацией или интеркаляцией в полимерную матрицу. Применение низкомолекулярных комплексов для создания OLED несколько ограничено, что связано с низкой интенсивностью люминесценции, обусловленной агрегацией или кристаллизацией пленок. В связи с этим возникает необходимость синтеза макромолекулярных металлокомплексов, в которых бы все функциональные группы лигандов были связаны с ионами металла. Поэтому целесообразно синтезировать металлополимеры полимеризацией ненасыщенных β-дикетонатных металлокомплексов, а не взаимодействием органической полимерной молекулы с солями металлов, поскольку

в первом случае большая вероятность получения материалов с равномерным распределением металла во всей полимерной матрице.

Были синтезированы и исследованы β-дикетонатные комплексы лантанидов с ненасыщенными заместителями — метакроилацетофеноном (Hmphpd) и 2,6-диметил-гептен-1-дион-3,5 (Hdmhpd) [25—27]:



С использованием физико-химических методов (ЭСП, ИК-спектроскопии, СДО, ДТА) установлены состав ($\text{Ln}(\text{dik})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и строение комплексов. Показано, что ион металла координирует β-дикетонатные лиганды бидентатно-циклически с делокализованной системой π-связей в хелатном кольце. На основании сравнения положения основных полос в ЭСП синтезированных комплексов со спектрами аналогичных насыщенных β-дикетонатов лантанидов можно предположить, что комплексам $\text{Ln}(\text{mphpd})_3$ свойственна C_{3v} -симметрия.



Смещение полос в электронных спектрах поглощения лантанидов при комплексообразовании связано с изменением энергии 4f-орбиталей вследствие их расширения при формировании ковалентных связей между ионами лантанида и лигандами (нефелоксетический эффект). Полосы, соответствующие сверхчувствительным f-f-переходам в ЭСП лантанидов смещены в длинноволновую область по сравнению с их положением в спектрах свободного иона. По смещению максимумов поглощения были рассчитаны параметры ковалентности связи (табл. 1).

Значения нефелоксетического параметра (β), параметров ковалентности (δ, $b^{1/2}$) и сил осцилля-

Т а б л и ц а 1

Параметры ковалентности связи в комплексах лантанидов с метакроилацетофеноном $\text{Ln}(\text{mphpd})_3$

Лантанид	Переход	$P_{\text{экс}} \cdot 10^{-6}$	β	δ	$b^{1/2}$
Pr	$^3H_4 \rightarrow ^3P_0$	8.37	0.9979	0.21	0.032
Nd	$^4I_{9/2} \rightarrow ^2,4G_{7/2,5/2}$	22.0	0.988	1.20	0.077
Sm	$^6H_{5/2} \rightarrow ^6P_{3/2}$	7.2	0.992	0.80	0.063
Eu	$^7F_0 \rightarrow ^5D_2$	9.64	0.991	0.908	0.067
Dy	$^6H_{13/2} \rightarrow ^6F_{7/2}$	5.03	0.9971	0.29	0.038
Ho	$^5I_8 \rightarrow ^5G_6$	4.3	0.996	0.4	0.0447
Er	$^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$	4.41	0.9952	0.49	0.049
Yb	$^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$	4.2	0.9945	0.55	0.052
Tm	$^3H_6 \rightarrow ^3F_3$	3.28	0.993	0.57	0.059

торов (P) свидетельствуют о значительном вкладе ковалентной составляющей в связь металл–кислород. Как видно из таблицы, рассчитанные параметры достаточно хорошо коррелируют, что позволяет сделать вывод о том, что в ряду $\text{Nd} > \text{Eu} > \text{Sm} > \text{Pr} > \text{Dy} > \text{Ho} > \text{Er} > \text{Yb} > \text{Tm}$ с ростом величин δ, $b^{1/2}$, P и увеличением поляризующего действия катионов возрастает ковалентная связь Ln–O в соответствии с правилом Панета–Фаянса.

На основе монокомплексов были синтезированы их металлополимеры методом радикальной полимеризации, который позволяет получать макросоединения однородного химического состава с большими молекулярными массами и высокими выходами и исключает частичную деградацию полимерной цепи. Полимеризацию металлокомплексов проводили при 80 °С в апротонном растворителе (ДМФА) при концентрациях мономера 0.05 моль/л и инициатора 2,2'-азобис(изобутиронитрила) (ДИНИЗ) 0.0005 моль/л в термостате. Для оценки реакционной способности мономерных лантанидных комплексов в реакциях полимеризации были проведены исследования их кинетики полимеризации dilatометрическим методом. Кинетические кривые и параметры полимеризации комплексов приведены на рис. 9 и в табл. 2 соответственно.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что реакционная способность металлокомплексов в реакциях полимеризации зависит от природы металла, и для комплексов с mphpd уменьшается в ряду $\text{Nd} > \text{Eu} > \text{Pr} > \text{Sm} > \text{Er}$. Это может

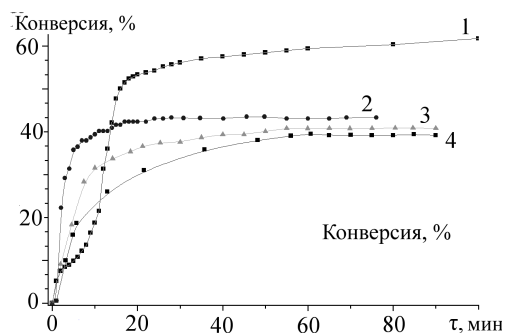


Рис. 9. Кинетические кривые полимеризации металлокомплексов Nd(mphpd)_3 (1), Pr(mphpd)_3 (2), Eu(mphpd)_3 (3), Er(mphpd)_3 (4).

Т а б л и ц а 2

Кинетические параметры полимеризации комплексов Ln(mphpd)_3

Лантанид	$v_p \cdot 10^4$, моль/(дм ³ ·с)	$v_{пр} \cdot 10^4$, с ⁻¹	$K_\Sigma \cdot 10^3$, дм ^{3/2} /(моль ^{1/2} ·с)
Nd	3.15	10.5	19.2
Pr	1.92	6.41	11.7
Eu	2.72	5.43	77.7
Er	0.46	1.52	2.77
Sm	1.34	6.38	8.16

быть связано с наименьшими стерическими осложнениями, возникающими при полимеризации, и устойчивостью комплексов. Поскольку в литературе отсутствуют сведения о полимеризации β-дикетонатных комплексов лантанидов, наши данные сравнивались с аналогичными для комплексов 3d-металлов. Значения скорости полимеризации (v_p) комплексов Ln(mphpd)_3 коррелируют с величинами v_p M(mphpd)_2 ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni}$), приведенными в литературе, а константа скорости (K_Σ) значительно выше. Вероятно, рост константы скорости обусловлен высокой устойчивостью полимерных комплексов лантанидов по сравнению с аналогичными 3d-металлическими соединениями [28, 29].

Строение синтезированных лантанидсодержащих металлополимеров устанавливали по данным ИК- и электронной спектроскопии. Для примера на рис. 10 приведены электронные спектры поглощения трис-комплекса Nd(mphpd)_3 (1) и его металлополимера $[\text{Nd(mphpd)}_3]_n$ (2). Сходство ЭСП мономера и полимера позволяет сде-

лать вывод об одинаковом координационном окружении иона Nd^{3+} как в мономерных, так и в полимерных комплексах. Уменьшение интенсивности всех полос поглощения металлополимеров и их батохромный сдвиг по сравнению со спектрами мономеров свидетельствует об образовании полимерной структуры. Очевидно, что полимеризация не приводит к существенному изменению геометрии координационного полиэдра, а в металлополимерах происходит лишь незначительное ослабление связи металл–кислород.

В ИК-спектрах металлополимеров полоса в области 1640–1680 см^{-1} , отвечающая валентному колебанию двойной связи $\text{C}=\text{C}$, отсутствует, что свидетельствует о наличии в полимерах только конечных ненасыщенных алкильных групп. Полосы валентных колебаний связей $\text{Ln}-\text{O}$ смещаются в низкочастотную область по сравнению с мономерными комплексами, что указывает на ослабление этой связи при полимеризации. Как известно, частота $\nu(\text{M}-\text{O})$ зависит от констант устойчивости комплексов: чем они выше, тем выше значение частоты этого колебания. Поэтому можно считать, что устойчивость металлополимеров будет несколько ниже, чем мономерных хелатов, что, в свою очередь, может быть обусловлено деформацией координационного узла при полимеризации.

Поскольку современным перспективным направлением является создание новых функциональных наноматериаллов, методом динамического рассеивания света была исследована дисперсность синтезированных соединений в рас-

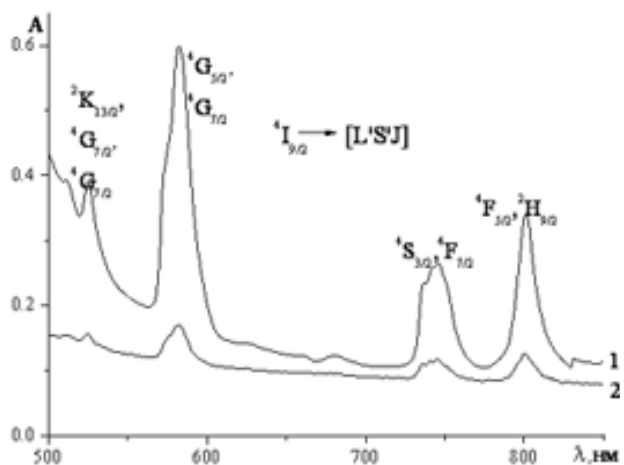


Рис. 10. ЭСП комплекса Nd(mphpd)_3 (1) и металлополимера $[\text{Nd(mphpd)}_3]_n$ (2).

воре диметилформаида и хлороформа. На рис. 11 приведены диаграммы распределения наночастиц комплексов лантанидов с метакроилацетофеноном в различных растворителях, а в табл. 3 — размер наночастиц лантанидных полимеров. Размер частиц в мономерной и полимерной системах несколько отличается, что связано с молекулярной массой комплексов и геометрическим строением молекулы. В полимерных молекулах мономерные звенья соединены в длинные цепи, что обуславливает достаточно жесткую структуру и низкую энтропию. По этой причине полимерные системы подвержены саморганизации и, в зависимости от формы молекулы, будут иметь разный размер: если полимер скручен в клубок,

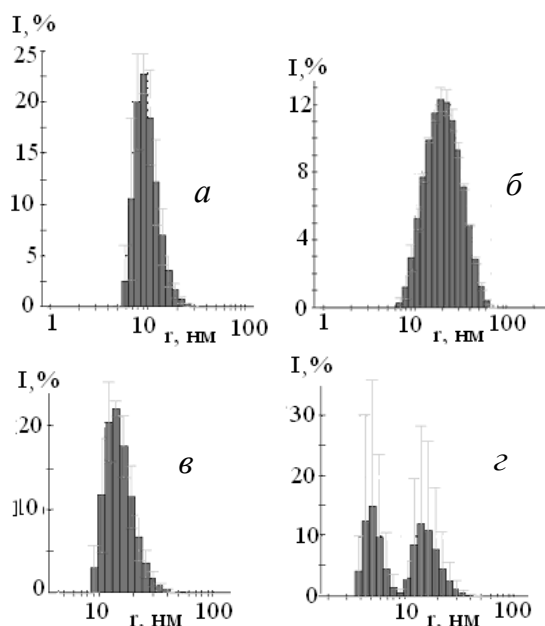


Рис. 11. Диаграммы распределения частиц по радиусам $Nd(mphpd)_3$ (а), $[Nd(mphpd)_3]_n$ (б) в растворе $CHCl_3$; $Eu(mphpd)_3$ (в), $[Eu(mphpd)_3]_n$ (г) в растворе ДМФА.

Т а б л и ц а 3

Размер частиц (r) и интенсивность (I) металлополимеров $[Ln(mphpd)_3]_n$

Лантанид	r , нм	I , %
Pr	69	86.4
Nd	72	95.3
Er	102	86.7
Sm	46	88.0
Eu	10	92.6

его размерность составляет ~ 100 нм, если же сворачивается в глобулу, то ~ 10 нм. Поэтому можно предположить, что полимер Eu имеет глобулярную структуру, а полимеры Pr, Nd, Er, Sm находятся в виде клубка (табл. 3).

Из рис. 11 видно, что, в случае мономерных комплексов явно преобладают частицы одного размера (а, б), то есть система монодисперсна, а в полимерном соединении наблюдается полидисперсное распределение частиц (в, г), что характерно для синтетических полимеров. Поэтому, проводя направленный синтез металлокомплексов (индивидуально для каждого иона лантанидов, в зависимости от электронного строения) и придерживаясь всех условий полимеризации, можно получать как моно-, так и полидисперсную систему.

Размер наночастиц зависит также от растворителя. В растворе диметилформаида размер частиц мономерных лантанидных комплексов и их полимеров составляет 70 и 60 нм (рис. 11, в, г) соответственно, а в растворе хлороформа — 48 и 35 нм (рис. 11, а, б). Бидисперсность системы может усложнить получение однородных пленок, поскольку существует вероятность, что при нанесении пленок агрегативная устойчивость может нарушаться из-за влияния внешних факторов. Кроме того, частицы разного размера имеют разную интенсивность рассеяния света, а следовательно, и различные свойства.

Путем замены растворителя удалось укрупнить частицы дисперсной фазы. К раствору мономерного комплекса европия в хлороформе последовательно вносили небольшие порции ДМФА (рис. 12, а) в системе наблюдалось незначительное укрупнение частиц по сравнению с раствором полимера в чистом хлороформе. При избытке ДМФА ($CHCl_3 : DMFA = 70:30$) размер частиц увеличился почти в 10 раз. Таким образом, заменяя растворитель, можно управлять размером частиц и влиять на свойства материалов, полученных на основе металлополимеров.

Микрофотографии порошков (рис. 13, а, б) и пленок (в, г) подтверждают наноразмерность комплексов и их полимеров с размерами частиц $\sim 2-50$ нм. Для полимерных комплексов прослеживается последовательное соединение мономерных молекул в цепи, при этом структура их более упорядочена. Пленки являются нанодиспер-

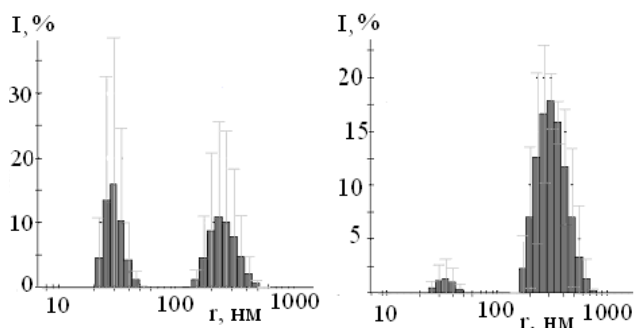


Рис. 12. Диаграммы распределения частиц по радиусам $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3]_n$ в растворе $\text{CHCl}_3 : \text{DMFA} = 80:20$ (а) и 30:70 (б).

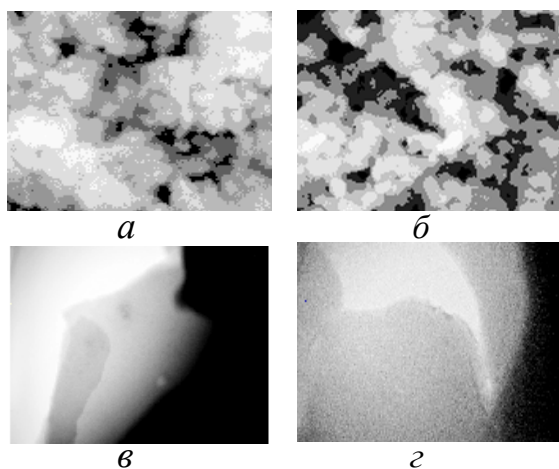


Рис. 13. SEM-микрофотографии порошков $\text{Pr}(\text{mphpd})_3$ (а), $[\text{Pr}(\text{mphpd})_3]_n$ (б) (масштабная метка 500 нм) и пленок $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3]_n$ (в), $[\text{Nd}(\text{mphpd})_3]_n$ (г) (масштабная метка 50 нм).

сными системами с равномерным распределением металла в полимерной матрице. Записанная электронограмма свидетельствует о наличии дальнего порядка в полимерных структурах и подтверждает рентгеноаморфность полученных металлополимеров [30, 31].

С целью установления возможности использования синтезированных соединений как органических слоев OLED было проведено исследование фотолюминесценции синтезированных мономерных и полимерных комплексов лантанидов и пленок на их основе (рис. 14, а, б). Спектры люминесценции металлокомплексов и полимеров аналогичны, что свидетельствует о близком строении их координационных полиэдров. Для комплексов европия наблюдается интенсивная красная люминесценция, отвечающая электро-

дипольным переходам ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ ($j = 0-4$). Наибольшую интенсивность имеют полосы с максимумом при 612–616 нм (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$), при этом эффективность люминесценции металлополимеров значительно выше, чем мономерных комплексов. Спектр фотолюминесценции пленки $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3]_n$ (рис. 14, б) идентичен СЛ в растворах. Полуширина основной полосы люминесценции менее 10 нм, то есть излучение практически монохромное, в то время как известные органические источники дают широкую полосу излучения (~ 100 нм) в этой области спектра. Это важно для дальнейшего использования таких пленок в электролюминесцентных устройствах.

По результатам спектрального исследования были рассчитаны квантовые выходы люминесценции лантанидных комплексов (табл. 4) и показано, что все они имеют высокие $4f$ -люминесцентные характеристики.

Усиление донорной способности β -дикето-

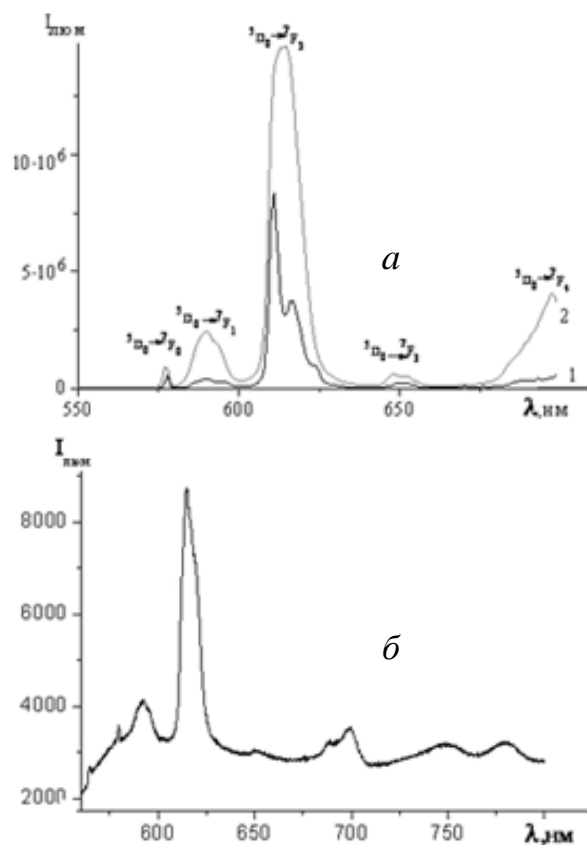


Рис. 14. Спектры люминесценции $\text{Eu}(\text{mphpd})_3$ (1), $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3]_n$ (2) в растворе хлороформа (а) и пленки $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3]_n$ (б). $T = 298$ К, $\lambda_{\text{возб}} = 362$ нм.

Т а б л и ц а 4

Квантовые выходы (ϕ) 4f-люминесценции β -дикетонатных комплексов лантанидов и их металлополимеров

Комплекс	ϕ , отн. ед.	
	Твердое состояние	Раствор
Nd(mphpd) ₃	0.0312	0.00115
[Nd(mphpd) ₃] _n	0.0172	0.00121
Eu(mphpd) ₃	0.0390	0.0089
[Eu(mphpd) ₃] _n	0.0655	0.0232
Yb(mphpd) ₃	0.0022	0.0013
[Yb(mphpd) ₃] _n	0.0032	0.0018

натного лиганда и, соответственно, связи металл-кислород снижает эффективность переноса энергии возбуждения с лиганда на металл, и, как следствие, уменьшает интенсивность люминесценции. Поэтому ослабление связи лантанидов с лигандом по сравнению с акваионом и полимерного комплекса по сравнению с мономером показало, что в синтезированных комплексах и металлополимерах эффективность люминесценции увеличивается.

На основе металлополимеров были получены органические светоизлучающие планарные гетероструктуры (ОСПГ) — многослойные полупроводниковые конструкции с толщиной, на несколько порядков меньшей их линейных размеров. В качестве излучающих слоев использовали металлополимеры [Ln(mphpd)₃]_n (Ln = Eu, Tb, Sm), а транспортных слоев (дырок) — смесь полиэтилендиокситиофен: полистиренсульфонат (PEDOT : PSS).

Нанесение слоя эмиттера осуществляли методом спин-коэйттинга в герметичном боксе, наполненном азотом. Подобное нанесение комплексов не только облегчает процесс изготовления пленки, но и предотвращает разрушение люминесцентного материала, которым часто сопровождается термическое испарение в вакууме. Растворы полимеров готовили в хлороформе (растворитель подбирали с учетом растворимости металлополимера и слоя HTL, так, чтобы его поверхность оставалась невредимой) и наносили на поверхность PEDOT:PSS. Пленки наносили распылением растворов различных концентраций (10^{-2} — 10^{-3} М) на подложку, вращающуюся

со скоростью 1000 об/мин. Катод наносили посредством магнетронного напыления металла (алюминия). Все устройства имели структуру с двумя органическими слоями ИТО/PEDOT : PSS / металлополимеры / Al.

В большинстве случаев вольт-амперные характеристики образцов имеют экспоненциальную зависимость, характерную для *p-n*-перехода. На рис. 15 приведены вольт-амперная кривая (а) и спектр электролюминесценции (б) для двухслойного устройства ИТО/PEDOT : PSS/[Eu(mphpd)₃]_n/Al. Свечение пикселя начинается при 5.5 В, с ростом напряжения происходит интенсивное разгорание пикселя, и, как следствие, наблюдается красная люминесценция, характерная для соединений европия. В спектре электролюминесценции присутствуют характерные для иона европия *f-f*- переходы с основного уровня ⁵D₀, однако, по сравнению со спектрами фотолюми-

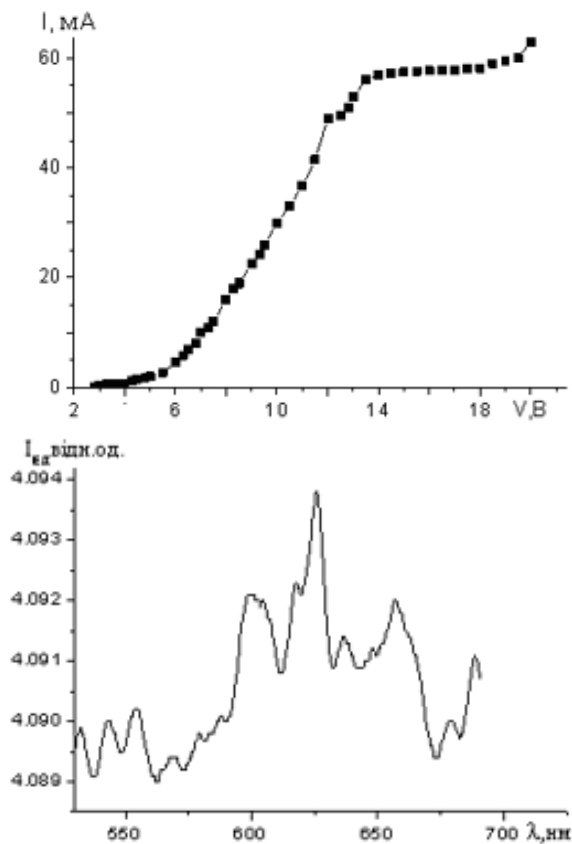


Рис. 15. Вольт-амперная кривая (а) и спектр электролюминесценции (б, 21.4 В, 64 мА) планарной гетероструктуры ИТО/PEDOT : PSS/[Eu(mphpd)₃]_n/Al, скорость вращения подложки 1000 об/мин.

несценции, наблюдается небольшое bathochромное смещение полос, обусловленное наложением нескольких люминесцентных слоев. Спектральные линии несколько уширены, что связано с наличием собственной электролюминесценции проводящего слоя.

Представленные результаты свидетельствуют о перспективности использования лантанидных β -дикетонатных металлополимеров как прекурсоров в органических электролюминесцентных устройствах.

ВЫВОДЫ. Важнейшим направлением исследований β -дикетонатных комплексов $3d$ - и $4f$ -металлов является изучение процессов, происходящих при их сублимации, термораспаде или полимеризации с целью получения материалов с разными функциональными свойствами. Интерес представляют не только конечные оксидные или сложнооксидные продукты, но и интермедиаты, образующиеся в прекурсорах на разных стадиях процесса, которые могут обладать различным составом и своеобразными свойствами. Варьирование температуры процесса пиролиза влияет на характеристики синтезируемых материалов (степень аморфизации, размер частиц, их дефектность, фазовый состав, наличие примесей и т.д.). Целенаправленное изменение состава прекурсоров — один из перспективных путей формирования заданных свойств сложных оксидов. Важнейшим моментом является оптимизация процессов синтеза сложнооксидных материалов с точки зрения минимизации выброса в атмосферу вредных веществ. Соответствующий выбор состава композиций для пиролиза позволяет получать в качестве газообразных продуктов нетоксичные молекулярный азот, воду и углекислый газ.

Спектрально-люминесцентные характеристики синтезированных лантанидных комплексов с ненасыщенными β -дикетонами и металлополимеров на их основе свидетельствуют о перспективности данного направления исследования и возможности использования лантанидных металлополимеров как прекурсоров в органических электролюминесцентных устройствах.

РЕЗЮМЕ. Розроблено методи синтезу координаційних сполук Ge(IV), $3d$ -металів та лантанідів з ненасиченими і ненасиченими β -дикетонами. Фізико-хімічними методами дослідження визначено їх склад, бу-

дову і термічні характеристики. Встановлено кореляцію між складом, стійкістю і властивостями синтезованих комплексів у залежності від природи ліганда і електронної будови металів. Показано можливість застосування β -дикетонатів як прекурсорів для отримання нано- та субмікронних частинок германію різної морфології, складнооксидних покриттів лантану, міді, марганцю, металевих та оксидних структур кобальту на вуглецевих нанотрубках методами CVD-технологій (PE MOCVD, спрей-піроліз, плазмохімічний). Синтезовано металлополімери на основі комплексів лантанідів з ненасиченими β -дикетонами та визначено вплив природи металу і лігандів на швидкість полімеризації. На основі металлополімерів отримано нанорозмірні плівки (товщина ~ 10 — 30 нм) на кремнієвих підкладках і створено планарні гетероструктури сендвічевого типу ITO/PEDOT : PSS/[Ln(mphpd)₃]_n/PVC /Al, для яких спостерігається електролюмінесценція. Лантанідвмісні металлополімери можуть бути використані в якості емісійних шарів в органічних електролюмінесцентних пристроях.

Ключові слова: комплекси, $3d$ -метали, лантаніди, β -дикетони, синтез, наночастинки, люмінесценція, полімери, плівки, світлодіоди, CVD-технології.

SUMMARY. Methods of synthesis of Ge(IV), $3d$ -metal and lanthanide coordination compounds with saturated and unsaturated β -diketones are designed, their composition, structure and thermal properties were determined. The correlation between the properties of complexes and the nature of the ligand and the electronic structure of metal was established. The possibility of using the β -diketonates as precursors for obtaining germanium nano- and submicron particles of different morphology, lanthanum, copper, manganese complex oxide coatings and cobalt metallic and oxide structures on carbon nanotubes by CVD-technology (PE MOSVD, spray-pyrolysis, plasma-chemical methods) was shown. Metallopolymers based on lanthanide complexes with unsaturated β -diketones were obtained. The influence of the nature of metal and ligand on the polymerization rate was established. On the basis of the metallopolymers nanoscale films (~ 10 — 30 nm thickness) on silicon substrates were obtained and planar sandwich-type ITO/PEDOT : PSS/[Ln(mphpd)₃]_n/PVC/Al heterostructures showing electroluminescence were designed. The lanthanide-containing metallopolymers can be used as emissive layers in organic electroluminescent devices.

Keywords: complexes, $3d$ -metals, lanthanides, β -diketones, synthesis, nanoparticles, luminescence, polymers.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волков С.В., Железнова Л.И., Мазуренко Е.А. // Укр. хим. журн. -1977. -43, № 3. -С. 289—291.

2. Герасимчук А.И., Мазуренко Е.А., Волков С.В., Маслов В.Г. // Теорет. и эксперимент. химия. -1978. -15, № 2. -С. 220—226.
3. Бублик Ж.Н., Мазуренко Е.А., Волков С.В. // Укр. хим. журн. -1978. -44, № 11. -С. 1214—1217.
4. Герасимчук А.И., Мазуренко Е.А., Волков С.В. // Журн. структур. химии. -1980. -21, № 2. -С. 168—171.
5. А.с. СССР № 1334645. -Опубл. 14.07.1987.
6. Герасимчук А.И., Мазуренко Е.А., Волков С.В. // Укр. хим. журн. -1982. -48, № 8. -С. 787—790.
7. Герасимчук А.И., Мазуренко Е.А. // Там же. -1991. -57, № 11. -С. 1123—1125.
8. Gerasimchuk A.I., Mazurenko Y.A., Zhelezнова L.I. // 12 Euro CVD Conf. Sept.5–10, 1999, Barcelona, Spain. -P. 12.
9. Gerasimchuk A.I., Volkov S.V., Mazurenko Y.A., Ovsiannikov V.P. // Proc. Second Asian CVD conf. May 28–30, 2001, Gyongju, Korea. -P. 12.
10. Герасимчук А.И. // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. -2005. -3, № 3. -С. 825—833.
11. Пауэлл К., Оксли Дж., Блочер Дж. Осаждение из газовой фазы. -М.: Атомиздат, 1970.
12. Герасимчук А.И., Мазуренко Е.А. // Укр. хим. журн. -1999. -65, № 6. -С. 83—88.
13. Мазуренко Е.А., Дорошенко М.Н., Герасимчук А.И. // Там же. -2008. -74, №11. -С. 3—15.
14. Дорошенко М.М., Железнова Л.И., Трачевский В.В., Мазуренко Е.А. // Там же. -2012. -78, № 11–12. -С. 94—97.
15. Герасимчук А.И., Железнова Л.И., Мазуренко Е.А. и др. // Наноструктурное материаловедение. -2010. -№ 4. -С. 24—38.
16. Дорошенко М.Н. Железнова Л.И., Мазуренко Е.А. // Укр. хим. журн. -2012. -78, № 8. -С. 75—77.
17. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. -М.: Физматлит, 2005.
18. Гуревич М.З., Сас Т.М., Лебедева Н.Е. и др. // Журн. неорганич. химии. -1975. -20, № 2. -С. 1073—1077.
19. Батыр Д.Г., Балан В.Т., Марченко Г.Н. // Изв. АН Молд.ССР. Сер. биол. и хим. наук. -1973. -1073, № 1. -С. 61—72.
20. Бублик Ж.Н., Волков С.В., Мазуренко Е.А. // Журн. неорганич. химии. -1984. -29, № 1. -С. 132—137.
21. Герасимчук А.И., Железнова Л.И., Роговцов О.О., Трунова О.К. // Укр. хим. журн. -2014. -81, № 11. -С. 9—13.
22. Каткова М.А., Витухновский А.Г., Бочкарёв М.Н. // Успехи химии. -2005. -74. -Вып. 12. -С. 1193—1215.
23. Eliseeva S.V. // Chem. Soc. Rev. -2010. -39, № 1. -P. 189—227.
24. Binnemans K. // Chem. Rev. -2009. -109. -P. 4283—4374.
25. Бережницкая А.С., Савченко И.А., Трунова Е.К. и др. // Доп. НАН України. -2012. -№ 11. -С. 132—138.
26. Федоров Я.В., Бережницкая А.С., Трунова Е.К., Мельник О.В. // Укр. хим. журн. -2013. -79, № 3. -С. 25—32.
27. Савченко И.О., Бережницкая О.С., Федоров Я.В. та ін. // Композит. материалы. -2013. -6, № 1. -С. 52—58.
28. Зуб В.Я., Бережницкая А.С., Савченко И.А. и др. // Координац. химия. -2004. -30, № 10. -С. 753—757.
29. Мазуренко С., Бережницкая О., Зуб В. та ін. // Композ. полимер. материалы. -2001. -23, № 2. -С. 3—9.
30. Berezhnitska O., Savchenko I., Denysova Z. et al. // Molecular and Liquid Cryst. -2014/ -590. -P. 58—65.
31. Денисова З.Л., Олексенко Ф.И., Бережницкая А.С. и др. // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. -2013. -Вып. 48. -С. 69—72.