

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Лунёв Алексей Михайлович

**МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КАРКАСНЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ
АЗОЛКАРБОКСИЛАТОВ ЛАНТАНОИДОВ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА,
ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА**

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени

кандидата химических наук

1.4.1 — Неорганическая химия

Научный руководитель:
к.х.н., Белоусов Юрий Александрович

Москва — 2022

Содержание

Список сокращений и условных обозначений	3
1. Введение	4
2. Обзор литературы	9
2.1. Люминесценция комплексов лантаноидов	9
2.2. Комплексные соединения лантаноидов	20
2.3. Люминесцентные сенсорные материалы на основе комплексов РЗЭ	31
3. Экспериментальная часть	39
3.1 Методы исследования	39
3.2 Синтез лигандов	40
3.3 Синтез комплексных соединений	43
3.4 Сенсорные измерения	46
4. Обсуждение результатов	47
4.1. Синтез органических лигандов	47
4.2 Комплексные соединения с [1 <i>H</i>]-пиразол-3,5-дикарбоновой кислотой	53
4.2. Комплексные соединения с [1 <i>H</i>]-1,2,3-триазол-4,5-дикарбоновой кислотой	62
4.3. Разнолигандные комплексные соединения с [1 <i>H</i>]-1,2,3-триазол-4,5-дикарбоновой кислотой и формиат-анионом	80
4.4. Комплексные соединения с 1-карбоксиметил-[1 <i>H</i>]-пиразол-3,5-дикарбоновой кислотой	100
5. Выводы	114
6. Список литературы	115
7. Приложение	126

Список сокращений и условных обозначений

λ_{em} – длина волны регистрации эмиссии

λ_{ex} – длина волны возбуждающего излучения

CCDC – Кембриджский структурный банк данных

H₃Pz – 1*H*-пиразол-3,5-дикарбоновая кислота

H₃TDA – 1*H*-триазол-4,5-дикарбоновая кислота

H₃PzAc – 1-карбоксиметил-[1*H*]-пиразол-3,5-дикарбоновая кислота

H₂Suc – янтарная кислота, Suc²⁻ - сукцинат-анион

IC – внутренняя конверсия

ISC – интеркомбинационная конверсия

ВЖВС – время жизни возбуждённого состояния

МОКП, MOF – металлоорганический каркасный полимер, metal-organic framework

РФА – рентгенофазовый анализ

ЭДРС – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

1. Введение

Актуальность темы

Уникальные люминесцентные свойства соединений лантаноидов, вызванные $f-f$ переходами в их электронной оболочке, позволяют создавать различные материалы с особыми эмиссионными, термометрическими и сенсорными свойствами. В настоящее время достигнуто глубокое понимание механизма и особенностей люминесценции монометаллических молекулярных комплексов индивидуальных лантаноидов, прежде всего тербия и европия, и существуют теоретически обоснованные и экспериментально подтверждённые правила, позволяющие создавать эффективные эмиссионные материалы для различных задач. Однако даже небольшое усложнение состава – переход к координационным полимерам различной размерности, включая пористые 3D-МОКП* (металл-органические каркасные полимеры), или получение смешаннометаллических комплексов, содержащих два и более различных иона Ln^{3+} , существенным образом усложняет задачу. Эмиссионные спектры и кинетические кривые затухания люминесценции в таком случае существенно усложняются. В то же время, именно смешаннометаллические комплексы, содержащие два люминесцентных иона одновременно, оказываются весьма перспективными для создания сенсорных материалов, люминесцентных термометров, источников белого света и др. Особый интерес представляют ратиометрические сенсорные материалы, в которых аналитическим сигналом выступает соотношение интенсивностей полос, отвечающих люминесценции двух различных ионов Ln^{3+} .

Одно из наиболее многообещающих возможных применений МОКП – создание сенсорных материалов на их основе для детектирования малых молекул и неорганических ионов. Подбор материала с необходимым размером пор под характеристики аналита позволяет решить проблемы регенерации и увеличить селективность сенсоров. Для направленного синтеза лантаноид-содержащих МОКП наиболее эффективно применение ароматических поликарбоновых кислот, причём производные гетероароматических циклов – азолкарбоновые кислоты – выгодно отличаются от традиционно используемых производных бензола: в них минимизировано количество связей C–H, тушащих люминесценцию, а наличие атомов азота стабилизирует структуру благодаря их участию в координации металла. Тем не менее, азолкарбоксилаты в значительно меньшей степени представлены в литературе по сравнению с гомоароматическими карбоксилатами.

* Этот термин является устоявшимся русским аналогом англоязычного термина MOF, Metal-Organic Frameworks

Цель работы

Синтез, изучение строения и люминесцентных свойств новых азолкарбоксилатов лантаноидов со структурой МОКП и изучение возможности их применения в качестве ратиометрических сенсорных материалов для детектирования воды и неорганических ионов.

Объекты исследования

Комплексные соединения ионов Ln^{3+} (La-Lu) с анионами азолкарбоновых кислот, а именно: 3,5-пиразолдикарбоновой кислоты (H_3Pz), [1*H*]-1,2,3-триазол-4,5-дикарбоновой кислоты (H_3TDA) и 1-карбоксиметил-[1*H*]-пиразол-3,5-дикарбоновой кислоты (H_3PzAc), а также смешаннометаллические комплексные соединения.

Конкретные задачи работы

1. Синтез лигандов, включая ранее не описанный лиганд 1-карбоксиметил-[1*H*]-пиразол-3,5-дикарбоновую кислоту, их характеристика комплексом физико-химических методов;
2. Синтез комплексов индивидуальных РЗЭ, получение веществ в виде монокристаллов, изучение структуры соединений и границ переходов между различными структурными типами комплексов по ряду РЗЭ;
3. Изучение фотолюминесцентных свойств комплексов индивидуальных РЗЭ; определение энергии триплетного уровня лигандов по низкотемпературным спектрам фосфоресценции комплексов Gd^{3+} ;
4. Оптимизация условий синтеза однофазных образцов смешаннометаллических комплексов, содержащих пары РЗЭ Eu-Tb, Eu-Gd, Tb-Gd, изучение эффективности переноса энергии между ионами и концентрационного тушения;
5. Создание ратиометрических люминесцентных сенсоров для определения содержания воды в апротонных растворителях и D_2O на основе наиболее перспективных соединений, а также для определения неорганических катионов в воде;
6. Установление факторов, влияющих на возникновения сенсорного отклика.

Научная новизна

1. Синтезирован новый лиганд 1-карбоксиметил-[1*H*]-пиразол-3,5-дикарбоновая кислота (H_3PzAc). Впервые были синтезированы 63 новых моно- и смешаннометаллических лантаноид-содержащих МОКП на основе H_3PzAc и [1*H*]-1,2,3-триазол-4,5-дикарбоновой кислоты (H_3TDA) и установлены 10 кристаллических структур азолкарбоксилатов

лантаноидов. Впервые установлены кристаллические структуры лиганда H_3PzAc , а также двух побочных продуктов синтеза лигандов.

2. Впервые для азолкарбоксилатов лантаноидов выявлены эффекты концентрационного тушения и сенсбилизации люминесценции иона Eu^{3+} ионами Tb^{3+} .
3. Получены новые чувствительные люминесцентные сенсорные материалы на основе гидратов азолкарбоксилатов РЗЭ для детектирования воды в D_2O и апротонных органических растворителях.
4. Впервые синтезировано и систематически исследовано семейство разнолигандных анионных комплексов лантаноидов, содержащих анионы TDA^{3-} и $HCOO^-$, а также катионы $NMe_2H_2^+$, что позволило создать первый ратиометрический сенсорный материал для определения ионов Zn^{2+} в водных растворах.

Положения, выносимые на защиту

1. Методики воспроизводимого гидротермального и сольвотермального синтеза комплексов лантаноидов с азолкарбоновыми кислотами, а также выявленные области существования их различных структурных типов по ряду лантаноидов
2. Результаты исследования люминесцентных свойств полученных соединений, в том числе обнаружены эффекты подавления концентрационного тушения при «разбавлении» катионов Eu^{3+} ионами Gd^{3+} и сенсбилизации люминесценции ионов Eu^{3+} ионами Tb^{3+} ;
3. Результаты исследования сенсорных свойств материалов на основе комплексов $[Ln_4(TDA)_4]$, $Ln=Eu_xTb_{1-x}$ ($x=0.05, 0.1, 0.15, 0.20$) и $[Ln(PzAc)]$ ($Ln=Eu_{0.05}Tb_{0.95}$) при определении воды в органических растворителях и D_2O .
4. Результаты исследования сенсорного материала на основе комплекса $\{(NMe_2H_2)[(Ln(TDA)(HCOO))]\}_n$, $Ln=Eu_{0.1}Tb_{0.9}$, проявляющий селективный ратиометрический сенсорный отклик на катионов цинка, а также установление факторов, влияющих на возникновение сенсорного отклика.

Практическая и теоретическая значимость работы

1. Разработаны методы синтеза нового лиганда и новых координационных соединений лантаноидов со структурой МОКП, перспективных для различных практических применений, в частности создания люминесцентных сенсоров. Предложены новые материалы для детектирования воды в апротонных органических растворителях и D_2O , а также катионов Zn^{2+} в воде. Разработанный алгоритм выявления факторов, вызывающих ратиометрический сенсорный отклик, основанный на комплексном применении спектроскопических, аналитических и кинетических методов, может быть использован

для изучения новых материалов. Разработаны подходы для формирования чувствительных сенсорных материалов с ратиометрическим откликом на аналиты, содержащие ОН-связи и на катионы металлов.

2. Изученные кристаллические структуры депонированы в Кембриджском структурном банке данных (CCDB); определённые в работе люминесцентные характеристики (спектры возбуждения и эмиссии, времена жизни возбуждённых состояний) могут быть использованы как справочные данные.
3. Материалы диссертации послужили основой для разработки задачи спецпрактикума кафедры неорганической химии химического факультета и факультета наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова (2020-2022). Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (19-03-00263, 20-33-70208, 20-33-90285).

Личный вклад автора

В основу работы легли результаты научных исследований, которые проводились автором лично или при его непосредственном участии в 2018-2022 гг. во время обучения в очной аспирантуре на кафедре неорганической химии Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Личный вклад автора состоял в постановке задач, анализе и систематизации литературных данных, подготовке, планировании и проведении экспериментов, а также обработке, интерпретации и обобщении полученных результатов, подготовке публикаций по теме диссертации и представлении докладов на научных конференциях. Выполнение некоторых пунктов диссертационной работы проводилось при участии студентов лаборатории Химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов (Гончаренко В.Е., Иванова А.А., Архипов И.А., Власова Ю.С.), а также в рамках выполнения ряда курсовых работ, которыми руководил диссертант, и выполнения дипломной работы студентки Сидорук А.В., соруководителем которой выступает диссертант. Монокристалльный эксперимент выполнялся в ИОНХ РАН д.х.н., проф. Кискиным М.А. и к.х.н., с.н.с. Беззубовым С.И., а также на кафедре Физической химии Химического факультета МГУ д.х.н., проф. Лысенко К.А., студентами Гончаренко В.Е. и Гудованным А.О; обработка и интерпретация результатов выполнялась совместно с автором работы. Электронную микроскопию проводил к.х.н., с.н.с. Петухов Д.И. Некоторые спектральные исследования проводились в ФИАН РАН совместно с д.х.н., в.н.с. Тайдаковым И.В., а также аспирантами Вараксиной Е.А. и Коршуновым В.М.

Апробация работы

Результаты работы были представлены на следующих конференциях в виде устных и стендовых докладов: XVII Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: низкоразмерные функциональные материалы» (стендовый), 2018; Всероссийская конференция “V Российский день редких земель” (устный), 2019; а также в качестве соавтора в рамках руководства научной работой студентов на конференциях: Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных Ломоносов (2019, 2020, 2021); 5th EuChemS Inorganic Chemistry Conference (EICC-5) 2019; XVIII Конференция молодых ученых "Актуальные проблемы неорганической химии. К 150-летию Периодического закона Д.И. Менделеева" (2019); XI Конференция молодых учёных по общей и неорганической химии (2021); XXVIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии, XIX Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений» (2022).

По результатам работы **опубликованы 7** статей в научных журналах, индексируемых в международных базах данных.

Объём и структура работы

Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов, списка литературы и приложения. Материал изложен на 140 страницах печатного текста, содержит 89 рисунков и 26 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 150 ссылок.

2. Обзор литературы

2.1. Люминесценция комплексов лантаноидов

Лантаноидами принято называть химические элементы, в которых происходит заполнение $4f$ подуровня электронной оболочки. В соединениях лантаноиды чаще всего проявляют степень окисления +3 (за исключением Се, обладающего также устойчивой степенью окисления +4) и обладают электронной конфигурацией $[\text{Xe}]4f^n$. При этом электроны $4f$ -подуровня для лантаноидов являются внутренними, и поэтому их вклад в образование химической связи является несущественным.

Экранирование $4f$ -орбиталей приводит к слабой зависимости положения энергетических уровней от химического окружения, что обуславливает стабильность спектроскопических характеристик любого иона лантаноида и выражается в близости спектров поглощения и люминесцентных спектров для различных соединений одного и того же катиона Ln^{3+} .

Люминесценция лантаноидов связана с электронными $f-f$ переходами*, которые запрещены по чётности согласно правилам отбора. Этот запрет приводит к низким коэффициентам экстинкции для ионов лантаноидов, а также к высоким временам жизни возбуждённых состояний. За исключением La^{3+} (f^0) и Lu^{3+} (f^{14}), в катионах которых $f-f$ переходы невозможны, все ионы Ln^{3+} способны проявлять люминесценцию под действием внешнего возбуждения.

Легче всего классифицировать лантаноиды по характерному спектральному диапазону люминесценции трёхзарядных катионов: соединения Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Sm^{3+} и Tm^{3+} проявляют люминесценцию в видимом диапазоне (рисунок 1); для соединений Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} более характерным является ИК-излучение; Gd^{3+} в силу высокой разницы между основным и возбуждённым состояниями способен к эмиссии в УФ-области†. Характеристичные полосы излучения кратко приведены в таблице 1.

* Для Ce^{3+} возможна сине-фиолетовая люминесценция за счёт $5d-4f$ электронных переходов, рассмотрение которой выходит за рамки настоящего обзора.

† Строго говоря, для Sm^{3+} , Tm^{3+} , Dy^{3+} наблюдаются переходы не только в видимой, но и в ИК области. Аналогично для Pr^{3+} , Ho^{3+} существуют переходы малой интенсивности в видимой области спектра.

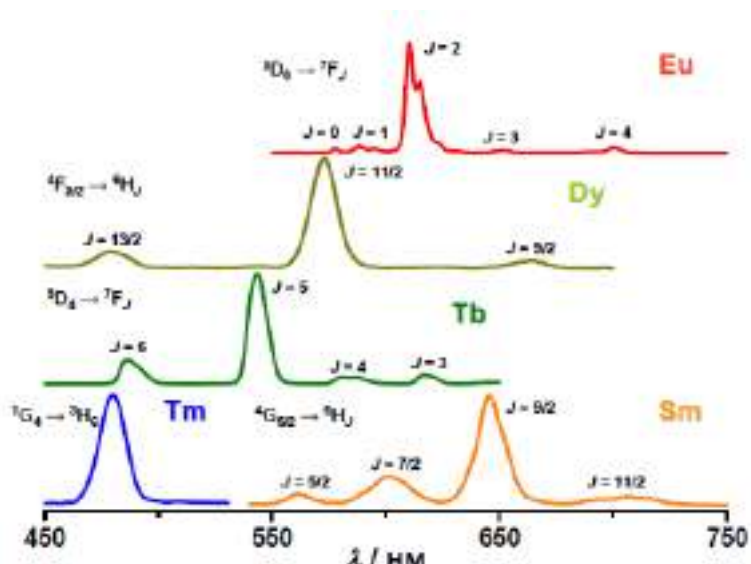


Рисунок 1. Примеры спектров люминесценции соединений Eu^{3+} , Dy^{3+} , Tb^{3+} , Tm^{3+} , Sm^{3+} .

Таблица 1.* Основные полосы эмиссии для Ln^{3+} . Также приведены времена жизни возбуждённого состояния аквакомплексов Ln^{3+} [1].

Ион, конфиг.	Возб. уровень ^{а)}	Кон. уровень	$\lambda_{\text{ЕМ}}$, нм ^{б)}	Цвет эмиссии ^{в)}	$\tau_{\text{H}_2\text{O}}$, мкс ^{г)}	$\tau_{\text{D}_2\text{O}}$, мкс ^{д)}
Eu [Xe]4f ⁶	<u>⁵D₀</u> (17 300)	⁷ F _j , j=0-6	580, 590, <u>615</u> , 650, 720, 750, 820	Красный	112.4	4020
	⁵ D ₁	⁷ F _j , j=0-4	525, 535, 557, 585, 625		108	4100
	⁵ D ₂	⁷ F _j , j=0-4	462, 470, 487, 510, 535			
Tb [Xe]4f ⁸	⁵ D ₄ (20 500)	⁷ F _j , j=6-0	490, <u>545</u> , 580, 620, 650, 660, 675	Зеленый	442 [2]	3800
Gd [Xe]4f ⁷	⁶ P _{7/2} (32 200)	⁸ S _{7/2}	315	УФ	1480	н.д.
Sm [Xe]4f ⁵	<u>⁴G_{5/2}</u> (1 7900)		560, 595, <u>640</u> , 700, 775	Оранжевый, ИК	2.69	60
	⁴ G _{5/2}	⁶ F _j , j=1/2-9/2	870, 887, 926, 1010, 1150		2.7	
	⁴ G _{5/2}	⁶ H _{13/2}	877			
Dy [Xe]4f ⁹	<u>⁴F_{9/2}</u> (21 100)	⁶ H _j , j=15/2-9/2	475, <u>570</u> , 660, 750	Желто- зеленый	2.49	42[3]
	⁴ I _{15/2}	⁶ H _j , j=15/2-9/2	455, 540, 615, 695		2.6	

* а) – в скобках приведена энергия наиболее устойчивого возбуждённого уровня (в см⁻¹); б) длина волны наиболее интенсивного перехода подчеркнута; в) цвет люминесценции может варьироваться для различных соединений; г), д) – времена жизни возбуждённого состояния акваионов $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ и $[\text{Ln}(\text{D}_2\text{O})_9]^{3+}$ в растворах хлоридов в H_2O и D_2O соответственно.

Ион, конфиг.	Возб. уровень ^{a)}	Кон. уровень	$\lambda_{EM}, \text{нм}^{b)}$	Цвет эмиссии ^{b)}	$\tau_{H_2O}, \text{мкс}^{c)}$	$\tau_{D_2O}, \text{мкс}^{d)}$
Nd [Xe]4f ³	⁴ F _{3/2} (11 460)	⁴ I _j , j = ⁹ / ₂ - ¹³ / ₂	900, <u>1060</u> , 1350	ИК	0.031	0.14
Yb [Xe]4f ¹³	² F _{5/2} (10 250)	² F _{7/2}	980	ИК	0.031	3.95

Металл-центрированная эмиссия соединений лантаноидов – излучательная релаксация возбуждённого состояния катиона, которая зависит от положения энергетических уровней и описывается диаграммой Дике (рисунок 2). В терминологии спектроскопических термов основное и возбуждённые состояния определяются правилами Хунда, что в итоге образует основной набор возбуждённых синглетных состояний. Также эти уровни расщепляются под действием эффекта Штарка, выражающееся в спектрах люминесценции как расщепление полосы испускания на несколько.

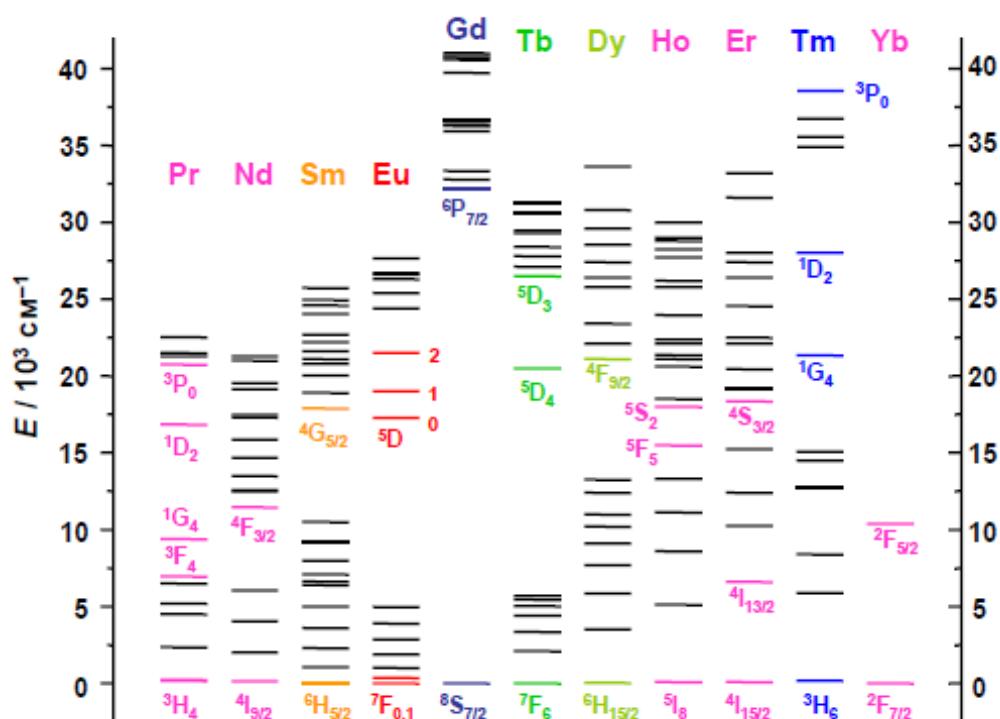


Рисунок 2. Расположение энергетических уровней Ln³⁺ (диаграмма Дике) [4].

Незначительный вклад *f*-орбиталей в образование связей приводит к слабому изменению геометрии соединений при переходе из основного энергетического состояния в возбуждённое и обратно. Это отличает соединения Ln³⁺, например, от органических молекул, в которых возбуждение обычно приводит к изменению геометрии молекулы, и, как следствие, к перераспределению молекулярных орбиталей и возникновению значительного Стоксова сдвига в спектрах поглощения и эмиссии (рисунок 3). Это позволяет использовать соединения

лантаноидов для разработки эмиссионных материалов со стабильными оптическими характеристиками [5,6].

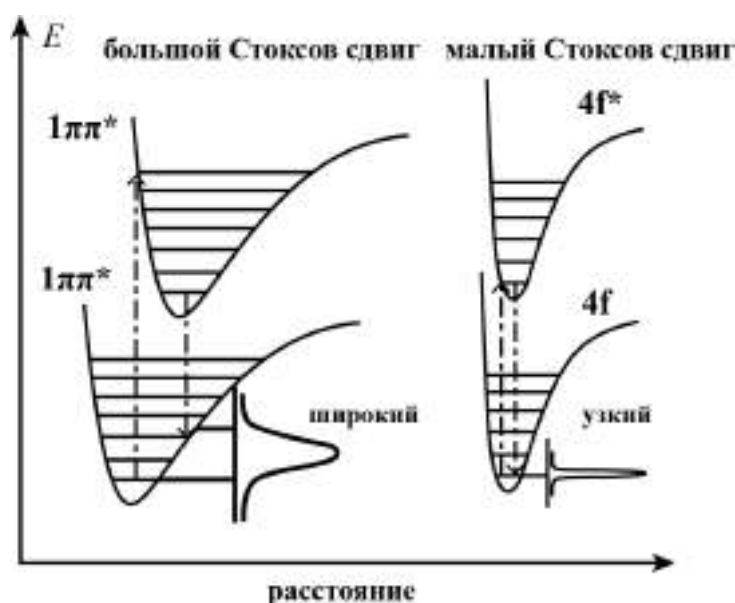


Рисунок 3. Диаграмма «координаты-энергия» для основного и возбуждённого состояния органических люминофоров (слева) и Ln^{3+} (справа), демонстрирующая влияние изменения геометрии на ширину полос люминесценции [3].

В силу запрещённости $f-f$ переходов по чётности, собственное поглощение катионов лантаноидов невелико, что делает прямое возбуждение катионов неэффективным, а люминесценцию низкоинтенсивной. Решение этой проблемы найдено Вейсманом (Weissman) [7], обнаружившим т.н. «эффект антенны»: в «органно-европиевых соединениях люминесценция возбуждается при облучении светом, поглощаемым только органической частью соединения». В дальнейшем этот принцип был распространён и на остальные катионы лантаноидов. Современное представление о процессах переноса энергии, протекающих в комплексных соединениях лантаноидов, отражено в диаграмме Яблонского (рисунок 4).

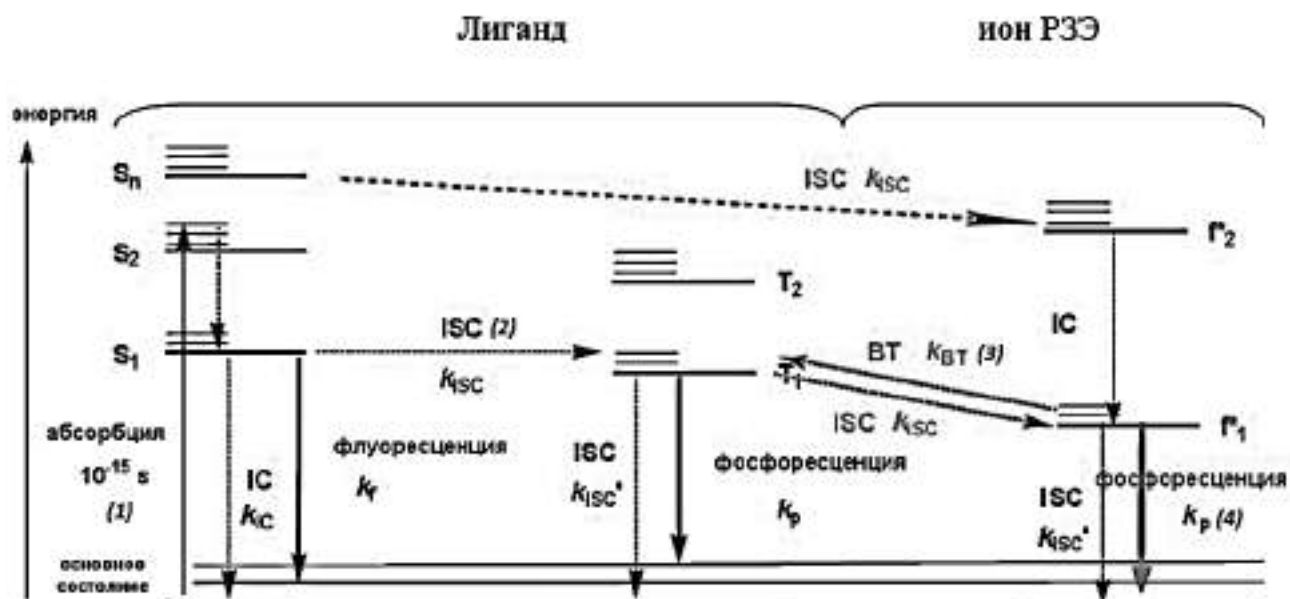


Рисунок 4. Модифицированная диаграмма Яблонского для координационных соединений РЗЭ [8]. ISC – интеркомбинационная конверсия.

Эффективный процесс усиления люминесценции с использованием «эффекта антенны» можно описать так. Органический лиганд поглощает излучение возбуждения, переходя в одно из возбуждённых синглетных состояний S_n , откуда, путём внутренней конверсии (IC), происходит быстрая релаксация до низшего возбуждённого синглетного уровня S_1 (1). Одним из путей дальнейшей релаксации является интеркомбинационная конверсия (ISC), переводящая лиганд в триплетное возбуждённое состояние (2). Этот процесс является запрещённым по спину, поэтому занимает большее время (10^{-12} с). Далее возбуждение может передаваться на возбуждённый уровень лантаноида (3), релаксация которого в основное состояние может проходить с излучением фотона (4). Итоговая эффективность люминесценции определяется эффективностью перечисленных процессов, а также минимизацией параллельных процессов безызлучательной или излучательной релаксации на каждой из стадий переноса энергии. Рассмотрим факторы, влияющие на эффективность процессов (1) – (4):

- (1) Органический лиганд должен обладать высоким значением коэффициента экстинкции для максимального поглощения возбуждения. Среди негативных факторов можно отметить возможную релаксацию возбуждения синглетного состояния в следствие колебаний молекулы (колебательная релаксация), а также излучательно – флуоресценцией лиганда.
- (2) Для триплетного возбуждённого состояния лиганда возможны аналогичные (1) процессы релаксации, снижающие итоговую эффективность люминесценции комплексного соединения. В случае излучательной релаксации триплетного уровня

лиганда наблюдается фосфоресценция лиганда. Стоит отметить, что эффективной является интеркомбинационная конверсия при разнице уровней S^* и T^* более 5000 см^{-1} [9].

- (3) Внутримолекулярный перенос энергии по эффективности конкурирует, в первую очередь, с фосфоресценцией лиганда. Кроме того, возможен обратный перенос энергии с возбуждённого состояния катиона лантаноида на триплетный уровень лиганда, приводящий к снижению итоговой интенсивности люминесценции. Для минимизации этого эффекта разница энергий между резонансным (и, практически, стабильным от соединения к соединению) уровнем катиона лантаноида и триплетным уровнем лиганда должна являться оптимальной: с одной стороны, не слишком малой, а с другой – недостаточно большой для снижения конкуренции с излучательной и колебательной релаксацией T^* . В литературе существует устоявшееся мнение об оптимальной разнице между T^* и резонансным уровнем лантаноида в $2500\text{-}4000 \text{ см}^{-1}$ для Tb^{3+} и Eu^{3+} [9,10]. Однако в литературе известны примеры эффективных люминофоров с иной разницей между триплетным уровнем лиганда и резонансным уровнем лантаноида [11]. Таким образом, оптимальная разница зависит от большого числа параметров, и указанный диапазон является ориентировочным для прогноза эффективности внутримолекулярного переноса энергии.
- (4) Наиболее заметный вклад в эффективность излучательной релаксации возбуждённого состояния лантаноида вносит колебательная релаксация. Она складывается из нескольких факторов, каждый из которых может оказывать существенное влияние на люминесценцию.

В первую очередь, стоит отметить влияние температуры на колебательную релаксацию. С ростом температуры энергия колебаний увеличивается, что принято описывать уравнением Аррениуса [12], в силу чего более интенсивная люминесценция регистрируется при низких температурах (обычно, при температуре жидкого азота, 77K). Подобный эффект наблюдается и при регистрации спектров фосфоресценции лигандов в случае соединений Gd^{3+} : интенсивность фосфоресценции лиганда возрастает, и это позволяет определять энергию триплетного уровня лиганда. Также большинство люминесцентных термометров основаны именно на разнице интенсивностей эмиссии при разных температурах (одного или нескольких излучательных центров молекулы) [13,14].

Природа окружения катиона также влияет на безызлучательную релаксацию. Наиболее эффективно люминесценцию тушат те колебания связей, наименьшее целое число мод которых соответствует разнице энергии возбуждённого и основного состояния лантаноида. В частности, колебания связей O-H , N-H и C-H (рисунок 5) существенно влияют на интенсивность

люминесценции Ln^{3+} . Для тербия и европия, например, предложены эмпирические уравнения, позволяющие определить гидратное число комплекса [15,16]:

$$q_{Eu} = 1.1 \times \left(\frac{1}{\tau_{\text{H}_2\text{O}}} - \frac{1}{\tau_{\text{D}_2\text{O}}} - 0.31 \right) \quad (1)$$

$$q_{Tb} = 5.0 \times \left(\frac{1}{\tau_{\text{H}_2\text{O}}} - \frac{1}{\tau_{\text{D}_2\text{O}}} - 0.06 \right), \quad (2)$$

для чего измеряют времена жизни возбуждённого состояния для комплексов, содержащих только H_2O и только D_2O в координационной сфере катиона лантаноида.

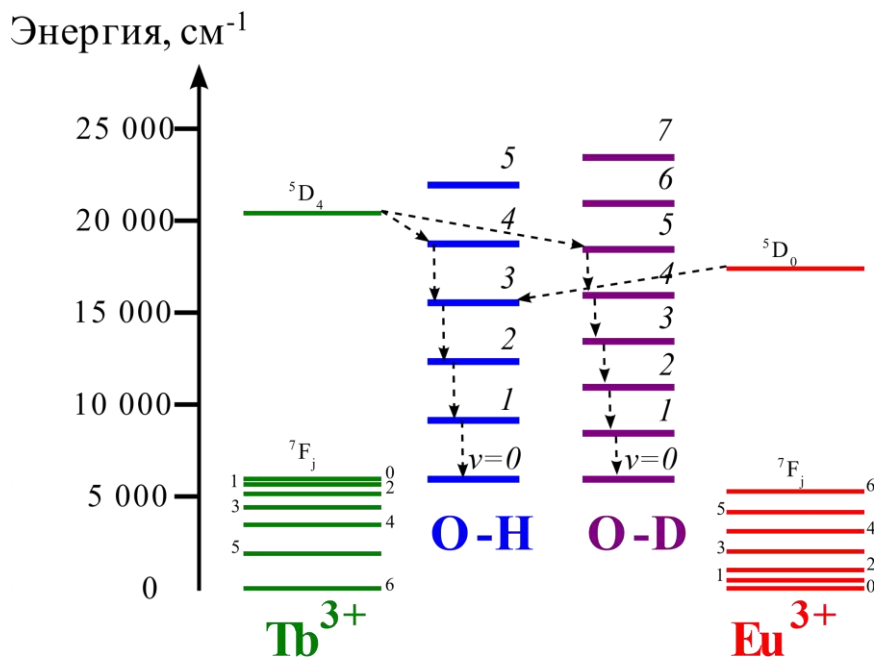


Рисунок 5. Безызлучательная дезактивация возбуждённых состояний катионов тербия и европия путём мультифононной релаксации на O–H и O–D связях.

Тушение люминесценции также может происходить при наличии возле катиона лантаноида какого-либо акцептора возбуждённого состояния. В этом случае релаксация возбуждённого состояния происходит на НСМО акцептора (энергия которой обычно ниже резонансного уровня лантаноида), что тушит люминесценцию катиона лантаноида. Такой механизм тушения позволяет реализовывать системы, в которых сенсорным откликом является падение интенсивности люминесценции соединения.

Каждый из перечисленных процессов (рисунок 4) обладает временной характеристикой, которую можно выразить константой скорости. Это позволяет математически описывать результирующую эффективность люминесценции комплекса, которая экспериментально характеризуется квантовым выходом – отношением величины поглощённых квантов к величине испущенных квантов. Определение квантовых выходов соединений требует высокоточных приборов для полного учёта испускаемых фотонов, поэтому для экспресс-оценки и сравнения

люминесцентных свойств можно использовать время жизни возбуждённого состояния лантаноида при его фотолюминесценции, которое связано с квантовым выходом следующим образом:

$$Q_{Ln}^{Ln} = \frac{k^{rad}}{k_{obs}} = \frac{\tau_{obs}}{\tau^{rad}}, \quad (3)$$

где k^{rad} , τ^{rad} – величины в отсутствии безызлучательных процессов релаксации (излучательные константа и время), а k_{obs} , τ_{obs} – наблюдаемые параметры для реальной системы. В свою очередь, излучательная константа, как характеристика процесса спонтанного излучения, равна коэффициенту Эйнштейна, и экспериментально может оцениваться из спектра поглощения [3].

Определение τ_{obs} проводится аппроксимацией кинетической кривой затухания люминесценции экспонентой:

$$I = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (4)$$

что справедливо для большинства случаев комплексных соединений, содержащих один люминесцирующий центр.

Смешаннометаллические системы

Интерес к системам, содержащим два и более металла, связан с возможным улучшением люминесцентных характеристик катиона лантаноида. Смешаннометаллические системы (иногда называемые также биметаллическими или гетерометаллическими), в которых присутствует катион лантаноида, можно разделить на две группы по характеру оптических свойств второго металла: наличию или отсутствию собственной люминесценции. Например, известны соединения типа $3d-4f$, в которых комплекс, содержащий катион $3d$ -металла, после координации к катиону лантаноида сенсibiliзирует люминесценцию [17,18].

Стоит отметить, что традиционно термин «гетерометаллический» относят к комплексам, содержащим различные катионы в различных структурных позициях [19–21], хотя в некоторых случаях так называют и системы со статистическим распределением катионов [22–24]. В настоящей работе используется термин «смешаннометаллический» в отношении систем, в которых часть катионов одного лантаноида замещена катионами другого при условии сохранения структуры и статистического распределения ионов.

Смешаннометаллические лантаноидные системы давно исследуются в качестве перспективных материалов для источников белого света [25], ратиометрических сенсоров [26], в том числе термометров [27]. В таких соединениях каждый из катионов лантаноидов сохраняет свою характерную люминесценцию, однако различие в энергии резонансных уровней приводит к усложнению фотофизических процессов (рисунок 6).

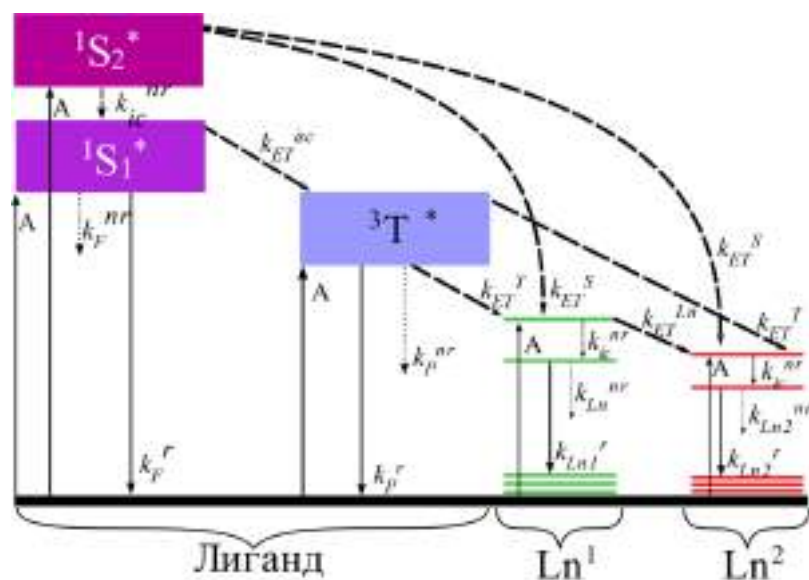


Рисунок 6. Модифицированная диаграмма Яблонского для соединений, содержащих два люминесцентных катиона лантаноидов. Стрелками указаны наиболее характерные процессы переноса энергии.

В биметаллических комплексах, содержащих два различных катиона Ln³⁺, возможна передача энергии (сенсбилизация) между ионами в том случае, если энергия резонансного уровня одного из катионов Ln¹ превышает таковую другого катиона Ln². Наличие переноса может быть обнаружено по ряду характерных признаков:

1. В спектрах возбуждения катиона с более низким значением энергии резонансного уровня (Ln²) проявляются полосы, отвечающие *f-f* переходам катиона Ln¹ [28]. При этом следует аккуратно подходить к интерпретации экспериментальных данных, выбирая для регистрации спектров возбуждения небольшую ширину спектральной щели и такую длину волны эмиссии Ln², чтобы даже слабые излучательные переходы Ln¹ не попадали в исследуемый диапазон. Например, если Ln¹=Tb, Ln²=Eu, то следует выбирать для изучения переход европия ⁵D₀→⁷F₄ (~699 nm) вместо наиболее интенсивного перехода ⁵D₀→⁷F₂ (~615 nm), частично перекрывающегося с переходом тербия ⁵D₄→⁷F₃ (~623 nm).
2. Для достижения примерно равной интенсивности люминесценции тербия и европия для ратиометрических сенсоров [26,29,30], люминесцентных термометров [27] или источников белого света [31,32], как правило, используются соединения, где доля тербия много больше доли европия. В единственной работе, описывающей ратиометрический сенсор на основе пары Dy:Eu соотношение этих ионов составило 49:1 [33]. Как показывает анализ литературы, при бóльшей доле Ln² относительная интенсивность его эмиссии оказывается непропорционально высокой вследствие сенсбилизации.

3. На примере систем $\text{Ln}^1 = \text{Gd}^{3+}$, $\text{Ln}^2 = \text{Tb}^{3+}$ и $\text{Ln}^1 = \text{Tb}^{3+}$, $\text{Ln}^2 = \text{Eu}^{3+}$ было показано, что кинетическая зависимость интенсивности люминесценции Ln^2 может содержать начальный период роста (рисунок 7) [34,35]. Качественно такой перенос возбуждения выражается в снижении интенсивности люминесценции «катиона-донора» по сравнению с, например, смесью монометаллических соединений в аналогичной пропорции.

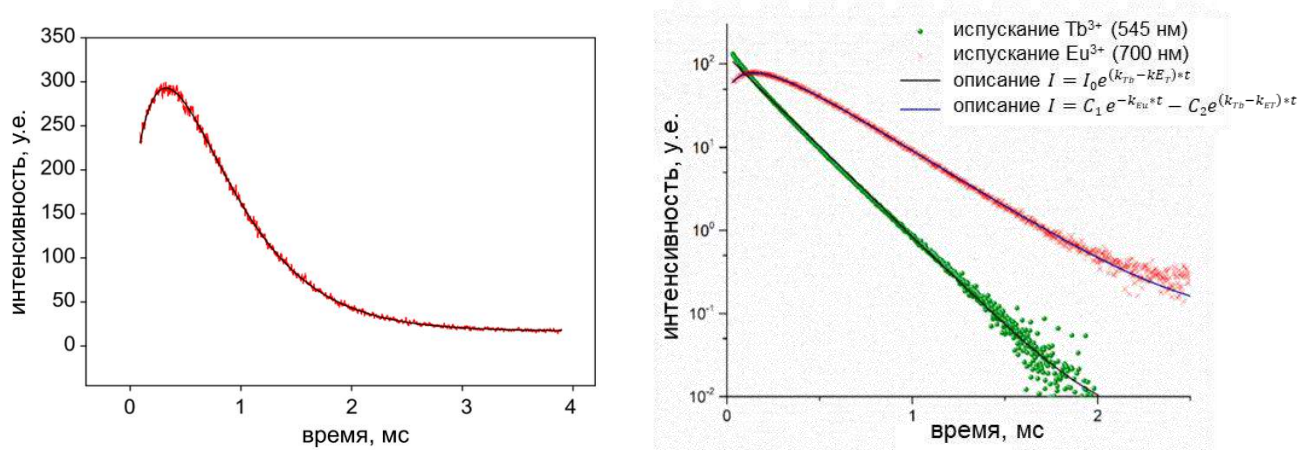


Рисунок 7. Слева: кривая затухания люминесценции Tb^{3+} в растворе TbCl_3 в присутствии GdCl_3 . Справа: кривые затухания Tb^{3+} и Eu^{3+} в смешаннометаллическом комплексе Eu-Tb с дикетонатным лигандом [34,35].

Хотя подобная зависимость и ожидается для затухания эмиссии Ln^2 для любой подходящей пары Ln^1Ln^2 , исследователи обычно не придают значения таким кривым и описывают их одной экспонентой. Недавно коллективом нашей лаборатории была проведена разработка кинетических моделей для систем Ln^1Ln^2 [35]. В первом приближении кинетику затухания люминесценции биметаллической системы $\text{Eu}^{3+}\text{-Tb}^{3+}$ можно описать тремя процессами:



что приводит к описанию кинетической кривой затухания люминесценции «лантаноида-акцептора» европия биекспоненциальной кривой:

$$C_{Eu^*} = C_1 e^{-k_{Eu} t} + C_2 e^{-k_1 t}, \quad (8)$$

в которой слагаемое с $C_2 < 0$ содержит константу k_1 , включающую константу затухания «лантаноида-донора» (Tb^{3+}) и константу передачи возбуждения между ионами:

$$k_1 = k_{Tb} + k_{ET} \quad (9)$$

Собственное значение k_{Tb} можно определить из кинетической кривой затухания люминесценции Tb^{3+} в биметаллическом комплексе Gd_xTb_{1-x} . Необходимо, чтобы доли Tb^{3+} в изучаемых смешаннометаллических комплексах с европием и гадолинием совпадали для нивелирования эффекта концентрационного тушения люминесценции Tb^{3+} . При этом, наличие в соединении ионов-эмиттеров с разным координационным окружением может приводить к более сложному виду кривой затухания (даже в случае монометаллических соединений) из-за различия в расстояниях между лантаноидами, разной эффективности процессов передачи энергии, а также в силу разного концентрационного тушения [35].

Концентрационное тушение заключается в поглощении катионами лантаноидов собственного излучения. В твёрдых соединениях эффективность этого процесса зависит от расстояний Ln-Ln. Снижение концентрационного тушения возможно путём введения катиона Gd^{3+} в качестве второго лантаноида. Подобный подход позволяет увеличить время жизни возбуждённого состояния по сравнению с монометаллическим соединением [36,37]. Аналогичным эффектом могут обладать La и Lu [38], однако Gd^{3+} в силу эффекта «парамагнитного иона» дополнительно ослабляет запрет синглет-триплетного перехода лиганда, в результате чего уменьшается эффективность переноса энергии на резонансный уровень Ln^{3+} , и, как следствие, увеличивается время жизни возбуждённого состояния для излучающего лантаноида [39].

Таким образом, создание эффективно люминесцирующего соединения связано с минимизацией факторов колебательного тушения, подбором оптимальных лигандов по энергии триплетного уровня и поглощению возбуждающего излучения, а также получением смешаннометаллических соединений для минимизации концентрационного тушения и дополнительной сенсбилизации в системах типа Ln^1Ln^2 .

2.2. Комплексные соединения лантаноидов

В силу высокой ионности химической связи, для Ln^{3+} наиболее характерны комплексы с кислород-содержащими лигандами. Более высокая стабильность хелатных комплексов обуславливает популярность использования в качестве лигандов для лантаноидов различных дикетонатов и карбоксилатов, а также структурно похожих соединений [40–44], в том числе, содержащих гетероатомы.

Основные требования к лиганду для получения эффективно люминесцирующего комплексного соединения диктуются факторами, перечисленными в предыдущем разделе.

Влияние строения лиганда на поглощение и энергию триплетного уровня

Эффективное поглощение светового излучения для фотолюминесценции обеспечивается сопряжёнными системами, что делает комплексы лантаноидов с ароматическими карбоновыми кислотами и дикетонами с ароматическими заместителями широко изученными и популярными [45,46]. Так, бензоат тербия обладает квантовым выходом 100% [47]. Увеличение сопряжения ароматической системы – например, переход к более конденсированным заместителям в лигандах, чаще всего приводит к росту коэффициента поглощения [48].

Побочным явлением роста сопряжения является батохромный сдвиг полосы поглощения в видимую область. Одновременно с этим меняется энергия триплетного уровня лиганда, что влияет на эффективность переноса энергии на резонансный уровень лантаноида. Например, в ряду фенил-, нафтил- и 9-антроил-трифторацетилацетон энергия триплетного уровня оценивается как 21 400, 19 400 и 13 600 см^{-1} соответственно [49], в результате чего комплекс последнего с Eu^{3+} уже не обладает люминесценцией даже при температуре жидкого азота.

Заместители ароматического фрагмента и их положение друг относительно друга также оказывают влияние на поглощение и энергию триплетного уровня лиганда, хотя и в меньшей степени. Например, в случае орто- и пара- изомеров аминобензойной кислоты разница величин энергий триплетных уровней достигает 1000 см^{-1} и приводит к падению интенсивности люминесценции комплекса тербия в 7 раз [50].

Влияние строения лиганда на колебательное тушение люминесценции Ln^{3+}

Высокие координационные числа Ln^{3+} , а также их высокое сродство к кислороду, часто приводят к включению в координационную сферу молекул воды или OH^- - групп, колебания которых тушат люминесценцию. Чтобы этого избежать, используются различные синтетические приёмы. Так, в работе [51] введение фенантролина вместо координированной воды в комплексе европия с 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолоном увеличивает время жизни возбуждённого состояния в 1.5-2.5 раза в зависимости от количества координированных лигандов. Другой

подход – переход к безводным условиям, однако в этом случае не всегда удаётся получать стабильные соединения, не подвергающиеся гидролизу. Примером успешной реализации такого подхода является синтез металл-органического каркасного полимера в смеси диметилформаида и метанола [52], что приводит к образованию комплекса с анионным каркасом и катионами диметиламмония в порках. Ещё один способ исключить координацию молекул воды – заменить среду синтеза на D₂O [53], что позволяет повысить квантовые выходы и τ_{obs} люминесцирующего центра. Данный подход имеет минусы из-за возможности обмена D₂O на H₂O (в том числе из паров воды воздуха), а также дороговизны D₂O.

Комплексные соединения с азолкарбоновыми кислотами

Гетероароматические азотсодержащие карбоновые кислоты удовлетворяют требованиям к структуре лиганда для получения лантанид-содержащих МОКП и оказываются эффективными для сенсбилизации лантаноидов [54,55]. Преимуществом производных пятичленных гетероциклов перед аналогами пиридина является наличие меньшего количества связей С–Н, которые оказывают влияние на колебательную релаксацию. Связь N–H в таких соединениях часто проявляет кислотные свойства, что приводит к депротонированию азота гетероцикла и уменьшению колебательного тушения. Ядром таких комплексов являются пиррол, пиразол, имидазол, 1,2,3-триазол, 1,2,4-триазол и тетразол (рисунок 8).

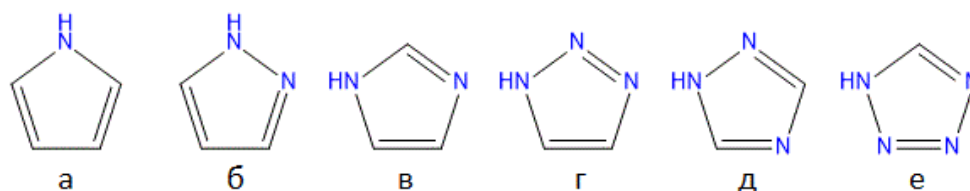


Рисунок 8. Представители пятичленных азотсодержащих гетероциклов: а – пиррол, б – пиразол, в – имидазол, г – 1,2,3-триазол, д – 1,2,4-триазол, е – тетразол.

Несмотря на кажущуюся сложность химии гетероциклических соединений, подходы к их синтезу отработаны и хорошо изучены [56], а разнообразные производные изучаются ещё с конца XIX века [57–59]. Наиболее интересными представляются гетероароматические карбоновые кислоты; в литературе упоминается синтез разнообразных их производных, однако, больше с точки зрения получения новых органических соединений. Так, по данным кембриджской структурной базы данных (CCDC) по состоянию на ноябрь 2021 г., известны 344 кристаллические структуры комплексных соединений 1*H*-пиразол-3,5-дикарбоновой кислоты (среди них 105 содержат Ln³⁺), 40 структур производных 1*H*-пиразол-3,4-дикарбоновой кислоты (включая N-замещённые, из них 12 – с лантаноидами [60]), а производные 3,4,5-пиразолдикарбоновой кислоты не описаны. Для карбоновых кислот с имидазольным фрагментом

известно 1284 структур, среди них 331 структура содержит Ln^{3+} . Структур карбоксилатных комплексов на основе триазолсодержащих лигандов изучено 176 штук, среди них только 36 – структуры, содержащие Ln^{3+} . Таким образом, соединения азолкарбоновых кислот нельзя назвать хорошо исследованными, за исключением производных с имидазольным фрагментом. Кроме того, значительную часть лантаноид-содержащих соединений в CCDC составляют разнолигандные соединения и гетерометаллические комплексы с $3d$ катионами.

Особенностью азолкарбоксилатных лигандов является многообразие возможных способов координации [55], что гипотетически позволяет получать разнообразные комплексы с помощью контроля условий синтеза (рисунок 9). Известны как молекулярные азолкарбоксилаты [61], так и соединения, представляющие 1D-полимерные цепи [62], полимерные 2D слои [63] и 3D [64–66] каркасные металл-органические координационные полимеры. Возможность образования полимерных структур обеспечивается экзополидентатностью азолкарбоксилатов.

Методы синтеза азолкарбоксилатов сводятся к трём основным стратегиям: обменной реакции между солью Ln^{3+} и кислотой-лигандом при стандартных условиях [6,67]; реакции $\text{Ln}(\text{OH})_3$ с кислотой, и сольвотермальной реакции (в частности, гидротермальной) между лигандом и подходящим соединением Ln^{3+} . Выбор метода синтеза, как правило, диктует тип структуры получающегося соединения: первые два метода чаще дают молекулярные комплексы, а продуктом сольвотермального синтеза, как правило, являются полимерные соединения. Известны и сравнительно редкие примеры образования молекулярных комплексов в условиях повышенного давления [68,69].

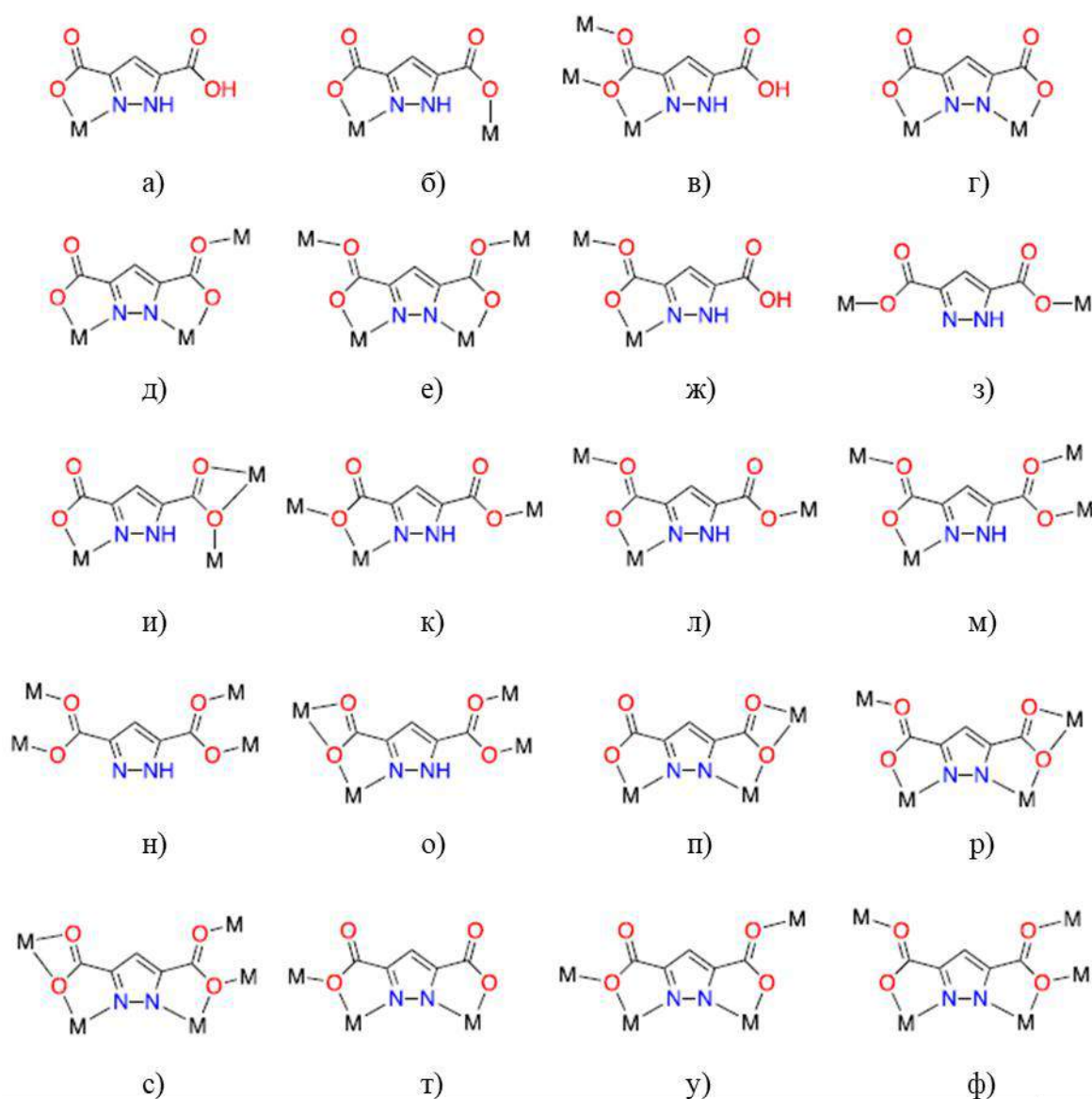


Рисунок 9. Пример многообразия координационных возможностей лиганда в комплексных соединениях 3,5-пиразолдикарбоновой кислоты [55].

Комплексы лантаноидов с [1*H*]-пиразол-3,5-дикарбоновой кислотой

В литературе описано существенное количество комплексов лантаноидов с H_3Pz (таблица 2), которая в соединениях может находиться в форме анионов H_2Pz^- , HPz^{2-} и Pz^{3-} . Наибольшее количество примеров содержит именно дважды депротонированный анион, что связывают с низкой константой диссоциации по третьей ступени, отвечающей депротонированию связи N–H. Структуры с полностью депротонированным анионом встречаются только в гетерометаллических *d-f* комплексах, что в случае ионов меди и цинка объясняется предпочтением к образованию координационных связей с N-донорными лигандами.

подавляющее большинство комплексов с H_3Pz кристаллизуется в гидротермальных условиях с образованием координационных полимеров. Единственным примером образования

молекулярных комплексов является получение $[\text{La}(\text{H}_2\text{Pz})_2(\text{OH})]$ [70] в мягких условиях, однако структура этого соединения не была доказана методом РСА.

Таблица 2. Комплексы на основе H_3Pz .

Соединение	Доп. лиганд	КЧ	Окружение иона	Структура	
$\{[\text{La}_2(\text{HPz})_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$	H_2O	9	$\text{O}_9, \text{O}_6\text{N}_3$	3D	[64]
$\{[\text{Ln}_2(\text{HPz})_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$	H_2O	9	$\text{O}_9, \text{O}_6\text{N}_3$	3D	[65]
$\text{Ln} = \text{La}, \text{La}_{1-x}\text{Eu}_x, \text{La}_{1-x}\text{Tb}_x$					
$\{[\text{Ln}_2(\text{HPz})_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$	H_2O	9	$\text{O}_9, \text{O}_6\text{N}_3$	3D	[66]
$\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$					
$[\text{Eu}_2(\text{HPz})_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	H_2O	9	$\text{O}_9, \text{O}_6\text{N}_3$	3D	[71]
$[\text{Ln}_2(\text{HPz})_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	H_2O	9	$\text{O}_9, \text{O}_6\text{N}_3$	3D	[71]
$\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$					
$[\text{Ln}_2(\text{HPz})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	H_2O	8	O_7N	2D	[66]
$\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$					
$[\text{Eu}_2(\text{HPz})_3(\text{H}_2\text{O})_6]$	H_2O	8	O_7N	3D	[71]
$[\text{Er}_2(\text{HPz})_3(\text{H}_2\text{O})_6]$	H_2O	8	O_7N	3D	[71]
$[\text{Ln}(\text{HPz})(\text{H}_2\text{Pz})(\text{H}_2\text{O})_2]$	H_2O	8	O_6N_2	3D	[71]
$\text{Ln} = \text{Er}, \text{Lu}$					
$[\text{Ce}_2(\text{HPz})(\text{H}_2\text{Pz})_4(\text{H}_2\text{O})_6]_n$	H_2O	9	O_8N	3D	[72]
$[\text{Ln}(\text{HPz})(\text{H}_2\text{Pz})(\text{H}_2\text{O})_2]$	H_2O	8	O_7N	2D	[66]
$\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$					
$[\text{La}(\text{H}_2\text{Pz})_2(\text{OH})]$	OH^-	5	O_5	Молекулярное	[70]
$[\text{Ln}_2(\text{HPz})_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-},$ H_2O	9	O_9	3D	[73]
$\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}$					
$[[\text{Ln}_2(\text{HPz})_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-},$ H_2O	8	O_9	3D	[74]
$\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Eu}$					
$[\text{Ln}_2(\text{HPz})_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-},$ H_2O	8	O_9	3D	[75]
$\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Er}$					
$[\text{La}_2(\text{HPz})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CO}_3)](\text{H}_2\text{O})_7$	$\text{CO}_3^{2-},$ H_2O	10	O_9N	3D	[76]
$[\text{Ln}_2(\text{HPz})_2(\text{suc})(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{1.5}$	Suc^{2-}	9	O_8N	Биядерное молекулярное	[61]
$\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$					

Соединение	Доп. лиганд	КЧ	Окружение иона	Структура
$[\text{Ln}_2(\text{HPz})_2(\text{suc})(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{1.5}$ Ln = La-Nd, Sm, Gd-Yb	Suc^{2-}	9	O_8N	Биядерное молекулярное [77]

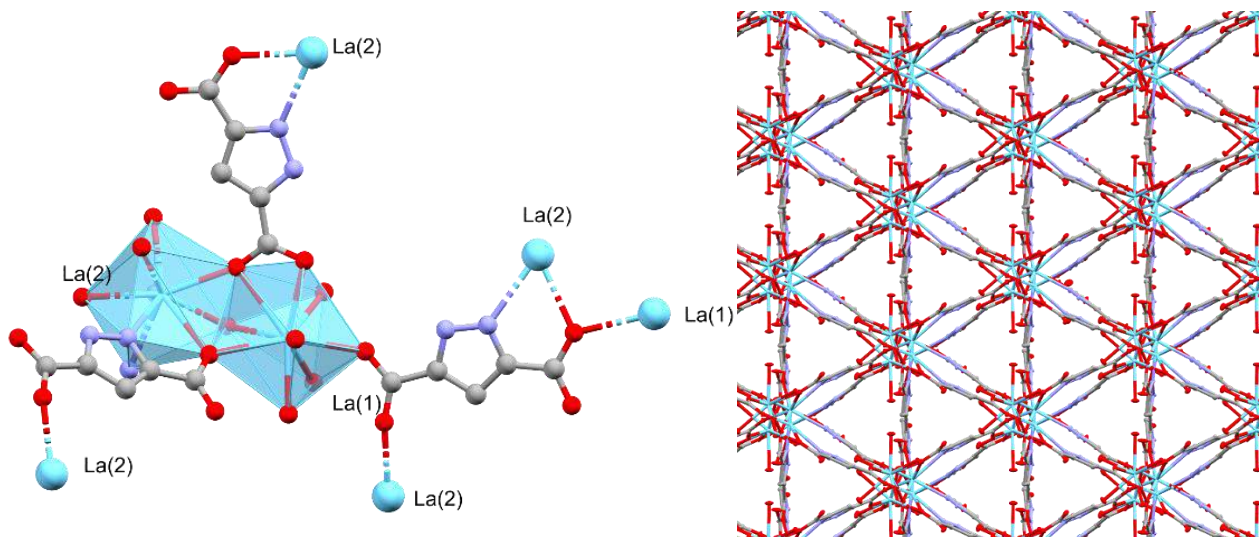


Рисунок 10. Симметрически независимый фрагмент полимерной структуры комплекса $\{[\text{La}_2(\text{HPz})_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (слева). Атомы водорода и внешнесферные молекулы воды скрыты для наглядности. Вид полимерной структуры вдоль кристаллографической оси c (справа) [150].

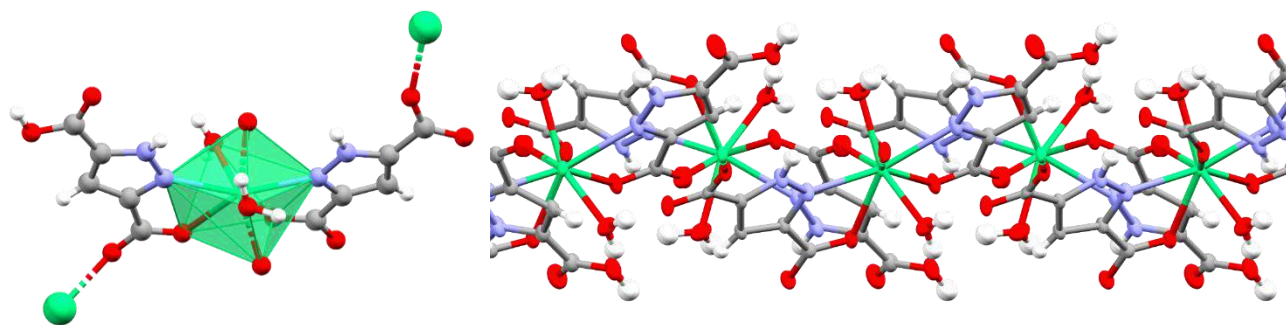


Рисунок 11. Симметрически независимый фрагмент полимерной структуры комплекса $[[\text{Er}_2(\text{HPz})_3(\text{H}_2\text{O})_6]$ (слева), а также вид 2D-полимерной структуры вдоль оси a [71].

Также известны молекулярные разнолигандные комплексы с янтарной кислотой [61,77], получающиеся в результате реакции хлоридов лантаноидов со смесью кислот в присутствии щёлочи при комнатной температуре.

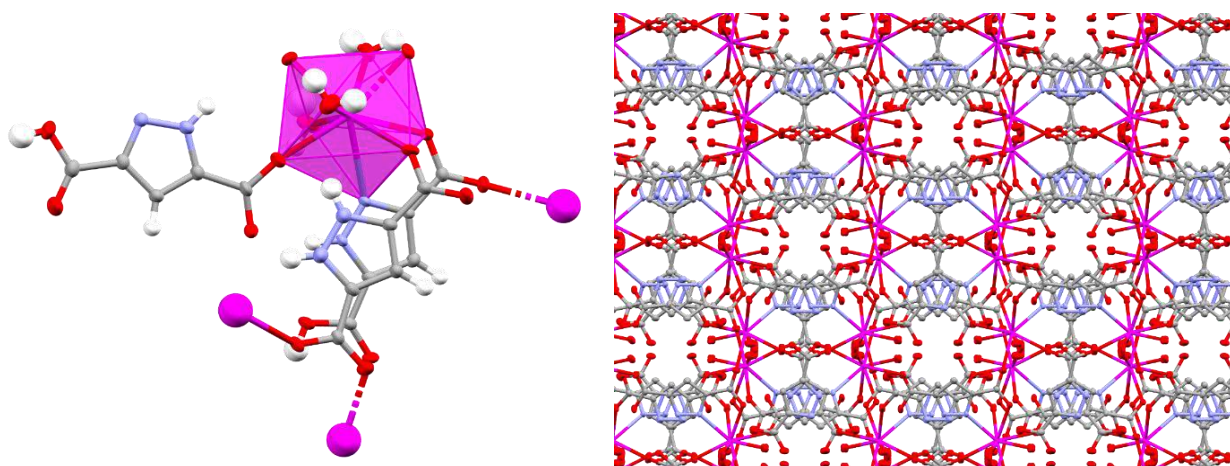


Рисунок 12. Слева: симметрически независимый фрагмент полимерной структуры комплекса $[\text{Ce}_2(\text{HPz})(\text{H}_2\text{Pz})_4(\text{H}_2\text{O})_6]_n$. Показан атом водорода протонированной карбоксильной группы аниона H_2Pz^- [72]. Справа: вид полимерной структуры вдоль оси c .

Среди МОКП, содержащих только ион лантаноида в структуре (т.е. не являющихся гетерометаллическими $d-f$ комплексами), кристаллизуются преимущественно соединения с трёхмерной структурой (рисунки 10-12). Среди работ по получению слоистых полимеров можно отметить работу [66], в которой $3D$ -структура комплексных полимеров начала ряда переходит в $2D$ -структуру соединений Dy, Ho и Er, что сопровождается снижением координационного числа лантаноида с 9 до 8 и вызвано лантаноидным сжатием.

Отдельный интерес в рамках работы представляют комплексы, содержащие два лантаноида в структуре. Для соединений H_3Pz подобное изучалось только в работе [65] в рамках исследования переноса энергии возбуждения между лантаноидами.

Энергия триплетного уровня лиганда H_3Pz обсуждалась в нескольких работах, однако результаты трудно признать однозначными. Так, рассчитанные в работе [65] значения составляют 27 163 и 18 399 см^{-1} в зависимости от координационного окружения европия в структуре с двумя неэквивалентными катионами. В работе [61] энергия триплетного уровня лиганда установлен для формы HPz^{2-} из спектра фосфоресценции комплекса Gd^{3+} , и равна 23 900 см^{-1} . В комплексе состава $\{[\text{Zn}_3\text{Gd}(\text{Pz})_3(\text{H}_2\text{O})]0.125\text{H}_2\text{O}\}_n$ лиганд обладает энергией триплетного уровня 29 413 см^{-1} [78], что показывает существенное влияние включения в структуру катиона d -металла на триплетный уровень лиганда. Таким образом, среди литературных данных наиболее достоверной оценкой энергии триплетного уровня представляется значение в 23 900 см^{-1} . Согласно правилу Латва, такое значение позволяет эффективно сенсibilизировать люминесценцию ионов Tb^{3+} .

Также для многих комплексов в литературе исследованы люминесцентные свойства. Сводные характеристики приведены в таблице 3.

Таблица 3. Спектроскопические свойства комплексов на основе H₃Pz.

Соединение	ВЖВС, мкс	Кв. выход, %	λex, нм	
<i>Комплексы Eu³⁺</i>				
[(La _{0.9} Eu _{0.1}) ₂ (HPz) ₃ (H ₂ O) ₄]·2H ₂ O	1930 и 250 (10К) 1700 и 230 (293К)	42	395	[65]
[(La _{0.9} Eu _{0.05} Tb _{0.05}) ₂ (HPz) ₃ (H ₂ O) ₄]·2H ₂ O		19	270	[65]
[Eu ₂ (HPz) ₂ (suc)(H ₂ O) ₈]·1.5H ₂ O	260		394	[61]
[Eu ₂ (HPz) ₂ (Ox)(H ₂ O) ₄] _n ·2nH ₂ O	351.30		360	[73]
[Eu ₂ (HPz) ₂ (Ox)(H ₂ O) ₄]·2H ₂ O	442		н/д	[74]
{[Zn ₃ Eu(Pz) ₃ (H ₂ O)]0.125H ₂ O} _n	405	35	393	[78]
[Cd ₃ Eu(HPz) ₃ (H ₂ O)] _n	511	41	465	[79]
<i>Комплексы Tb³⁺</i>				
[(La _{0.9} Tb _{0.1}) ₂ (HPz) ₃ (H ₂ O) ₄]·2H ₂ O	1780	14	270	[65]
[Tb ₂ (HPz) ₂ (Ox)(H ₂ O) ₄]·2H ₂ O	889		н/д	[74]
[Tb ₂ (HPz) ₂ (Ox)(H ₂ O) ₄]·2nH ₂ O	772.51		360	[73]
{[Zn ₃ Tb(Pz) ₃ (H ₂ O)]·0.125H ₂ O} _n	344		260	[78]
<i>Комплексы Sm³⁺, Dy³⁺</i>				
{[Ln ₂ (HPz) ₂ (Ox)(H ₂ O) ₄] _n ·2nH ₂ O}	4.06; 9.24		360	[73]
[Cd ₃ Sm(HPz) ₃ (H ₂ O)]	20		403	[79]
{[Dy ₂ (HPz) ₂ (C ₂ O ₄)(H ₂ O) ₄] _n ·2nH ₂ O}	2.02; 11.76		360	[73]

Комплексы лантаноидов с [1H]-1,2,3-триазол-4,5-дикарбоновой кислотой (H₃TDA)

Комплексы с [1H]-1,2,3-триазол-4,5-дикарбоновой кислотой к настоящему моменту менее исследованы по сравнению с производными H₃Pz, хотя симметричность кислоты в совокупности с сильной NH-кислотностью, а также огромным многообразием способов координации (рисунок 13), делает H₃TDA перспективным «строительным блоком» для образования соединений с МОКП-структурой. Это подтверждается известными комплексными соединениями, среди которых нет ни одного, обладающего молекулярной структурой, а все комплексы, для которых установлена кристаллическая структура, образуются в гидротермальных или сольватермальных условиях. При этом в зависимости от условий синтеза удаётся получать как линейные (рисунки 14-15), слоистые, так и трёхмерные каркасы. Краткий обзор известных соединений приведён в таблице 4.

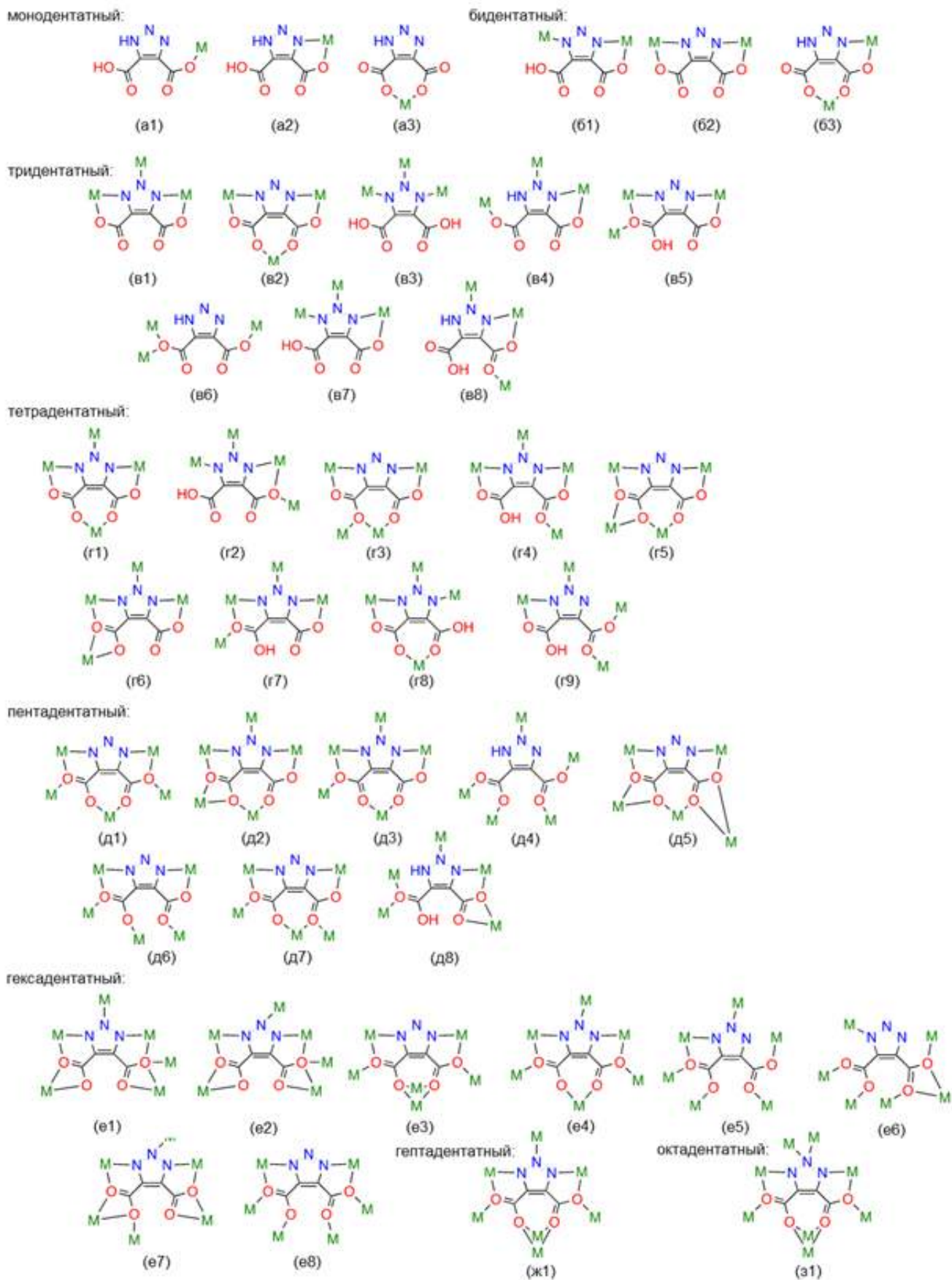


Рисунок 13. Многообразие координационных возможностей лиганда в комплексных соединениях 1,2,3-триазол-4,5-дикарбоновой кислоты [44].

Таблица 4. Комплексы на основе H₃TDA.

Соединение	Доп. лиганд	К.ч.	Окружение иона	Структура	
{[Ln(H ₂ O) ₄ (HTDA)(H ₂ TDA)](H ₂ O)}	H ₂ O	9	O ₈ N	1D	[80]
Ln = Sm, Eu					
{[Ln(H ₂ O) ₄ (HTDA)(H ₂ TDA)](H ₂ O)}	H ₂ O	9	O ₈ N	1D	[81]
Ln = Pr, Nd					
{[Dy(H ₂ O) ₄ (HTDA)](H ₂ TDA) ⁻ (H ₂ O)}	H ₂ O	8	O ₇ N	1D	[80]
{[Gd(H ₂ O) ₄ (HTDA)](H ₂ TDA) ⁻ (H ₂ O)}	H ₂ O	8	O ₇ N	1D	[82]
{[Ln ₂ (TDA) ₂ (H ₂ O) ₆]·5H ₂ O}	H ₂ O	8,9	O ₇ N ₂	3D	[83]
Ln = Sm, Eu, Tb					
{[Ln(TDA)(H ₂ O)](H ₂ O) ₂ }	H ₂ O	9	O ₆ N ₃	3D	[84]
Ln = La-Gd					
{[Ln(TDA)(H ₂ O)]·2.5H ₂ O}	H ₂ O	9	O ₆ N ₃	3D	[81]
Ln = Pr, Nd					
{[LnCu(TDA)(ppy) ₂ (H ₂ O)](H ₂ O) ₃ }	ppy ⁻	9	O ₉	3D	[85]
Ln = Eu-Ho					
{[LnCu ₂ (TDA) ₂ N ₃ (H ₂ O) ₄]·2H ₂ O}	N ₃ ⁻	8	O ₈	2D	[86]
Ln = Sm, Gd-Dy					
{[LnCu ₂ (TDA) ₂ Cl(H ₂ O) ₄](H ₂ O) ₂ } _n	Cl ⁻	8	O ₈	2D	[87]
Ln = Gd-Er					
{[(CH ₃) ₂ NH ₂] ₃ [Co ₃ Ln(TDA) ₃ (HCOO) ₃](H ₂ O) ₂ 0.75DMF} _n	HCOO ⁻	6	O ₆	3D	[88]
Ln = Eu-Dy					

В отличие от комплексов с H₃Pz, для H₃TDA комплексы с полностью депротонированным лигандом в структуре встречается не только для *d-f* биметаллических соединений, но и для соединений, содержащих только ион РЗЭ, что обусловлено большей кислотностью N–H кольца триазола. Наиболее характерные координационные числа, встречающиеся в комплексах, 9 и 8, причём к.ч. = 8 более характерно для соединений конца ряда лантаноидов. Стоит отметить, что для соединений лантаноидов с H₃TDA не изучались комплексы, содержащие два иона лантаноида одновременно.

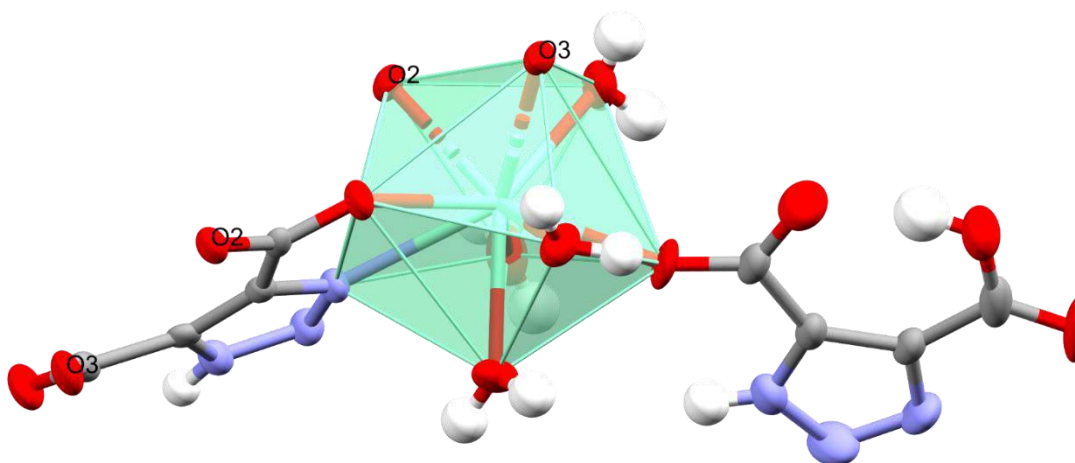


Рисунок 14. Симметрически независимый фрагмент структуры $\{[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{HTDA})(\text{H}_2\text{TDA})](\text{H}_2\text{O})\}$. Атомы кислорода O2 и O3 участвуют в образовании 1D-полимерной структуры [80].

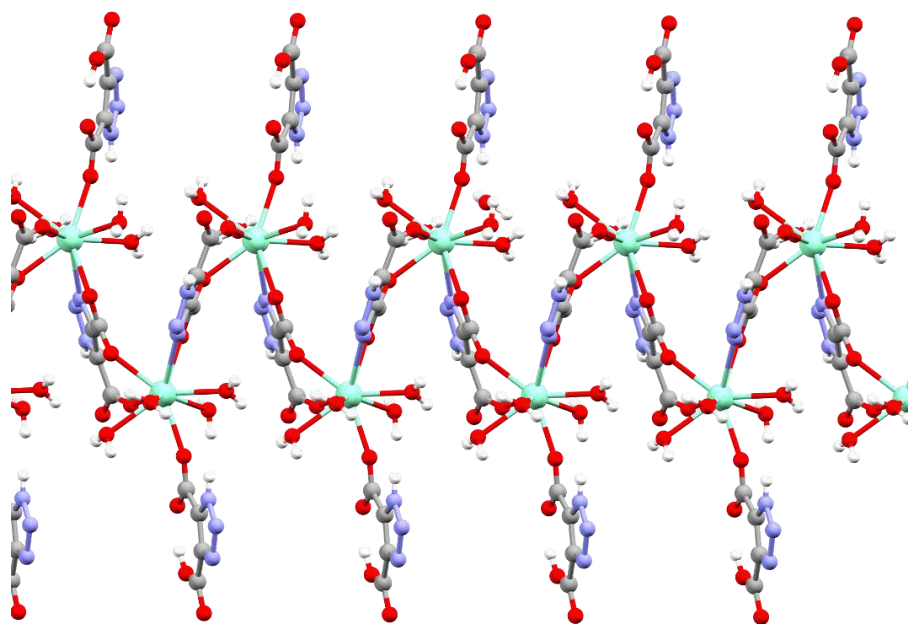


Рисунок 15. Цепочечное строение 1D-полимера $\{[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{HTDA})(\text{H}_2\text{TDA})](\text{H}_2\text{O})\}$ [80].

Трёхмерные лантаноид-содержащие МОКП на основе H_3TDA были впервые получены в работе [83] для Sm, Eu и Tb (рисунок 16), причём PCA проведён только для первых двух ионов. К сожалению, данные, представленные в работе, выглядят неточными. Так, в структуре комплекса самария, угол O6W-Sm-O5W составляет, согласно приведённому авторами cif-файлу, 38.14° , что свидетельствует в пользу не вполне корректного решения структуры. Кроме того, состав комплексов, приведённый в работе, – $\{[\text{Ln}_2(\text{TDA})_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}$ – отличается от состава, указанного в cif-файле, – $[\text{Ln}_2(\text{TDA})_2(\text{H}_2\text{O})_6]$ – т.е. отсутствуют внешнесферные молекулы H_2O .

Условия синтеза комплексов в данной работе – гидротермальная реакция Ln^{3+} , H_3TDA и щелочи при $160\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 72 часов.

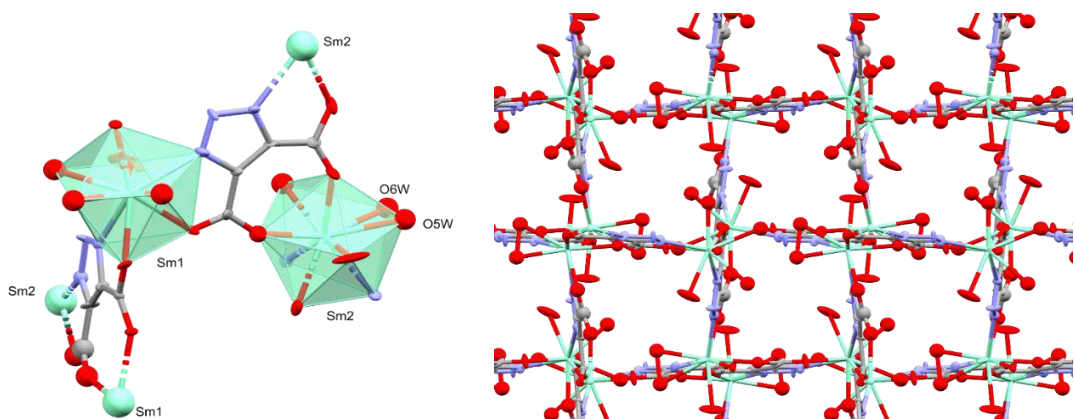


Рисунок 16. Слева: симметрически независимый фрагмент полимерной структуры $\{[\text{Ln}_2(\text{TDA})_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}$ ($\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}$). Атомы водорода не уточнялись. Справа: полимерная структуры 3D-МОКП $\{[\text{Ln}_2(\text{TDA})_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}$ ($\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}$). Вид вдоль оси a [83].

Люминесцентные свойства комплексов лантанидов с H_3TDA представлены в литературе недостаточно. Многими исследователями изучались только магнитные свойства получающихся соединений. Триплетный уровень лиганда для $[1H]$ -1,2,3-триазол-4,5-дикарбоновой кислоты неизвестен, определены люминесцентные характеристики только для соединений $\{[\text{Ln}_2(\text{TDA})_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}$: для Eu^{3+} времена жизни возбуждённого состояния составляют 308 и 169 мкс для каждого из двух ионов с различающимся координационным окружением; для Tb^{3+} ВЖВС составляют 800 и 349 мкс [83].

Среди $d-f$ гетерометаллических комплексов H_3TDA стоит отметить соединения $\{[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_3[\text{Co}_3\text{Ln}(\text{TDA})_3(\text{HCOO})_3](\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0.75\text{DMF}\}_n$ ($\text{Ln} = \text{Eu-Dy}$), полученные в условиях сольвотермального синтеза в присутствии ДМФ. Вхождение в состав комплекса катиона диметиламмония и аниона муравьиной кислоты вызвано гидролизом ДМФ в жестких условиях [88].

Таким образом, скудные данные о комплексах лантаноидов с $[1H]$ -1,2,3-триазол-4,5-дикарбоновой кислотой делают комплексы с ней интересными объектами для изучения.

2.3. Люминесцентные сенсорные материалы на основе комплексов РЗЭ

Популярность люминесцентных сенсорных материалов на основе комплексов лантаноидов подтверждается большим количеством исследовательских и обзорных статей, публикуемых в последние годы [89–93]. Подкупающей особенностью таких материалов является наглядность сенсорного отклика, что позволяет конструировать сенсоры и датчики, состоящие

из недорогих светофильтров и УФ-светодиода, а для создания электронных устройств – также фотоматрицы и блока обработки полученных данных. Классифицировать люминесцентные сенсорные материалы можно множеством различных способов.

По типу наблюдаемого сенсорного отклика люминесцентные сенсорные материалы можно разделить на следующие:

- *turn-off* сенсоры: молекула аналита влияет на люминесцирующее вещество, вызывая тушение люминесценции;
- *turn-on* сенсоры: при взаимодействии с аналитом увеличивается интенсивность испускания люминофора;
- сенсоры, основанные на *изменении положения максимума* люминесценции;
- *рационаметрические* сенсоры, в которых сенсорным сигналом служит отношение интенсивностей полос двух люминесцентных центров.

Наиболее многочисленным классом сенсоров являются *turn-off* сенсоры, при этом механизмов тушения люминесценции Ln^{3+} существует несколько.

«Эффект внутреннего фильтра» заключается в поглощении аналитом возбуждающего излучения или люминесценции катиона лантаноида. Такой механизм предполагается для детектирования окрашенных аналитов [94].

Тушение люминесценции сенсорного материала может быть вызвано колебательной релаксацией (см гл. 1), что является базовым механизмом для сенсоров на присутствие молекул H_2O и других соединений, содержащих связи O–H [58].

Ещё одним механизмом, приводящим к тушению люминесценции, является перенос возбуждения Ln^{3+} на молекулу аналита, что реализуется в случае окислителей наподобие MnO_4^- , CrO_4^{2-} , а также при определении нитроароматических соединений. Электронодефицитные органические соединения часто обладают более высокими уровнями НСМО [96], что приводит к фотоиндуцированному переносу электронов на эти орбитали, уменьшая эффективность люминесценции.

Также известны случаи, в которых молекула аналита координируется к катиону лантаноида напрямую. Если энергия триплетного уровня аналита оказывается меньше, чем у исходного лиганда, эффективность сенсibilизации Ln^{3+} уменьшается, что приводит к тушению люминесценции сенсорного вещества. Частным случаем этого механизма является реакция между лигандом комплекса и аналитом [97], в результате чего также меняется энергия его триплетного уровня, приводя к уменьшению эффективности сенсibilизации катиона лантаноида. Так, в работе [97] гипохлорит-анион окисляет координированный к Eu^{3+} антенный лиганд – дикетонат, что позволяет определять содержание ClO^- в диапазоне концентраций 0-15 мкМ.

В литературе принято сравнивать и определять эффективность *turn-off* сенсоров, используя уравнение Штерна-Фольмера:

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_{SV}[Q], \quad (10)$$

где I_0/I – соотношение интенсивностей люминесценции в отсутствие и в присутствии аналита, $[Q]$ – концентрация аналита, а K_{SV} – константа Штерна-Фольмера, которая характеризует чувствительность сенсорного материала к аналиту. Порядок констант варьируется в широком диапазоне: от сотен [98] (неэффективное тушение) до сотен тысяч M^{-1} [99].

Наиболее распространёнными аналитами *turn-off* сенсоров являются катионы Fe^{3+} , Cu^{2+} , хромат и перманганат анионы, а также нитросоединения (в том числе, тринитротолуол). Для ионов железа (III) многие исследователи связывают возникающее тушение люминесценции с эффектом внутреннего фильтра, возникающему благодаря широкой интенсивной полосе поглощения в УФ-области, вызванной переносом заряда [94]. Для большинства подобных сенсорных материалов константы K_{SV} лежат в области десятков и сотен тысяч. Например, в работе [100] значение $K_{SV} = 119\,000$, а предел обнаружения установлен в 0.277 мкМ. Большинство исследователей изучают возможность детектирования ионов Fe^{3+} только в воде, хотя известны работы, где определение производят в среде органических растворителей [101].

Сенсорные материалы для определения ионов меди в сравнении с описанными выше материалами для определения ионов Fe^{3+} обладают меньшими константами Штерна-Фольмера, хотя для некоторых материалов (например, в работе [102]) удаётся достичь пределов обнаружения в 2-3 ppm в водном растворе. Среди сенсорных материалов на другие катионы стоит отметить гибридные композиты на основе карбоновых кислот и аденозинмонофосфата [103], для которых исследователям удалось добиться предела обнаружения ионов ртути в воде в 0.16 нМ с небольшим временем отклика в 10 минут.

Бихромат, хромат и перманганат-анионы комплексно воздействуют на люминесценцию лантаноида. Среди факторов чаще всего выделяют эффект внутреннего фильтра, а также переход электрона с возбуждённого уровня лантаноида на орбитали d -металла в следствие высокого окислительного потенциала. Выдающиеся результаты по пределу обнаружения показывают гибридные материалы, например, комплекс Eu^{3+} с дибензоилметаном [104], связанный с поливинилимидазольными производными и иммобилизованный на силоксановой матрице, позволяет определять концентрации $0,68$ мкМ бихромат-аниона в водном растворе.

Механизм детектирования нитроароматических соединений связывают с фотоиндуцированным переносом электронов, что характерно для электронодефицитных соединений. Пальмой первенства в пределе обнаружения снова обладает композитный материал:

комплекс европия с 1,3,5-трикарбоксибензолом [105], иммобилизованный на полиметилметакрилатной матрице, позволяет детектировать пары нитрофенола на уровне 1 ppb.

Реализация *turn-on* сенсоров является более сложной задачей. Среди возможных механизмов можно выделить следующие, приводящие к усилению люминесценции Ln³⁺:

- 1) Увеличение эффективности поглощения света антенным лигандом сенсорного материала или увеличение эффективности переноса энергии с лиганда на металл в результате непосредственной реакции аналита с лигандом. Например, в работе [106] в европий-содержащем МОКП гипохлорит-анион окисляет изонитрозогруппу лиганда, который является дезактиватором люминесценции Eu³⁺;
- 2) Сенсбилизация молекулой аналита люминесценции Ln³⁺, что справедливо для сенсорных веществ с лигандом, триплетный уровень которого не позволяет эффективно сенсбилизировать катион лантаноида. В работе [107] аденозинмонофосфат вызывает разгорание люминесценции европия, а в работе [108] аналогично действует ципрофлоксацин, давая линейный сенсорный отклик в диапазоне 1-40 мкМ;
- 3) Уменьшение эффективности процессов безызлучательной релаксации при вытеснении тушителей или за счёт увеличения жёсткости структуры. В работе [109] реализуется положительный люминесцентный отклик на сульфид-анион в тербиевом и европиевом комплексах благодаря реакции с входящей в состав комплекса медью. В работе [110] усиливается люминесценция европия в краун-содержащем комплексе при связывании K⁺ за счёт образования более жёсткой структуры, что позволяет определять аналит в диапазоне концентраций 0-2 мольных эквивалента относительно сенсорного вещества.

Сенсоры, основанные на изменении длины волны люминесценции, менее характерны для лантаноидных соединений в силу стабильности положения излучательных уровней. Наиболее ярким примером такого подхода являются материалы, в которых положение полосы испускания зависит от давления («наноманометры»). В работе [111] для YPO₄, допированного Yb³⁺ и Er³⁺, при понижении давления от 1 мбар до атмосферного наблюдается сдвиг полосы люминесценции ⁴I_{13/2} - ⁴I_{15/2} при 1589 нм с чувствительностью 0.0539 нм/кбар.

Ратиометрические сенсорные материалы характеризуются наличием двух или более независимых излучающих центров. Сенсорным сигналом в них является соотношение интегральной интенсивности полос люминесценции:

$$S = \frac{\int_{\lambda_{min}^1}^{\lambda_{max}^1} I d\lambda}{\int_{\lambda_{min}^2}^{\lambda_{max}^2} I d\lambda}, \quad (11)$$

где $\lambda_{min}^{1,2}$ и $\lambda_{max}^{1,2}$ – пределы интегрирования спектральной линии.

Ратиометрический сенсорный отклик реализуется в люминесцентных материалах в том случае, когда влияние аналита на спектральные характеристики каждого из люминесцентных центров оказывается различным. В этом случае одна из полос люминесценции оказывается внутренним стандартом, что является преимуществом перед определением абсолютной интенсивности в *turn-on* или *turn-off* сенсорах, для которых величина сенсорного сигнала будет зависеть от множества внешних факторов (вплоть до интенсивности возбуждающего излучения). Кроме того, изменение интенсивности одной из полос люминесценции будет приводить к смене цвета люминесценции, что можно заметить «невооружённым глазом» – это открывает возможность создания сенсоров без приборной обработки оптического сигнала, аналогично веществам-индикаторам.

Ратиометрический сенсорный отклик давно известен для определения температуры [112]. Из-за различия в энергии между основным и резонансным состояниями у лантаноидов, различается и температурная колебательная релаксация. Ратиометрическим сенсорным термометрам посвящено большое количество обзорных статей [113–115].

В последнее время люминесцентная ратиометрия получает распространение в детектировании различных молекул. Сенсорные вещества с ратиометрическим откликом можно поделить на два больших класса: комплексы с двумя (и более) лантаноидами, в которых сравниваются полосы их люминесценции, и комплексы лантаноидов с ярко выраженной люминесценцией лиганда.

Для смешаннометаллических комплексов лантаноидов сенсорным сигналом служит отношение полос $f-f$ переходов каждого из Ln^{3+} . Наиболее исследованными являются комплексы $\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}$, которые обладают яркой люминесценцией в видимом диапазоне среди прочих лантаноидов, где сенсорным сигналом выбирают отношение полос переходов ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_2$ европия (~615 нм) и ${}^5\text{D}_4-{}^7\text{F}_5$ тербия (~545 нм). Поскольку ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_2$ частично накладывается на малоинтенсивный переход тербия ${}^5\text{D}_4-{}^7\text{F}_3$ (~620 нм), в некоторых случаях [116] для вычисления сенсорного отклика используется переход европия ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_4$ (~700 нм), который во многих соединениях европия является малоинтенсивным.

Круг объектов ратиометрического люминесцентного определения весьма широк, начиная от молекул H_2O [26,29] и заканчивая экзотическими аналитами вроде кофеина [117]. Определение содержания H_2O основано на усилении колебательного тушения люминесценции Eu^{3+} , которое для Tb^{3+} является менее выраженным (рисунок 5). В результате цвет люминесценции в присутствии молекул воды становится зелёным, в то время как регенерация сенсорного материала высушиванием в вакууме возвращает исходное красное свечение (рисунок 17).

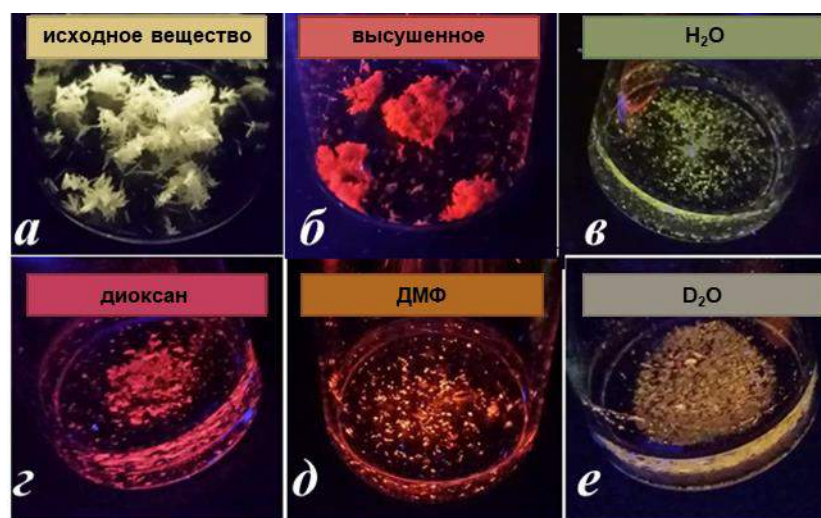


Рисунок 17. Люминесценция смешаннометаллического сенсорного вещества на базе Tb³⁺ и Eu³⁺ с трифенилфосфиновым карбоксилатным лигандом после обработки различными растворителями [26].

Тушением люминесценции колебаниями связей O–H и N–H объясняют ратиометрический сенсорный отклик на метанол в присутствии этанола [118] или метилформамид в диметилформамиде [119].

Существуют работы, исследующие ратиометрический люминесцентный отклик в зависимости от pH. Причины изменения интенсивности полос люминесценции в каждом случае индивидуальны. В работе [120] отмечается зависимость константы передачи энергии с Tb³⁺ на Eu³⁺ от pH. Кроме того, энергия триплетного уровня [121] у протонированной и депротонированной формы лиганда может быть разной, что приводит к изменению эффективности передачи энергии с триплетного уровня лиганда на резонансный уровень Tb³⁺.

Для комплексов с выраженной люминесценцией лиганда изменение ратиометрического сигнала под действием аналита может вызываться как ранее упомянутыми причинами тушения люминесценции лантаноида, так и влиянием аналита на сам лиганд. В некоторых случаях полоса люминесценции лиганда является внутренним стандартом при разгорании люминесценции лантаноида: например, координация дипиколиновой кислоты к Tb³⁺ приводит к усилению его люминесценции в композитном материале [106]. Координация, например, фосфат-ионов вокруг Eu³⁺ приводит к невозможности лиганда сенсibilизировать люминесценцию европия, в результате чего проявляется собственная фосфоресценция лиганда [122].

Среди прочих возможных аналитов, определение содержания воды имеет ключевое значение для органического синтеза в лабораторном и промышленном масштабе [123]. Для определения примесей воды в органических растворителях традиционно применяется титрование по Фишеру [124], однако этот классический метод обладает рядом недостатков: он

требует токсичных и дурнопахнущих реагенты (SO_2 , пиридин, I_2 , метанол), дорогостоящего и «капризного» оборудования. Кроме того, данный метод не применим определению H_2O в D_2O , так как оба вещества вступают в одинаковые реакции.

Первой работой, посвященной созданию ратиометрических сенсоров для определения примесей воды в органических растворителях и D_2O , стала статья Дюнинга с соавторами [26], использовавших биметаллическую систему $\text{Eu}_{0.167}\text{Tb}_{0.833}$ и специально синтезированный карбоксилатный лиганд. В этой и ряде других работ (таблица 5) в качестве сенсорного сигнала использовали соотношение интегральных интенсивностей полос переходов $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ иона Eu^{3+} и $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ иона Tb^{3+} . В работе Уточниковой с соавторами было показано, что хлориды или пентафторбензоаты тербия и европия могут быть применены в качестве сенсорного материала в растворе [125]. Подобный подход отличается простотой, однако несколько снижает чувствительность из-за отсутствия эффекта антенны. Кроме того, сенсорный материал сложно регенерировать или проводить непрерывные измерения. Наилучшая чувствительность продемонстрирована в работе [126], причем показано, что градуировочная зависимость имеет два линейных участка 10-100% и 0-10%. В одной работе была использована пара Dy:Eu [33]. Интересно, что в качестве длины волны люминесценции европия использовали 616 нм (что отвечает переходу европия $j=2$), а другой длиной волны выступает синяя люминесценция лиганда (416 нм). Данный подход также позволил создать весьма чувствительный сенсорный материал.

Таблица 5. Ратиометрические люминесцентные сенсоры для определения воды.

Материал	Аналит	Среда	Длины волн λ_1 , λ_2 (нм)	Диапазон линейности	Предел обнаружения	
$[\text{Eu}_{0.167}\text{Tb}_{0.833}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})_3]$ (1,4-диоксан) L^1 = трис(п-карбоксилато) трифенилфосфин	H_2O	D_2O диоксан ДМФ	543 Tb- 616 Eu	10-120000 ppm		[26]
$\text{Tb}_{0.9711}\text{Eu}_{0.0289}(\text{L}^2)_{0.5}$ L^2 = гексакис-(4-карбоксилатофенокси) циклотрифосфазен	H_2O	CH_3CN	543 Tb- 615 Eu	0-2.5 % об.		[29]
$\{[(\text{Eu}_{0.02}\text{Dy}_{0.98})_2(\text{L}^3)_2] \cdot 2\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}\}$ L^3 = 5-(бис(4-карбоксибензил)амино)-изофталевая кислота	H_2O	EtOH	416 Dy- 614 Eu	0-10%	0.1%	[33]
$[\text{Tb}_{0.3}\text{Eu}_{0.7}](\text{L}^4)$ L^4 = гиалуриновая кислота	H_2O (пары)	Воздух	619 Eu- 546 Tb	20-100%	4.3%	[127]
$10\text{Eu}(\text{L}^5)_3 + 1\text{Tb}(\text{L}^5)_3$, раствор L^5 = $\text{C}_6\text{F}_5\text{COOH}$	H_2O	D_2O	612 Eu, 545 Tb	0-50%		[125]
$\text{Eu}_{0.022}\text{Tb}_{0.978}\text{L}^6$ L^6 = 4, 4', 4''-нитрилотрибензойная кислота	H_2O	EtOH	544 Tb- 614 Eu	0-0.67%	0.016%	[30]

Материал	Аналит	Среда	Длины волн λ_1 , λ_2 (нм)	Диапазон линейности	Предел обнаружения	
Eu _{0.2} Tb _{0.8} MOF, лиганд - 4,4'-карбонилбис(азанедиил)добензойная кислота	H ₂ O	EtOH	546 Tb-616 Eu	10-100%		[126]
Eu _{0.2} Tb _{0.8} MOF	H ₂ O	EtOH	546 Tb-616 Eu	0-10%	0.01%	

Ратиометрические сенсоры для детектирования катионов представлены в литературе существенно меньшим количеством исследований, и к настоящему моменту известны только три такие работы. Краун-содержащий биметаллический тербий-европиевый комплекс проявляет отклик на катионы K⁺ из-за изменения энергии триплетного уровня при координации лиганда [128]; аналогичный механизм отклика предлагается для катионов Ag⁺ в сенсоре на основе 4-(3,5-дикарбоксилатобензилокси)бензойной кислоты состава [La_{0.88}Eu_{0.02}Tb_{0.1}(L)(DMF)₂]_n [129]. Отклик на катионы Hg²⁺, демонстрируемый ещё одним тербий-европиевым МОКП в работе [130], связан с изменением эффективности переноса энергии с ионов Tb³⁺ на Eu³⁺ при связывании катионов ртути. Данный сенсорный материал достигает высокой чувствительности (предел обнаружения 4.83 нМ), что позволяет использовать его для определения ртути в сточных водах.

Для сравнения, в таблице 6 показаны данные об опубликованных к настоящему моменту люминесцентных сенсорных материалах на основе комплексов лантанидов для определения катионов металлов 12-й группы. Имеющиеся в литературе данные немногочисленны.

Таблица 6. Люминесцентные сенсорные материалы на ионы металлов 12 группы.

Материал	Аналит	Среда	Диапазон лин-ти	Пр. обнар.	Селективность	Тип отклика	
{[Eu ₂ (PBA) ₃ (H ₂ O) ₃]·DMF·3H ₂ O} _n H ₂ PBA=5-(4-пиридин-3-ил-бензоиламино)-изофталева к.-та	Hg ²⁺	H ₂ O	10-500 мМ	341 мкМ	Pb ²⁺ вызывает аналогичный отклик	Turn off	[131]
{[Eu ₄ (L ¹) ₄ (L ²) ₂ (H ₂ O) ₄](H ₂ O) ₄ } L ¹ = 2-пропил-1H-имидазол-4,5-дикарбоновая к-та, L ² = 4-(1H-имидазол-1-ил) бензойная к-та	Cd ²⁺	ДМФ	0.2-2.0 мкМ	н/д	н/д	Turn on	[132]
{[EuNaL ₄ (H ₂ O) ₃]·H ₂ O} _n 7-хлоро-1-циклопропил-6-фторо-4-оксо-1,4-дигидроксихинолин-3-карбоновая к-та	Cd ²⁺	H ₂ O	н/д	н/д	мешает Cr ³⁺ , Zn ²⁺ не исследовался	Turn on	[133]
{[Tb ₂ ((μ ₃ -OH)(L ¹)(L ²)(H ₂ L ¹)H ₂ O]·2H ₂ O} _n , H ₃ rimda = 2-пропил-1H-имидазол-4,5-дикарбоновая к.-та, H ₂ imba = 4-(1H-имидазол-1-ил) бензойная к.-та	Zn ²⁺	MeOH	2-8 мМ	н/д	н/д	Turn on	[110]

3. Экспериментальная часть

3.1 Методы исследования

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов $\{(NMe_2H_2)[LnTDA(HCOO)\cdot 0.5H_2O]\}_n$ ($Ln = Gd, Sm$), $NaH_2TPz\cdot 2H_2O$ и $biPz-biPh$ проводили с использованием дифрактометра Bruker D8 Quest с детектором Photon III при температуре 100(2) К, использовалось излучение $MoK\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), режим φ и ω -сканирования. Для $\{(NMe_2H_2)[LnTDA(HCOO)\cdot 0.5H_2O]\}_n$ ($Ln = Eu, Tb$), а также $[Tb_4(TDA)_4(H_2O)_{10}]\cdot 9H_2O$ кристаллическое строение установили с использованием Bruker APEX II CCD при температуре 273(2) К, излучением $MoK\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), режим ω -сканирования. Кристаллическое строение $\{[Ln(PzAc)(H_2O)_x]\}_n$ ($x=2$ для $Ln=La-Tb$, $x=1$ для $Ln=Dy-Lu$) определили с использованием дифрактометра Bruker D8 Venture при температуре 100(2) К. Структуры расшифрованы прямыми методами и уточнены полноматричным анизотропным МНК по F^2 с использованием программных пакетов SHELXT и Olex2. Атомы водорода помещены в рассчитанные позиции и уточнены с использованием модели «наездника».

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре Miniflex-600 (Rigaku) в режиме отражения с использованием медного анода ($CuK\alpha$, $\lambda = 1.54187 \text{ \AA}$) с никелевым фильтром. Полнопрофильное уточнение параметров по Ле Бейлю проводили с использованием ПО JANA2006.

ИК-спектры регистрировали на спектрометре FTIR Spectrum One Perkin-Elmer в таблетках KBr в режиме пропускания в области $4000-400 \text{ см}^{-1}$.

Термогравиметрию с дифференциальным термическим анализом и масс-спектрометрией отходящих газов проводили на приборе Diamond Pyris TG/DTA 2002 на воздухе, скорость нагревания $10^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Спектры фотолюминесценции и фотовозбуждения высокого разрешения регистрировали на спектрофлуориметре Horiba-Jobin-Yvon Fluorolog 3-22. Источником возбуждения выступала дуговая ксеноновая лампа мощностью 75 Вт с монохроматором, образцы помещались в кварцевые ампулы. Кинетические кривые затухания люминесценции регистрировались в импульсном режиме, длительность вспышки составляла 50 мкс. Времена жизни возбуждённого состояния определялись математической обработкой при помощи пакета Origin 2015. Для сенсорных экспериментов регистрация спектров производилась на оптоволоконном спектрометре Ocean Optics 2000 с ртутной лампой (254 нм) с усреднением минимум по 10 измерениям.

Растровую электронную микроскопию с **энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией** проводили с использованием микроскопа Leo Supra 50VP, оборудованном детектором Oxford Instruments XMax при ускоряющем напряжении 15 кВ с фокусным

расстоянием 7 мм в режиме низкого вакуума (N_2 , 40 Па). Соотношение лантаноидов определялось по 8 точкам образца.

ЯМР-спектры на ядрах 1H и ^{13}C регистрировали на спектрометре Avance-400 (Bruker).

Реагенты и растворители

В качестве исходных препаратов использовали: 1,2,3-бензотриазол (Реахим, ЧДА); ацетилацетон (Реахим, ХЧ); аммиак водный 25% ЧДА (Азот), этилхлорацетат (Sigma), хлористый тионил ЧДА (Реахим), гидразингидрат (Реахим, ХЧ); соляную кислоту ХЧ (СигмаТек), азотную кислоту ОСЧ (Азот), пероксид водорода 37% (Мосреактив), иод кристаллический ХЧ (Компонент-реактив), диметилформамид ХЧ (Компонент-реактив), изопропиловый спирт ЧДА (Компонент-реактив), калия перманганат ХЧ (Реахим), калия карбонат ХЧ (Реахим), натрия сульфат безводный ЧДА (Реахим), натрия гидроксид ХЧ (Реахим), фенилгидразин ЧДА (Реахим). Нитраты лантаноидов получали растворением соответствующих оксидов (99.999%, Ланхит) в азотной кислоте ОСЧ с последующим высушиванием в эксикаторе над NaOH. Концентрацию растворов и содержание гидратной воды в кристаллогидратах $Ln(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ устанавливали комплексонометрическим титрованием с индикатором ксиленоловым оранжевым.

3.2 Синтез лигандов

3,5-диметил-1H-пиразол

Синтез проводили по литературной методике [134]. К раствору 5 мл гидразин-гидрата (0.1 моль) в 50 мл этанола в двугорлой колбе с обратным холодильником и капельной воронкой на ледяной бане по каплям добавляли 10 г (10.2 мл, 0.1 моль) ацетилацетона при интенсивном перемешивании. Полученный раствор перемешивали в течение часа и затем упарили при комнатной температуре на ротормном испарителе при пониженном давлении. Выход 9.50 г (99%). 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$) δ (м.д.): 11.4 (с, 1H), 5.7 (с, 1H), 2.28 (с, 6H).

1H-пиразол-3,5-дикарбоновая кислота (H_3Pz)

6.3 г (65.5 ммоль) 3,5-диметил-1H-пиразола растворяли в 50 мл воды при температуре 70°C. К полученному раствору небольшими порциями при перемешивании добавляли 41.9 г (265 ммоль) $KMnO_4$. Температура реакционной смеси находилась в диапазоне 70-90°C. После добавления перманганата калия раствор перемешивался при 80°C в течение часа, а затем осадок MnO_2 отделяли фильтрованием на бумажном фильтре при пониженном давлении. После охлаждения в фильтрат добавляли водный раствор 5% HCl до pH = 1, контролируя pH-метром, и оставили на сутки в холодильнике. Выпавший белый кристаллический осадок отфильтровали и высушили на воздухе при температуре 60°C. Выход составил 6.68 г (65%). 1H ЯМР (400 МГц,

DMSO-d₆) δ (м.д.): 7.07 (с, 1H). ИК: 3187 с., 3129 ср., 3001 ср., 2906 сл., 1709 с., 1560 сл., 1490 сл., 1460 сл., 1341 ср., 1272 ср., 1200 сл., 1013 ср., 991 сл., 859 ср., 811 сл., 783 с.

Диметил-1*H*-пиразол-3,5-дикарбоксилат (Me₂O₂Pz)

В двугорлую колбу с обратным холодильником и капельной воронкой поместили 6.68 г (42.8 ммоль) H₃Pz, и по каплям добавили 5 мл (68.8 ммоль) SOCl₂. После добавления реакционную смесь нагрели до кипения и перемешивали в течение часа. После охлаждения в реакционную смесь добавили 50 мл сухого метанола, и кипятили смесь в течение 2 часов. Полученный раствор доводили насыщенным раствором карбоната натрия до pH = 7, контролируя pH-метром. Полученный раствор экстрагировали дихлорметаном 4 раза порциями по 50 мл, отфильтровали от нерастворимых примесей и упарили на ротормном испарителе при пониженном давлении. Выход составил 4.94 г (62%). ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ (м.д.): 14.42 (с, 1H), 6.36 (с, 1H), 3.82 (с, 6H).

Диметил 1-(2-метокси-2-оксоэтил)-1*H*-пиразол-3,5-дикарбоксилат

В трёхгорлую колбу с обратным холодильником, снабжённым воздушным шариком с аргоном, и капельной воронкой поместили 4.84 г (26.3 ммоль) Me₂O₂Pz, 3.66 г карбоната калия (26.5 ммоль) и 100 мл ацетонитрила, предварительно высушенного над молекулярными ситами 4Å. Через полчаса суспендирования смесь охлаждали до 2°C и медленно прикапывали 2.3 мл (26.5 ммоль) метилового эфира хлоруксусной кислоты. Смесь перемешивали двое суток при комнатной температуре, а затем перемешивали при кипении в течение часа. Реакционную смесь упаривали при пониженном давлении досуха на водяной бане комнатной температуры. К сухому остатку добавили 10 мл воды, и в течение получаса после этого экстрагировали смесь дихлорметаном (4 раза по 30 мл). Объединённый органический слой при необходимости сушили сутки над безводным Na₂SO₄, фильтровали, после чего упаривали на ротормном испарителе при пониженном давлении. Продукт реакции образуется в виде белого порошка, выход составил 6.1 г (88%). ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ (м.д.): 7.47 (с, 1H), 5.46 (с, 2H), 4.01 (с, 3H), 3.96 (с, 3H), 1.34 (т, 3H). ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃) δ (м.д.): 165.9, 160.6, 158.5, 141.6, 133.1, 60.9, 50.1, 51.3, 51.2. ИК: 3921 сл.; 3571 сл.; 3478 ср.; 3449 ср.; 3265 сл.; 3192 сл.; 3138 с.; 3015 с.; 2959 ср.; 2867 сл.; 2844 сл.; 2716 сл.; 2649 сл.; 2603 сл.; 2565 сл.; 2533 сл.; 2457 сл.; 2376 сл.; 2296 сл.; 2211 сл.; 2174 сл.; 2131 сл.; 2107 сл.; 2030 сл.; 1993 сл.; 1961 сл.; 1753 оч. с.; 1738 оч. с.; 1726 оч. с.; 1616 сл.; 1532 ср.; 1463 с.; 1450 с.; 1413 ср.; 1377 с.; 1339 ср.; 1270 оч. с.; 1235 оч. с.; 1195 с.; 1113 с.; 1024 ср.; 1001 ср.; 966 сл.; 945 сл.; 898 сл.; 863 сл.; 838 сл.; 798 сл.; 787 сл.; 770 с.; 709 сл.; 654 сл.; 623 сл.; 603 сл.; 561 сл.; 494 сл.; 464 сл.

1-карбоксиметил-[1H]-пиразол-3,5-дикарбоновая кислота (H₃PzAc)

Гидролиз диметил 1-(2-метокси-2-оксоэтил)-1H-пиразол-3,5-дикарбоксилата (6.1 г) в 5% растворе NaOH, добавленном в эквивалентном количестве, проводили при кипячении в течение 3 часов и последующем подкислении 5% раствором соляной кислоты до pH = 1, контролируя по pH-метру. После охлаждения до -5°C в течение 24 часов продукт кристаллизовался в виде белого осадка, который отфильтровывали на стеклянном фильтре при пониженном давлении. Выход высушенного продукта составил 3.16 г. Из фильтрата дополнительно выделили 1.60 г продукта после упаривания досуха и растворения побочного NaCl в 15 мл воды (итоговый выход 80%).
¹H ЯМР (400 МГц, DMSO-d₆) δ (м.д.): 13.1 (широкий с., 3H) 7.17 (с., 1H), 5.27 (с., 2H). ¹³C ЯМР (100 МГц, DMSO-d₆) δ (м.д.): 168.9, 162.4, 160.1, 142.4, 135.1, 112.9, 53.9. ИК: 3470 ср.; 3149 с.; 3019 сл.; 2979 сл.; 2723 сл.; 2571 сл.; 2473 сл.; 1724 оч.с.; 1697 оч.с.; 1548 с.; 1504 ср.; 1465 ср.; 1436 ср.; 1402 ср.; 1355 ср.; 1337 ср.; 1231 оч.с.; 1125 сл.; 1102 с.; 1014 с.; 971 сл.; 900 с.; 827 ср.; 799 ср.; 786 ср.; 743 ср.; 721 сл.; 671 сл.; 644 сл.; 611 сл.; 521 сл.; 500 ср.

1H-триазол-4,5-дикарбоновая кислота (H₃TDA)

Синтез H₃TDA проводили по описанной методике [135]. 6.7 г (56.3 ммоль) 1,2,3-бензотриазола растворили в 400 мл дистиллированной воды. После нагревания раствора до 80 °C при постоянном перемешивании добавили небольшими порциями 54 г (342 ммоль) перманганата калия. Спустя сутки раствор отделили от выпавшего осадка MnO₂ фильтрованием при пониженном давлении. Фильтрат подкисляли концентрированной соляной кислотой до pH=1, контролируя pH-метром. Выпавший белый кристаллический осадок H₃TDA отфильтровали при пониженном давлении и высушили. ИК: 3542 с., 2900-2400 ср., 1720 ср., 1585 ср., 1534 сл., 1395 сл., 1295 ср., 995 с.

3,4-диацетилгексан-2,5-дион

Синтез проводили по описанной методике [136]. К раствору 8 г гидроксида натрия (0.2 моль) в смеси 10 мл воды и 40 мл метанола медленно при перемешивании добавили 20 мл ацетилацетона (0.2 моль) и оставили в холодильнике на ночь. Полученный белый кристаллический осадок отфильтровали, промыли 5 мл холодного метанола, и высушивали в вакууме в течение часа (выход 25.0 г). Этот осадок растворили в 125 мл ДМФА, охладили до температуры 2°C, и к нему по каплям на ледяной бане при перемешивании добавили раствор 19.6 г иода (77.2 ммоль) в 85 мл ДМФА. После перемешивания в течение 6 часов реакционную смесь вылили в ледяную воду, перемешивали в течение 15 минут и отфильтровали на стеклянном пористом фильтре. После перекристаллизации из изопропанола выделили порошок кремового цвета с выходом 10.52 г (52%). ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ (м.д.): 5.30 (1.98 H) 2.00 (12H) ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃) δ (м.д.): 192.1; 107.7; 23.15.

3,3',5,5'-тетраметил-4,4'-бипиразол (biPz)

Для синтеза использовали литературную методику [137]. К суспензии 3.0 г (15.2 ммоль) 3,4-диацетил-гексан-2,5-диона в 20 мл воды, охлажденной на ледяной бане, быстро при перемешивании добавили 4.5 мл гидрата гидразина (99%, 97.2 ммоль). Полученная суспензия охлаждена до комнатной температуры и отфильтрована. Для перекристаллизации продукт растворили в метаноле, по каплям добавили воду до выпадения осадка, а затем охладили до -5°C в течение 12 часов. Выход белого кристаллического продукта составил 2.3 г (79%). ^1H ЯМР (400 МГц, DMSO-d_6) δ (м.д.): 12.18 (с, шир., 1.79H), 1.92 (с, 12H); ^{13}C ЯМР (100 МГц, DMSO-d_6) δ (м.д.): 146.4, 108.3, 11.1.

Мононатриевая соль [1H]-пиразол-3,4,5-трикарбоновой кислоты дигидрат (NaH_2TPz)

Окисление biPz проводили по адаптированной литературной методике [138]. К раствору 2.3 г 3,3',5,5'-тетраметил-4,4'-бипиразола (12.1 ммоль) в 15 мл концентрированной азотной кислоты добавили 60 мг нитрата железа (III), затем медленно при перемешивании добавили по каплям 25 мл 30%-й перекиси водорода (240 ммоль). Для отделения Fe^{3+} к раствору добавляли гидрокарбонат натрия до $\text{pH} = 10.0$. Через 12 часов коричневый осадок отфильтровали через тройной слой бумажного фильтра, а к раствору по каплям добавили соляную кислоту до $\text{pH} = 3.0$. После 12 часов охлаждения при температуре -5°C продукт образовался в виде игольчатых кристаллов с выходом 142 мг (5%). После концентрирования маточного раствора дополнительно выделили 400 мг продукта (итоговый выход 17%). ^1H ЯМР (400 МГц, DMSO-d_6) δ (м.д.): 14.7 (шир. сл.); ^{13}C ЯМР (100 МГц, DMSO-d_6) δ (м.д.): 168.3, 160.5, 116.2.

3,3',5,5'-тетраметил-1,1'-бифенил-4,4'-бипиразол (biPz-biPh).

Синтез проводили по известной методике [139]. Раствор 1.26 г (1.15 мл, 11.7 ммоль) фенилгидразина и 1.15 г (5.8 ммоль) 3,4-диацетилгексан-2,5-диона в 11.5 мл этанола кипятили с обратным холодильником в течение 24 ч. При кипячении раствор стал прозрачным и оранжевым. Раствор упарили досуха, сухой остаток перекристаллизовали из циклогексана, и при охлаждении до -5°C продукт образовался в виде бесцветных кристаллов. Полученный осадок промыли 1 мл холодного циклогексана и высушили. Выход 1.85 г (93%). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ (м.д.): 2.21 (с., 6 H), 2.21 (с., 6 H), 7.33–7.39 (м, 2 H), 7.45–7.55 (м., 8 H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ (м.д.): 11, 12, 112, 124, 127, 129, 137, 139, 148.

3.3 Синтез комплексных соединений

Гидротермальный и сольвотермальный синтез проводили в стальных автоклавах с тефлоновым вкладышем. Для реализации необходимых температурных режимов сконструировали установку, которая включает цельнометаллический алюминиевый блок с

семью несквозными отверстиями диаметром, соответствующим размеру стального кожуха автоклава; электроплитку и терморегулятор. Нагрев до температуры плато производили со скоростью 100 °С/час в течение часа, и затем с заданной скоростью 10 °С/час для предотвращения перегрева. Температура контролировалась регулятором «Термодат-14Е5» (ООО НПП «Системы контроля») с термометром сопротивления Pt-100 в режиме пропорционально-интегрально-дифференциального регулирования с широтно-импульсным методом управления мощностью нагревателя (период 2 секунды). Установку термостатировали стальным кожухом, проложенным стеклотканью.

Синтез $\{[\text{Ln}_2(\text{HPz})_3(\text{H}_2\text{O})_6]\}_n$ (Ln = Eu, Tb)

В тефлоновый контейнер (10 мл) добавляли 0.175 ммоль $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (здесь и далее x предварительно определяли комплексометрическим титрованием навески с индикатором ксиленовым оранжевым), 0.175 ммоль H_3Pz и 7 мл воды, и тщательно перемешивали. Тефлоновый контейнер погружали в стальной автоклав, который нагревали до температуры 150 °С и выдерживали при этой температуре в течение 72 часов, после чего охлаждали со скоростью 1 °С/час до комнатной температуры. После охлаждения содержимое контейнера фильтровали под пониженным давлением на бумажном фильтре, промывали водой и спиртом, и сушили при 60 °С на воздухе. Фазовый состав подтверждён методом РФА.

Смешаннометаллические $\{[(\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x})_2(\text{HPz})_3(\text{H}_2\text{O})_6]\}_n$ получали по аналогичной методике, смешивая нитраты лантаноидов в необходимом соотношении. В случае с навесками менее 20 мг использовали свежеприготовленные 0.1М растворы нитратов лантаноидов.

Синтез $[\text{Ln}(\text{Pz})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}]$ (Ln = Eu, Tb)

Синтез проводили аналогично получению $\{[\text{Ln}_2(\text{HPz})_3(\text{H}_2\text{O})_6]\}_n$, заменив 7 мл воды на смесь, состоящую из 3.5 мл воды и 3.5 мл диметилформамида.

Смешаннометаллические $[\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{Pz})(\text{H}_2\text{O})_{1.5}]$ получали по аналогичной методике, смешивая нитраты лантаноидов в необходимом соотношении. В случае с навесками менее 20 мг использовали свежеприготовленные 0.1М растворы нитратов лантаноидов.

Синтез $\{[\text{Ln}_4(\text{TDA})_4(\text{H}_2\text{O})_{10}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}\}_n$ (Ln = Eu, Gd, Tb, Dy) и $\{[\text{Ln}_2(\text{TDA})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$, (Ln= Ho, Er, Tm, Yb, Lu)

В тефлоновый контейнер (10 мл) добавляли 78.5 мг H_3TDA (0.5 ммоль), 0.5 ммоль $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 40 мг гидроксида натрия (1 ммоль, 2 экв.) и 5 мл воды. Контейнер помещали в стальной автоклав, нагревали до 160 °С и выдерживали при этой температуре в течение 48 часов, затем охлаждали до комнатной температуры со скоростью 2 °С/час. Содержимое контейнера фильтровали при пониженном давлении, промывали водой и спиртом, и сушили на воздухе при 60 °С. Состав продукта подтверждён методами РФА, РСА, ТА.

Смешаннометаллические $\{[(\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x})_4(\text{TDA})_4(\text{H}_2\text{O})_{10}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}\}_n$ получали по аналогичной методике, смешивая нитраты лантаноидов в необходимом соотношении. В случае с навесками менее 20 мг использовали свежеприготовленные 0.1М растворы нитратов лантаноидов. Для получения больших количеств, достаточных для сенсорных измерений, синтез масштабировался на тефлоновый контейнер объёмом 85 мл кратным увеличением всех реагентов.

Синтез $\{(\text{NMe}_2\text{H}_2)[\text{LnTDA}(\text{HCOO}) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}]\}_n$ ($\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb}$)

В тефлоновый контейнер (10 мл) добавляли 78.5 мг H_3TDA (0.5 ммоль), 0.5 ммоль $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и 750 мкл 2М раствора NaOH (1.5 ммоль), 2.5 мл диметилформамида и 2.5 мл воды. Тефлоновый контейнер со смесью помещали в стальной автоклав, нагревали до 150 °С и выдерживали при этой температуре в течение 48 часов, после чего охлаждали со скоростью 1-2 °С/час до комнатной температуры. Содержимое контейнера фильтровали под пониженным давлением на бумажном фильтре, промывали водой и спиртом и сушили при 60 °С на воздухе. Состав продукта подтверждён методами РФА, РСА, ТА.

Смешаннометаллические $\{(\text{NMe}_2\text{H}_2)[\text{Ln}^1_x\text{Ln}^{2}_{1-x}\text{TDA}(\text{HCOO}) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}]\}_n$ ($\text{Ln}^y = \text{Eu, Tb, Gd}$) синтезировали по аналогичной методике, смешивая нитраты лантаноидов в необходимом соотношении. В случае с навесками менее 20 мг использовали свежеприготовленные 0.1М растворы нитратов лантаноидов. Для получения больших количеств, достаточных для сенсорных измерений, синтез масштабировался на тефлоновый контейнер объёмом 85 мл кратным увеличением всех реагентов.

Синтез $\{[\text{Ln}(\text{PzAc})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$ ($\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$)

В тефлоновый контейнер объёмом 10 мл добавляли 0.1 г $\text{H}_3\text{PzAc} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.4 ммоль), 0.4 ммоль $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 48 мг NaOH (1.2 ммоль), 38 мг $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (0.2 ммоль), а также 6 мл воды. Контейнер погружали в стальной автоклав, нагревали до 165 °С и выдерживали 48 часов при этой температуре, а затем охлаждали со скоростью 1 °С/час. Содержимое контейнера фильтровали при пониженном давлении, промывали водой и этанолом, и сушили на воздухе при температуре 60 °С.

Смешаннометаллические $\{[\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{PzAc})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$ получали по аналогичной методике, смешивая нитраты лантаноидов в необходимом соотношении. В случае с навесками менее 20 мг использовали свежеприготовленные 0.1М растворы нитратов лантаноидов. Для получения больших количеств, необходимых для сенсорных измерений, синтез масштабировали на тефлоновый контейнер объёмом 85 мл кратным увеличением количества всех реагентов.

3.4 Сенсорные измерения

Построение градуировочных зависимостей для *содержания H_2O в D_2O* и органических растворителей для комплексов состава $\{[(Eu_xTb_{1-x})_4(TDA)_4(H_2O)_{10}] \cdot 9H_2O\}_n$ и $\{[Eu_xTb_{1-x}(PzAc)(H_2O)_2]\}_n$ проводились после предварительной дегидратации в вакууме при нагревании. Навеску 10 ± 0.5 мг комплекса, хранящегося в эксикаторе над P_2O_5 , помещали в кварцевую ампулу с плотно прилегающей крышкой, и суспендировали с аликвотой растворителя (200 мкл) необходимого состава. Смеси растворителей приготовлены из коммерческих препаратов и бидистиллированной воды. Спектры люминесценции зарегистрированы при возбуждении ртутной лампой (254 нм) на спектрометре Ocean Optics 2000. Спектры регистрировали для порошков без отделения от анализируемого раствора через 2 часа с начала анализа, что обосновано наблюдением изменения люминесценции смешаннометаллических составов в течение 72 часов. Интегральные интенсивности полос люминесценции определены при помощи ПО SpectraGryph v1.2.

Сенсорные измерения для комплекса $\{(NMe_2H_2)[Eu_{0.1}Tb_{0.9}TDA(HCOO)] \cdot 0.5H_2O\}_n$ проводили следующим образом. В кварцевую ампулу добавляли 15 ± 0.5 мг комплекса, 300 мкл 0.1М растворов натриевых солей (NO_3^- , SO_4^{2-} , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CH_3COO^-) и нитратов (Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+ , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}) и 100 мкл ацетатного буфера (pH = 5.2). Ампула закрывалась крышкой. Регистрацию люминесценции производили через 24 часа на длине волны 254 нм для порошка без отделения от анализируемого раствора. Построение градуировочной зависимости *концентрации Zn^{2+} в H_2O* : к 15 ± 0.5 мг комплекса в кварцевой ампуле добавляли аликвоту раствора нитрата цинка в ацетатном буфере (pH = 5.2) объемом 500 мкл и разбавляли водой до объема 3 мл.

4. Обсуждение результатов

4.1. Синтез органических лигандов

Лиганды, представленные в работе, относятся к классу азолкарбоновых кислот, и синтетические методики известны и отработаны для многих из них. Ниже приведено краткое описание синтетических техник с учётом нюансов, не упомянутых в литературе.

Синтез 1*H*-пиразол-3,5-дикарбоновой кислоты (H₃Pz)

Получение H₃Pz представляет собой две стадии: синтез 3,5-диметилпиразола из ацетилацетона и гидразина с последующим окислением метильных групп перманганатом калия (Схема 1).

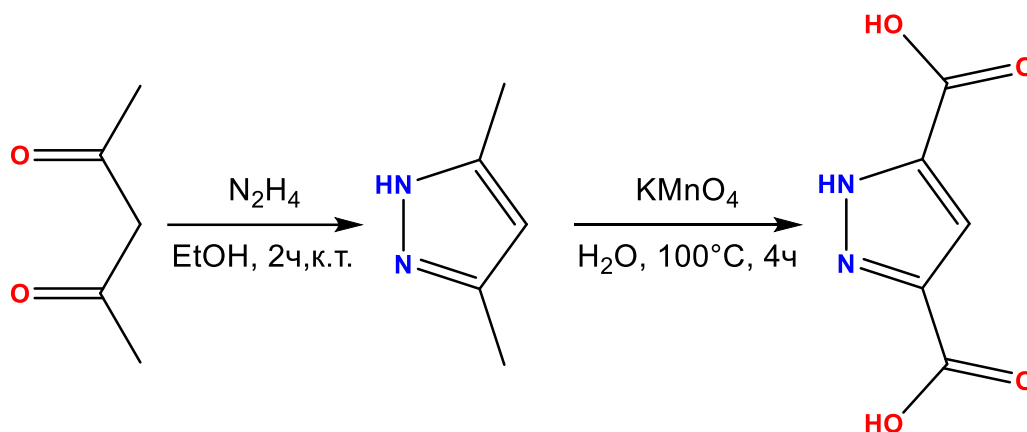


Схема 1. Синтез 1*H*-пиразол-3,5-дикарбоновой кислоты (H₃Pz).

3,5-диметилпиразол количественно получается при конденсации ацетилацетона с гидразином [134]. Дополнительная перекристаллизация не требуется в случае использования свежеперегнанного ацетилацетона. Выход продукта может снизить неаккуратное упаривание этилового спирта из реакционной смеси для выделения продукта: 3,5-диметилпиразол обладает небольшой температурой кипения (218 °С) и высокой летучестью, что приводит к потерям при отгонке спирта при использовании вакуума и водяной бани.

H₃Pz синтезирована по литературной методике [140] окислением перманганатом калия в нейтральной среде. Данная методика позволяет избежать примеси соединений марганца в кислоте благодаря его выпадению в виде MnO₂. Это является преимуществом перед окислением метильных групп CrO₃ или K₂Cr₂O₇, при использовании которых образующаяся кислота частично связывается в комплекс с Cr³⁺.

Синтез [1*H*]-триазол-4,5-дикарбоновой кислоты (H₃TDA)

Синтез H₃TDA проведён в одну стадию окислением бензотриазола по литературной методике [135]. Синтез протекает согласно описанию из литературы без каких-либо существенных затруднений. Образующийся после фильтрации от MnO₂ раствор окрашен в

жёлтый оттенок, который исчезает после кипячения раствора с активированным углём, однако эта операция понижает выход на 10%. Подкисление раствора, содержащего K_3TDA , без дополнительной очистки, приводит к выпадению загрязнённой H_3TDA : в спектрах 1H ЯМР присутствует мультиплет в области 7-7.5 м.д., который относится к водородам ароматического фрагмента бензотриазола. Однократной перекристаллизации из горячей воды с медленным охлаждением раствора достаточно для получения чистой кислоты.

Синтез 1-карбоксиметил-[1H]-пиразол-3,5-дикарбоновой кислоты (H_3PzAc)

Синтез кислоты H_3PzAc (Схема 2) проводился из полученной ранее H_3Pz по методике, аналогичной получению 1-карбоксиметил-[1H]-имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты [141]. Третья стадия синтеза требует перевода исходной кислоты в эфир для предотвращения гидролиза галогенукусного эфира, вступающего в реакцию на следующей стадии. Для синтеза эфира была модифицирована методика [142] с промежуточным образованием хлорангирида H_3Pz . В отличие от литературной методики, использование $SOCl_2$ без растворителя или с химически нейтральным растворителем (таким как CH_2Cl_2 или $CHCl_3$) позволяет уменьшить необходимый избыток тионилхлорида и исключить побочную реакцию нуклеофильного замещения OH -группы спирта на атомы хлора. Возможно также выделение образующегося хлорангирида, что не являлось задачей исследования. Дальнейшее добавление метанола приводит к образованию диметилового эфира (Me_2O_2Pz).

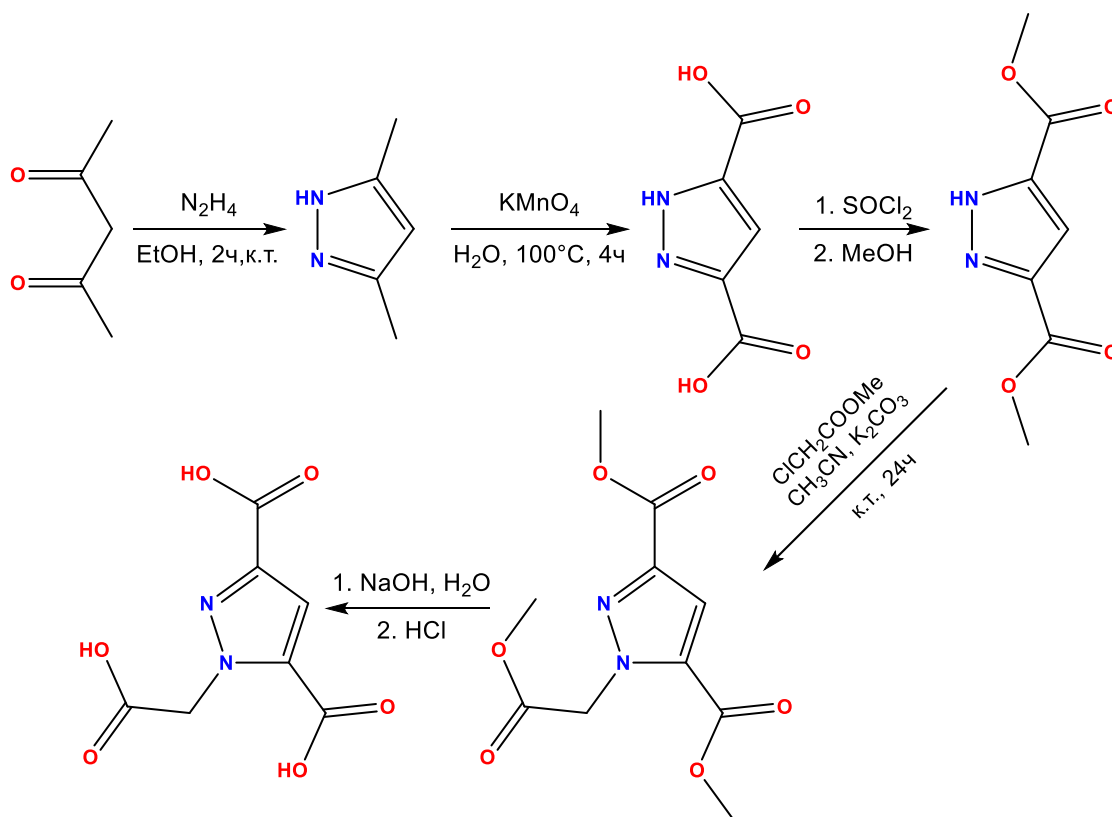


Схема 2. Синтез 1-карбоксиметил-[1H]-пиразол-3,5-дикарбоновой кислоты (H_3PzAc).

Реакция $\text{Me}_2\text{O}_2\text{Pz}$ с галогенуксусным эфиром проходит по механизму нуклеофильного замещения атома галогена предварительно депротонированным азотом пиразольного кольца. Карбонат калия оказывается основанием достаточной силы для проведения реакции. Замещение галогена протекает как при комнатной температуре, так и при кипячении смеси с близкими выходами, и существенного влияния температуры на протекание реакции не отмечено. Также в сравнении с исходной методикой оказывается несущественным влияние предварительного аргонирования реакционной смеси при загрузке реагентов в расчёте на 10 г теоретического выхода. После упаривания продукт выделяется в виде белого порошка.

Дальнейший гидролиз водным раствором щёлочи с последующим подкислением приводит к выделению H_3PzAc в кристаллическом виде. При перекристаллизации из горячей воды кислота выпадает в виде кристаллов, которые пригодны для проведения монокристалльного эксперимента.

Методом рентгеноструктурного анализа монокристалла установлена структура H_3PzAc . Кислота кристаллизуется в пространственной группе P-1 (рисунок 18), с параметрами ячейки, приведёнными в приложении П1. В структуру также включены две молекулы воды, которые связаны водородными связями с кислотными группами кислоты. Плоскости карбоксильных групп положений 3 и 5 кольца пиразола оказываются повернутыми относительно плоскости ароматической части на 5° и 8° соответственно. Угол между плоскостью карбоксильной группы карбоксиметильного фрагмента и кольца пиразола составляет 78° . Кристаллографические данные приведены в приложении П1.

ИК-спектр подтверждает данные, полученные методом РСА, и содержит полосы колебаний связей RCOO-H ($3470, 3149 \text{ см}^{-1}$), C-N пиразола (3019 см^{-1}), CH_2 -группы C-H (2979 см^{-1}), колебания карбонильной группы C=O (1724 и 1697 см^{-1}), C=N и C=C кольца пиразола (1548 и 1504 см^{-1}), и деформационные колебания C-H (CH_2 -группа) 1465 см^{-1} .



Рисунок 18. Молекулярная структура (слева) и упаковка молекул в кристаллической структуре 1-карбоксиметил-[1H]-пиразол-3,5-дикарбоновой кислоты.

Получение моноватриевой соли [1H]-пиразол-3,4,5-трикарбоновой кислоты

Для расширения круга объектов была предпринята попытка синтеза лиганда с 4,4'-бипиразольным фрагментом, который представляет собой две соединённые молекулы 3,5-диметилпиразола в четвёртом положении. По аналогии с 3,5-диметилпиразолом, дающим при окислении перманганатом калия H_3Pz в качестве продукта, от 3,3',5,5'-тетраметил-4,4'-бипиразола (biPz), в структуре которого находится четыре метильные группы, можно ожидать такого же поведения с образованием 4,4'-бипиразол-3,3',5,5'-тетракарбоновой кислоты. С этой целью проведены попытки окисления метильных групп различными окислителями. Реакции промежуточных стадий образования 3,3',5,5'-тетраметил-4,4'-бипиразола известны, и протекают согласно литературным данным (схема 3).

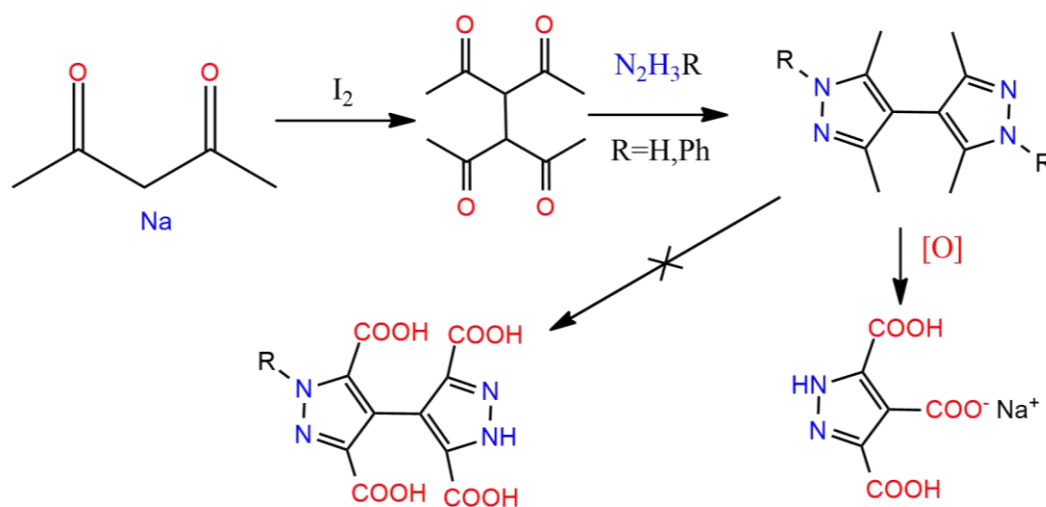


Схема 3. Предполагаемый путь синтеза тетракарбоновых кислот на основе бипиразола.

Для окисления biPz перманганатом калия выбраны условия, аналогичные окислению 3,5-диметилпиразола. Добавление перманганата калия небольшими порциями к суспензии biPz в воде при 80°C приводит к выпадению MnO_2 , что свидетельствует о протекании окислительно-восстановительных процессов в реакционной смеси. Дальнейшее подкисление фильтрата после отделения MnO_2 приводит к выпадению белого осадка. ^1H -ЯМР спектроскопия показывает, что продукт является смесью веществ, одним из которых является исходный biPz. По-видимому, процесс окисления не полностью затрагивает метильные группы, что объясняется слабой растворимостью biPz в воде.

Окисление biPz в смеси $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ также приводит к образованию смеси продуктов, которые не поддаются разделению методами перекристаллизации и колоночной хроматографии.

Наиболее результативным оказалось окисление biPz пероксидом водорода в среде азотной кислоты, катализируемое ионами Fe^{3+} . Наличие двух донорных атомов азота в biPz, обладающих основностью, способно увеличивать его растворимость в водных растворах кислот. Как

следствие, в ходе синтеза реагенты образуют гомогенную смесь, что способствует протеканию реакции. Добавление пероксида водорода требует предварительного нагрева реакционной смеси, в том числе во избежание бурного течения реакции. Для отделения ионов железа рН раствора доведён до 10 с целью осаждения железа в форме гидроксида. Дальнейшее подкисление до рН = 3 проводится с целью выделить кислоту в индивидуальном виде, минуя при этом протонирование азотов пиразольных фрагментов.

Продуктом реакции окисления после перекристаллизации оказывается натриевая соль [1*H*]-пиразол-3,4,5-трикарбоновой кислоты. Один из ароматических фрагментов молекулы разрушается, окисляясь до карбоксильной группы в четвёртом положении пиразольного кольца. Для соединения методом РСА монокристалла установлена кристаллическая структура (рисунок 19).

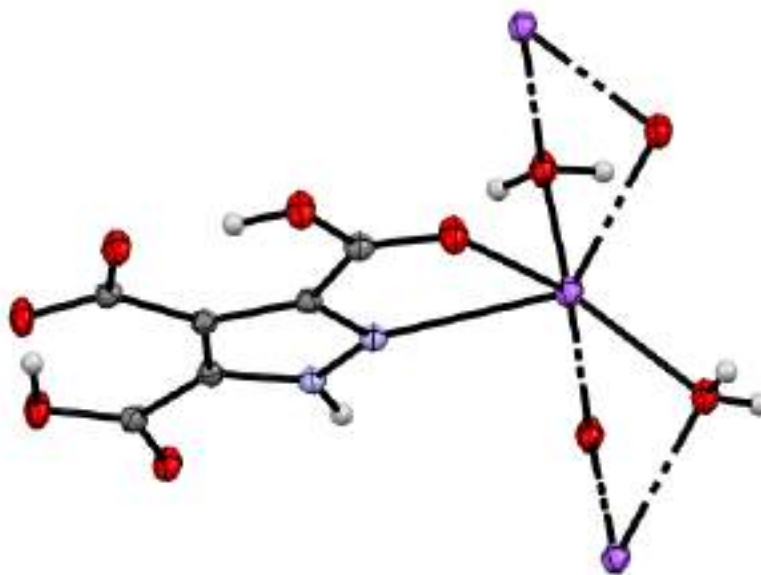


Рисунок 19. Молекулярная структура $\text{NaH}_2\text{TPz}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Соединение $\text{NaH}_2\text{TPz}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется в пространственной группе P-1. Катионы натрия координированы четырьмя молекулами воды, атомом кислорода карбоксильной группы и атомом азота кольца пиразола, образуя координационный полиэдр, близкий к пентагональной пирамиде. Молекулы воды являются мостиковыми, благодаря чему ионы Na^+ образуют бесконечные полимерные цепи. В структуре присутствуют стекинг-взаимодействия между кольцами пиразола (рисунок 20) с расстоянием между ними 3.209(2) Å. Ещё одна особенность упаковки молекул заключается в образовании водородных связей между карбоксильными группами положений 3-4 и положений 4-5, образующих редкую систему из двух конденсированных водородно-связанных семичленных циклов [143]. Длины связей O–H карбоксильных групп при этом различаются, составляя 0.91(3) и 0.99(4) Å, что объясняется координацией карбоксильной группы положения 3 к катиону натрия, а также делает различными

расстояния C3-C4 (1.422(3)) и C4-C5 (1.393(2)) в фрагменте пиразольного кольца. Кристаллографические параметры приведены в приложении П9.

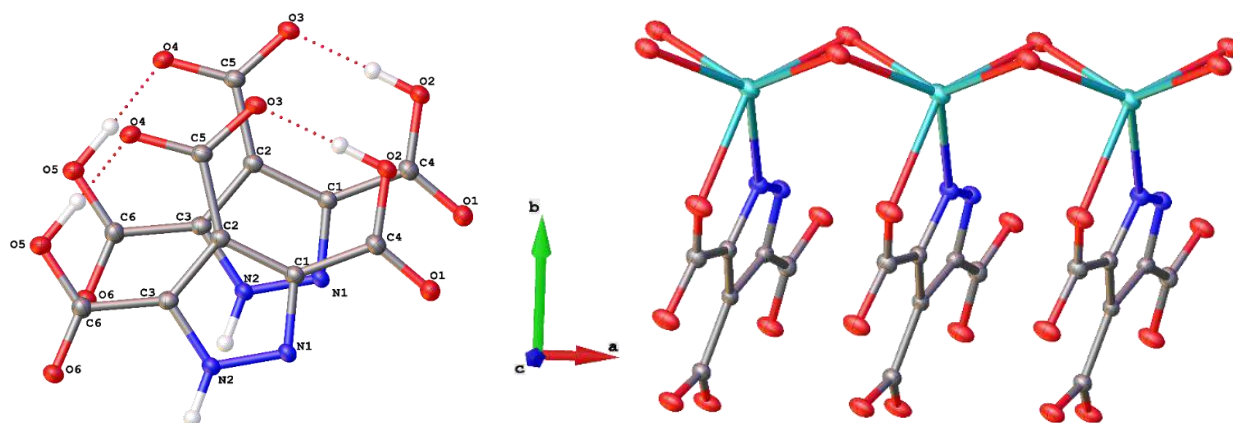


Рисунок 20. Анионные стекинг-димеры в $\text{NaH}_2\text{TPz}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (слева). Вид полимерной цепи, направленной вдоль кристаллографической оси a (справа).

Синтез 3,3',5,5'-тетраметил-1,1'-бифенил-4,4'-бипиразол

Конденсация фенилгидразина с 3,4-диацетилгексан-2,5-дионом приводит к образованию 3,3',5,5'-тетраметил-1,1'-дифенил-1H,1'H-4,4'-бипиразола (biPz-biPh). Перекристаллизация из горячего ДМСО позволила получить монокристаллы, пригодные для РСА, и впервые установить структуру biPz-biPh. Соединение кристаллизуется в пространственной группе $P2_1$ с параметрами ячейки $a(\text{Å}) = 10.258(2)$; $b(\text{Å}) = 7.8910(16)$; $c(\text{Å}) = 11.334(2)$; $\beta(^{\circ}) = 99.02(3)$. В кристаллах отсутствуют молекулы растворителя, а также отсутствует стекинг между ароматическими системами молекулы. Ароматические фрагменты лежат в разных плоскостях, что свидетельствует об отсутствии сопряжения между ними (рисунок 21).

Стадия окисления метильных групп различными реагентами (KMnO_4 в бензоле в присутствии 18-краун-6, $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ и др.) проходит с образованием смеси продуктов, не поддающихся разделению и идентификации, в связи с чем дальнейшее получение карбоксилатов РЗЭ не проводили.

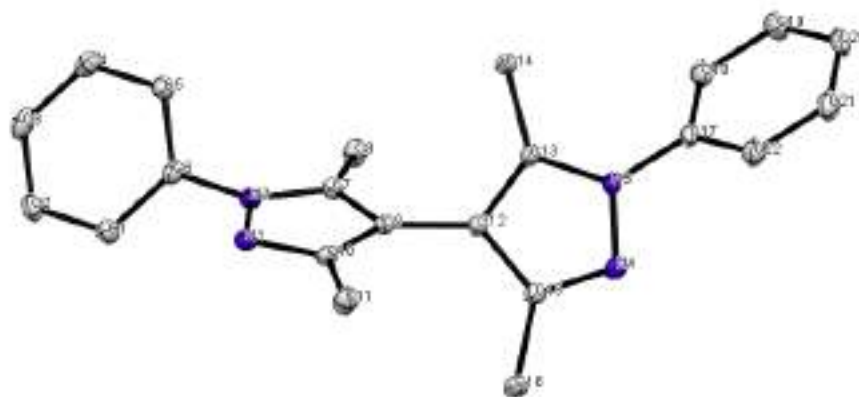


Рисунок 21. Молекулярная структура biPz-biPh.

4.2 Комплексные соединения с [1*H*]-пиразол-3,5-дикарбоновой кислотой

[1*H*]-пиразол-3,5-дикарбоновая кислота (H_3Pz) представляет собой гетероароматическую молекулу, обладающую большой комбинацией возможных координаций к различным металлам в комплексе (рисунок 9, раздел 2.2). Положение карбоксильных групп, а также возможность участия атома азота в координации, делают H_3Pz перспективным лигандом для образования координационных полимеров. Ароматическое ядро способствует эффективному поглощению фотонов, а также определяет достаточно высокую энергию триплетного уровня лиганда в $23\ 900\ \text{см}^{-1}$ [61] для эффективной сенсбилизации люминесценции лантаноидов с высоким положением возбуждённого энергетического уровня, таких как Tb^{3+} и Dy^{3+} . В полностью депротонированном виде молекула обладает только одной связью X-H (C-H четвёртого положения кольца), что уменьшает влияние колебательного тушения на люминесцентные свойства соединений.

Для [1*H*]-пиразол-3,5-дикарбоновой кислоты известно несколько типов комплексов с ионами лантаноидов, которые содержат в своей структуре анионы H_2Pz^- , HPz^{2-} и Pz^{3-} , подавляющее большинство которых образуют слоистые и трёхмерные координационные полимеры (см. таблицу 2, раздел 2.2). С точки зрения колебательного тушения люминесценции более предпочтительно получение комплексов с полностью депротонированным лигандом. Такие комплексы описаны только для *d-f* гетерометаллических соединений [78,144]. Смешаннометаллические комплексы, содержащие в своем составе два лантаноида, исследовались для H_3Pz только в работе [65]. Перечисленные факты сформулировали одну из задач данной диссертации: синтез комплексных соединений, содержащие одновременно тербий и европий в своём составе.

Обсуждение синтеза

В литературе получение подавляющего большинства координационных полимеров с H_3Pz в составе происходит в гидротермальных условиях [55]. В качестве стартовой точки для подбора условий синтеза выбрана литературная методика, позволяющая получать координационный полимер с трёхмерным каркасом состава $\{[Eu_2(HPz)_3(H_2O)_6]\}_n$ [71]. Наличие координированных к лантаноиду молекул воды при их удалении делает смешаннометаллические соединения $\{[(Eu_xTb_{1-x})_2(HPz)_3(H_2O)_6]\}_n$ перспективными для применения в качестве материалов для определения содержания H_2O в D_2O и различных органических растворителях. На схеме 4 показаны условия синтеза и состав производных H_3Pz , синтезированных в работе.

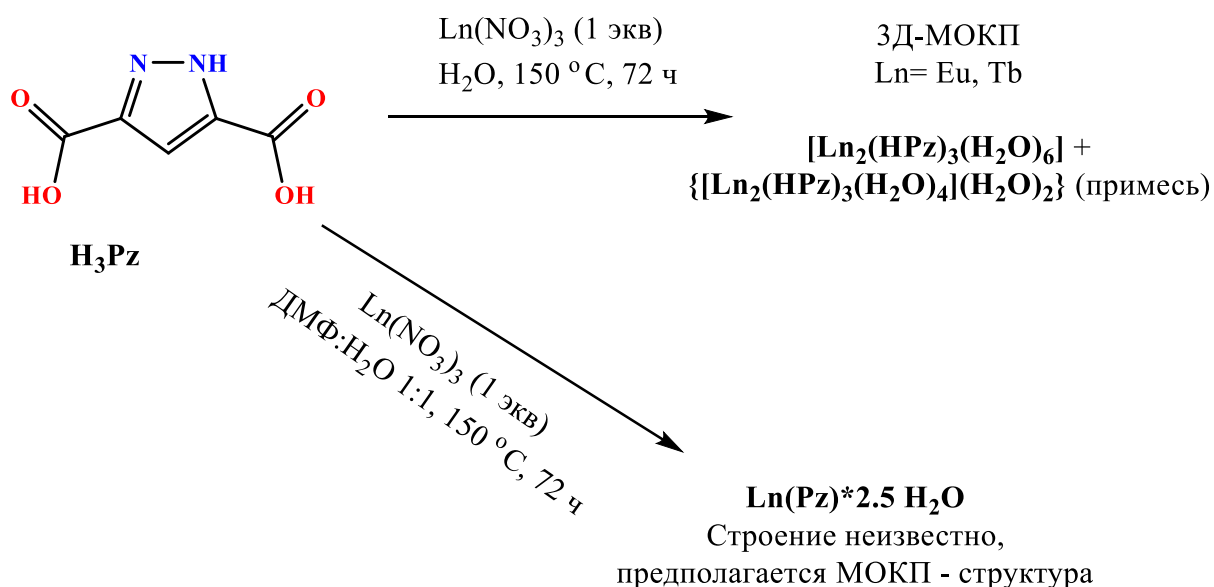


Схема 4. Синтез комплексов с H_3Pz , полученных в настоящей работе.

Методика синтеза заключается в смешивании растворимой соли (нитрата, хлорида) лантаноида с H_3Pz в воде и дальнейшей гидротермальной обработке. Продуктом синтеза по литературной методике для комплексов тербия и европия являются белые кристаллические порошки, проявляющие люминесценцию под действием УФ-излучения. Данные порошковой рентгеновской дифракции подтверждают получение комплексов $\{[\text{Eu}_2(\text{HPz})_3(\text{H}_2\text{O})_6]\}_n$ и $\{[\text{Tb}_2(\text{HPz})_3(\text{H}_2\text{O})_6]\}_n$ при сравнении с теоретическими дифрактограммами из литературы (рисунок 22).

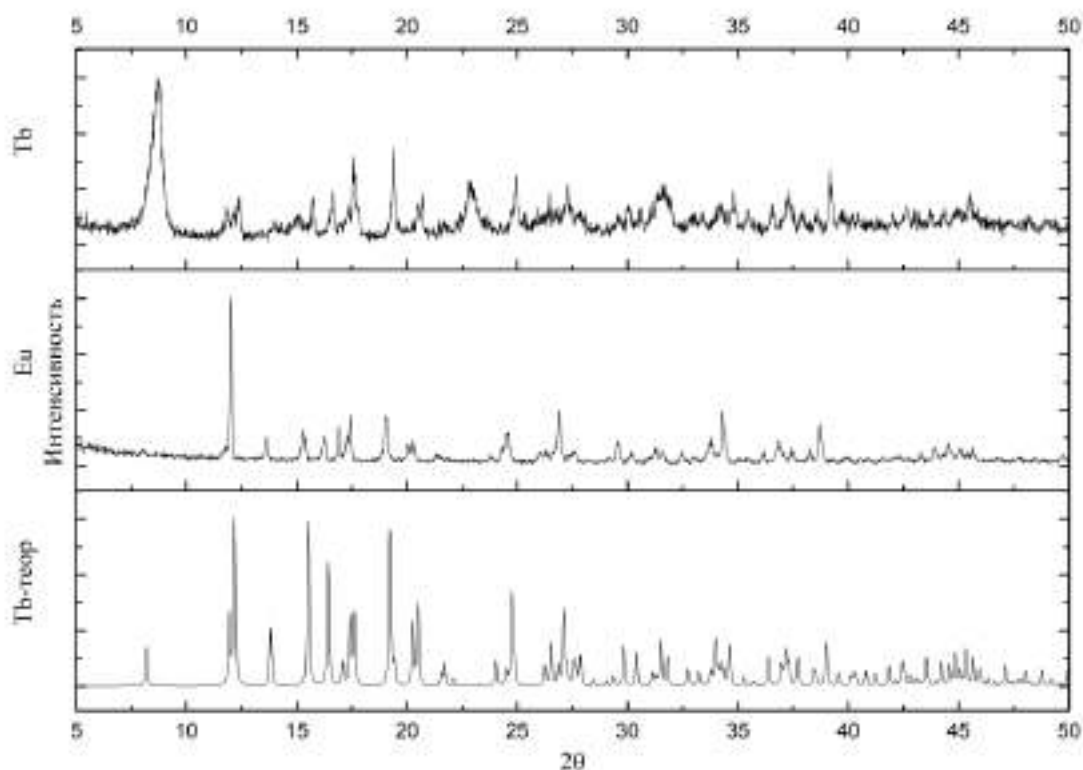


Рисунок 22. Рентгенограммы синтезированных $\{[\text{Tb}_2(\text{HPz})_3(\text{H}_2\text{O})_6]\}_n$, $\{[\text{Eu}_2(\text{HPz})_3(\text{H}_2\text{O})_6]\}_n$ и теоретическая дифрактограмма для $\{[\text{Tb}_2(\text{HPz})_3(\text{H}_2\text{O})_6]\}_n$, полученная по данным PCA [71].

По описанной методике проведён синтез смешаннометаллических комплексов с соотношением $\text{Tb}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ 4:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:4. Для синтеза смешаннометаллических соединений в соли лантаноидов добавлялись в реакционную смесь в необходимом соотношении. Дальнейшая гидротермальная обработка приводила к образованию кристаллических порошков белого цвета так же, как и при синтезе монометаллических соединений.

Отличительная особенность смешаннометаллических тербий-европиевых комплексов – наличие в спектрах люминесценции полос испускания обоих катионов лантаноидов. Для синтезированных по литературной методике Tb-Eu образцов под действием ультрафиолетового излучения наблюдается люминесценция разного характера для образующихся кристаллитов, что свидетельствует об образовании нескольких фаз (рисунок 23). Ручное (под микроскопом) разделение двух фаз по цвету люминесценции позволило зарегистрировать спектр люминесценции для каждой из них (рисунок 24). Порошковые рентгенограммы для смешаннометаллических образцов при этом оказываются аналогичными литературным данным.

Подобное разделение фаз, одинаковых по структуре, но различных по люминесцентным свойствам, может происходить по нескольким причинам. По литературным данным [71], после гидротермальной обработки в качестве побочного продукта образуется соединение состава

$\{[\text{Eu}_2(\text{HPz})_3(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\}_n$, и в силу значительного тушения люминесценции иона Eu^{3+} колебаниями связей О-Н молекулы воды, увеличение количества координированной воды может существенно влиять на люминесценцию европия в смешаннометаллических комплексах. При этом данных о доле примеси с большим количеством координированной воды не приводится.

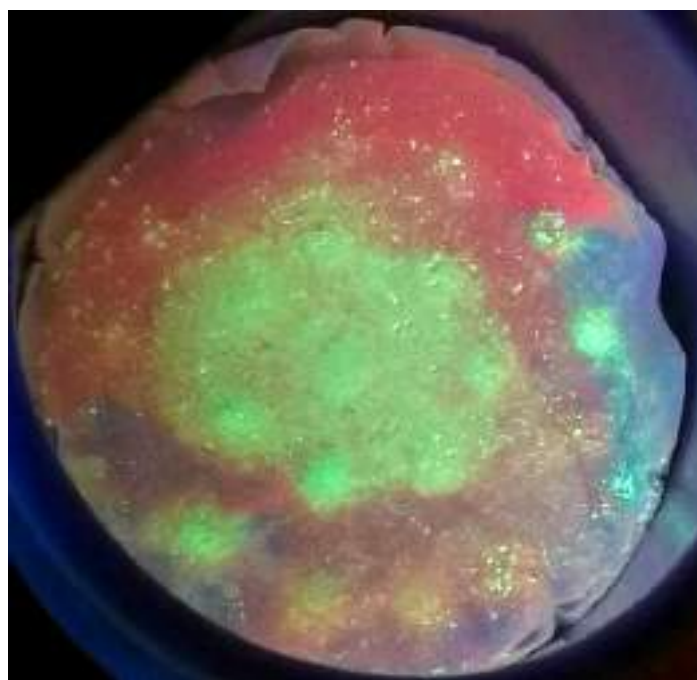


Рисунок 23. Фотография смешаннометаллического образца $\{[(\text{Eu}_{0.2}\text{Tb}_{0.8})_2(\text{HPz})_3(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\}_n$ в лучах УФ-света (365 нм).

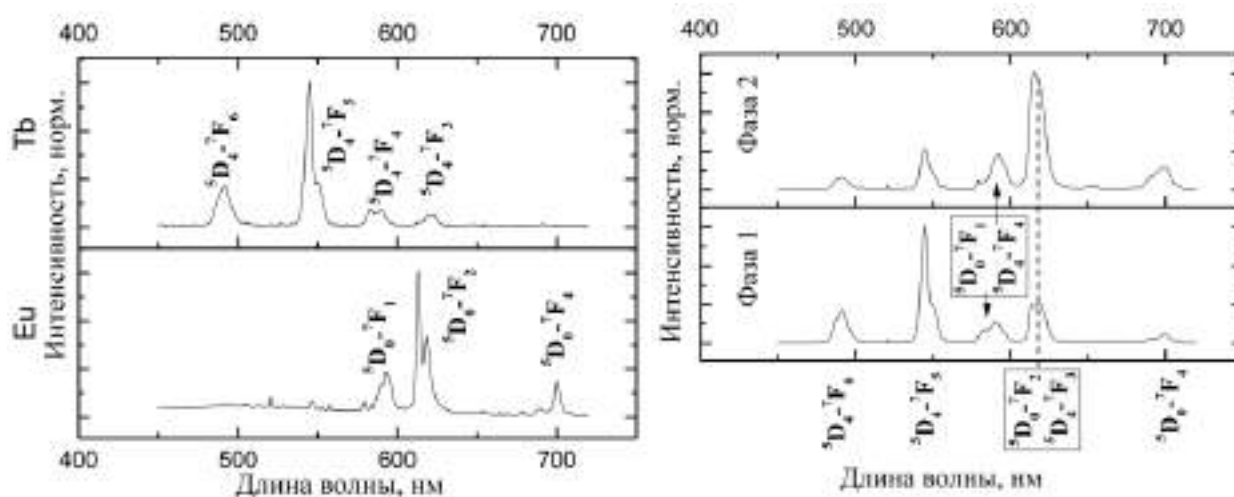


Рисунок 24. Спектры люминесценции $\{[\text{Tb}_2(\text{HPz})_3(\text{H}_2\text{O})_6]\}_n$ и $\{[\text{Eu}_2(\text{HPz})_3(\text{H}_2\text{O})_6]\}_n$ (слева), а также двух фаз смешаннометаллических $\{[(\text{Eu}_{0.2}\text{Tb}_{0.8})_2(\text{HPz})_3(\text{H}_2\text{O})_6]\}_n$, полученных в работе.

Различить две фазы одинакового состава, различающиеся положением молекул воды в структуре (внутрисферная или внешнесферная) способен термогравиметрический анализ: внешнесферная вода удаляется при менее высоких температурах, чем координированная лантаноидом. Данные термического анализа комплекса $\{[\text{Eu}_2(\text{HPz})_3(\text{H}_2\text{O})_6]\}_n$ показывают

одностадийную дегидратацию комплекса при температурах выше 150 °С (рисунок 25). Таким образом, внешнесферная вода отсутствует в комплексах полученной смеси фаз. Возможно также, что удаление координированных и внешнесферных молекул воды происходит одновременно.

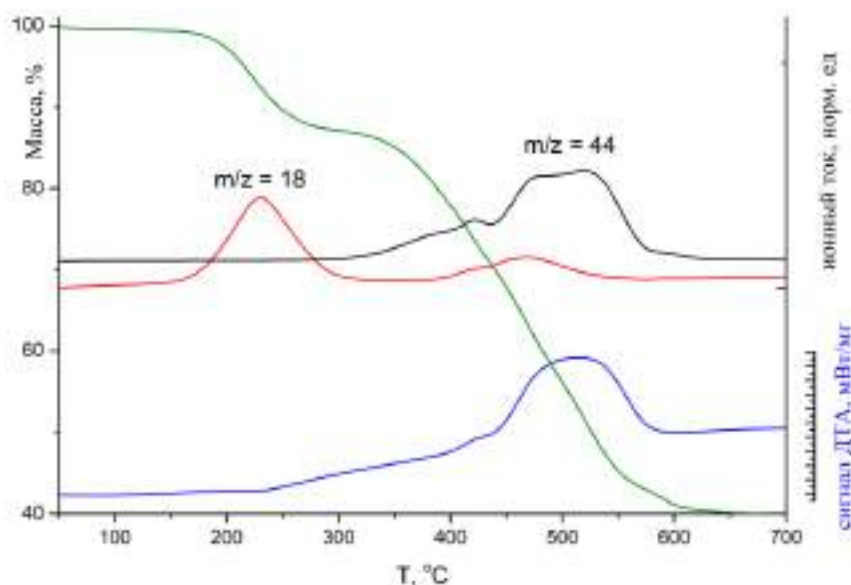


Рисунок 25. Термический анализ $\{[Eu_2(HPz)_3(H_2O)_6]\}_n$ с масс-спектрометрией отходящих газов.

Второй возможной причиной разделения фаз, отмеченного при люминесцентных исследованиях, может оказаться изменение структурного типа при переходе от соединений Eu^{3+} к Tb^{3+} . Это предположение опровергается более поздним исследованием [66], в котором установлена кристаллическая структура для $\{[Ln_2(HPz)_3(H_2O)_3] \cdot 3H_2O\}_n$ ($Ln = Tb, Eu$), аналогичная по данным РФА комплексу состава $\{[Eu_2(HPz)_3(H_2O)_6]\}_n$.

В более позднем исследовании методика синтеза, помимо смешения соли лантаноида с лигандом, включает добавление соляной кислоты в реакционную смесь [66], что приводит, по мнению авторов, к получению более крупных кристаллов, пригодных для монокристалльного эксперимента. Кроме того, температура синтеза выбрана более высокой, что может способствовать лучшей кристаллизации соединений $\{[Ln_2(HPz)_3(H_2O)_3] \cdot 3H_2O\}_n$.

В результате попыток получить смешаннометаллические соединения при подкислении среды и изменении температуры, получающиеся после гидротермальной обработки порошки смешаннометаллических комплексов также проявляют разнородную люминесценцию под действием УФ-излучения, что указывает на разделение фаз в продукте реакции. Дальнейшее варьирование кислотности среды от $pH = 1$ до $pH = 7$ показало, что вплоть до нейтральной среды отмеченное разделение фаз сохраняется при полной идентичности рентгеновских дифрактограмм комплексов, а при повышении pH до нейтральной среды образуется гидроксид лантаноида.

Таким образом, при получении смешаннометаллических соединений состава $\{[(Eu_xTb_{1-x})_2(HPz)_3(H_2O)_6]\}_n$ образуется смесь не разделяющихся фаз, обладающих различными люминесцентными свойствами, и дальнейшее исследование люминесцентных свойств и возможности применения в качестве сенсорных веществ для определения H_2O в D_2O и органических растворителях оказывается невозможным.

Переход к сольвотермальным условиям синтеза

Переход от гидротермальных условий синтеза к сольвотермальным производится заменой воды в качестве среды реакции на другой растворитель или смесь растворителей, и за счёт снижения концентрации воды в системе может приводить к образованию продуктов с меньшим содержанием молекул воды. С этой целью для исследования был выбран диметилформамид, обладающий высокой растворяющей способностью, а также слабыми основными свойствами.

Для получения комплексов европия и тербия в исходная методика синтеза, приводящая к образованию $\{[Ln_2(HPz)_3(H_2O)_6]\}_n$, растворитель заменён на смесь ДМФ- H_2O 1:1, по аналогии с исследованными далее производными H_3TDA . Результатом синтеза оказались кристаллические порошки, причём соединения тербия и европия проявляют люминесценцию под действием УФ-излучения при комнатной температуре.

Варьирование условий синтеза не позволило получить пригодные для рентгеноструктурного анализа монокристаллы. Рентгенофазовый анализ (рисунок 26) показывает образование фазы, описание которой не соответствует теоретическим дифрактограммам известных комплексов, содержащих H_3Pz в качестве лиганда, а также других возможных продуктов реакции: гидроксидов или формиатов лантаноидов.

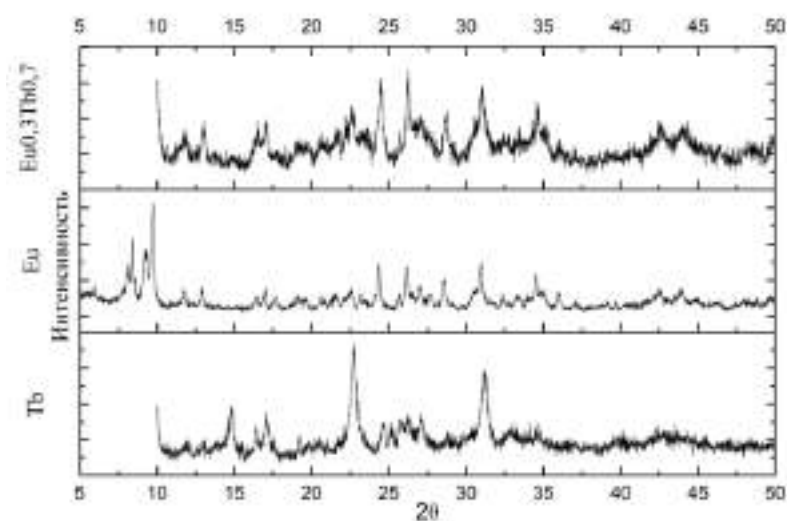


Рисунок 26. Рентгенограммы синтезированных $[Eu(Pz)(H_2O) \cdot 1.5H_2O]$, $[Tb(Pz)(H_2O) \cdot 1.5H_2O]$ и $[Eu_{0.3}Tb_{0.7}(Pz)(H_2O) \cdot 1.5H_2O]$.

Состав комплекса установлен методом термогравиметрического анализа с масс-спектрометрией отходящих газов для комплекса Eu^{3+} (рисунок 27). Повышение температуры с 80 °С до 160 °С приводит к потере массы 8.8%, связанной с удалением воды. Вторая стадия дегидратации наблюдается в районе 190-210 °С и сопровождается потерей массы в 6.1%. Разложение соединения начинается при 250 °С вплоть до образования Eu_2O_3 при высокой температуре. Без учёта воды итоговая потеря массы соединения составляет 36.4% (теор. 35.6), что позволяет приписать веществу состав $[\text{Eu}(\text{Pz})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}]$. По-видимому, диметилформаид или продукт его гидролиза – диметиламин – в системе играет роль основания, что позволяет получить комплекс с полностью депротонированным лигандом.

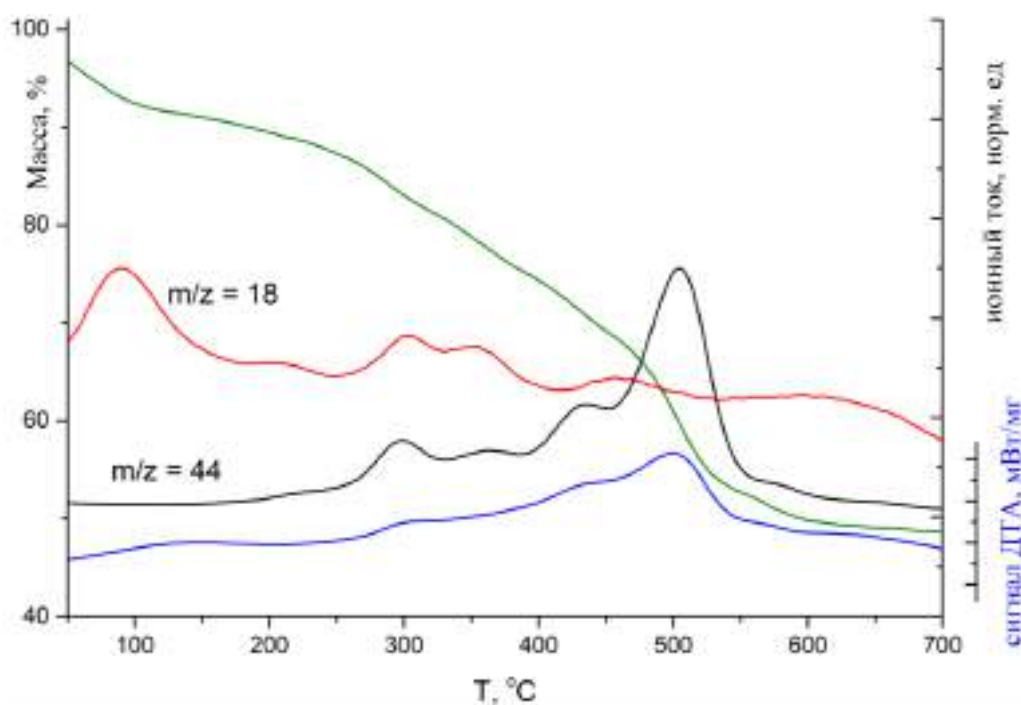


Рисунок 27. Термический анализ $[\text{Eu}(\text{Pz})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}]$

Полученные комплексы не растворимы в таких растворителях, как метанол, этанол, ацетонитрил, ДМФА, ацетон, дихлорметан, хлороформ, вода. Это свидетельствует о возможном полимерном составе комплекса.

Данные порошковой дифракции для комплексов европия и тербия содержат уширенные рефлексы, что свидетельствует о малом размере области когерентного рассеяния. Как следствие, определение параметров элементарной ячейки и фазовый анализ затруднены.

Смешаннометаллические комплексы синтезируются по аналогичной методике. Соотношение лантаноидов в соединении задаётся исходным соотношением солей в реакционной смеси. Получающиеся порошки $[\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{Pz})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}]$ проявляют равномерную по цвету люминесценцию под действием УФ-излучения в диапазоне от 254 до 365 нм.

Люминесцентные свойства

В спектре люминесценции $[\text{Eu}(\text{Pz})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}]$ (рисунок 28) наблюдаются полосы, характерные для люминесценции иона Eu^{3+} ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ ($j = 0 - 4$). В спектре люминесценции не наблюдается широкой полосы фосфоресценции лиганда, что свидетельствует об эффективном переносе возбуждения с триплетного уровня лиганда на ион европия.

Для $[\text{Tb}(\text{Pz})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}]$ в спектре люминесценции (рисунок 28) также наблюдаются полосы излучения ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ ($j = 6 - 3$). Отсутствие фосфоресценции лиганда также, как и в случае комплекса европия, свидетельствует об эффективной сенсбилизации люминесценции тербия лигандом, что коррелирует с литературными данными об энергии триплетного уровня лиганда в оптимальном для обоих лантаноидов интервале $1500\text{-}4000 \text{ см}^{-1}$ [61].

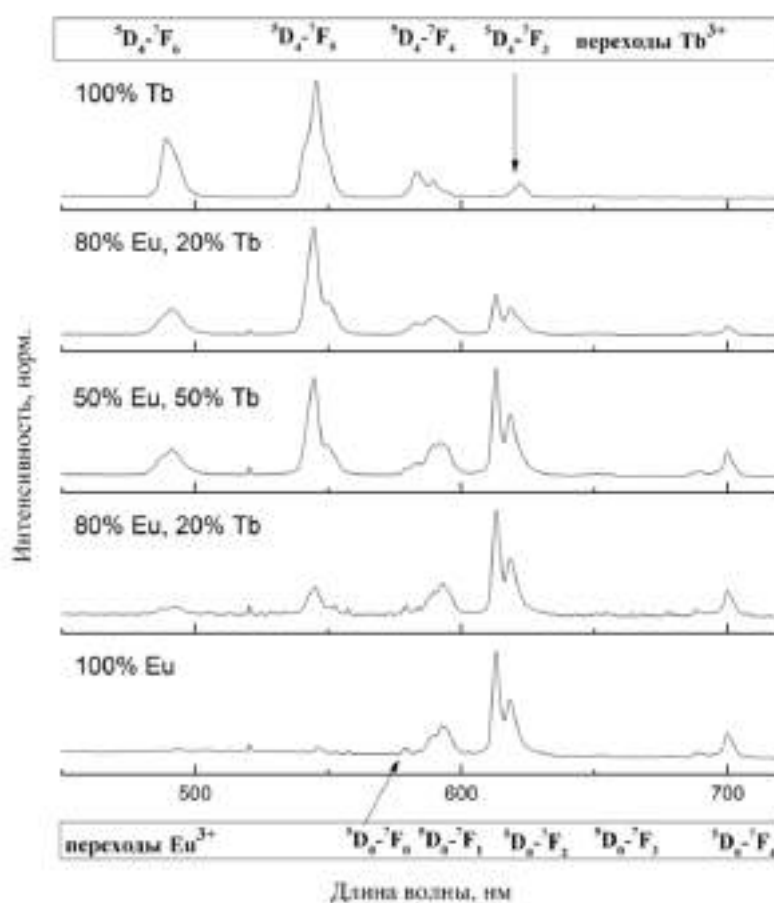


Рисунок 28. Спектры люминесценции $[\text{Ln}(\text{Pz})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}]$ ($n = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, (\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x})^{3+}$), $\lambda_{\text{ex}} = 254 \text{ нм}$.

Люминесценция смешаннометаллических соединений тербия и европия (рисунок 28) характеризуется люминесценцией обоих катионов, входящих в состав, и в спектре наблюдаются как полосы испускания ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ ($j = 0 - 4$) иона Eu^{3+} , так и полосы излучения ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ ($j = 6 - 3$) иона Tb^{3+} . С увеличением содержания Eu^{3+} цвет люминесценции с зеленовато-жёлтого при содержании 33% меняется через оранжевый к красному при содержании 80%. Соотношение

интегральных интенсивностей наиболее интенсивной полосы иона $Tb^{3+} \ ^5D_4 \rightarrow \ ^7F_5$ к наиболее интенсивной полосе иона $Eu^{3+} \ ^5D_0 \rightarrow \ ^7F_2$ линейно меняется при изменении соотношения лантаноидов. Как будет показано на примере триазол-содержащих комплексов далее, такое поведение характерно для тербий-европиевых соединений, в которых перенос возбуждения с 5D_4 тербия уровня на уровень 5D_0 иона европия выражен слабо или отсутствует.

Исследование комплексов с H_3Pz приводит к неоднозначным выводам о возможности синтеза смешаннометаллических соединений для сенсорных применений. Составы $\{[(Eu_xTb_{1-x})_2(HPz)_3(H_2O)_6]\}_n$ не удаётся получить в виде равномерно люминесцирующих соединений в силу значительного количества примеси фазы, предположительно отличающийся количеством координированной к лантаноиду воды. Порошки соединений $[Ln(Pz)(H_2O) \cdot 1.5H_2O]$ ($Ln = Eu^{3+}, Tb^{3+}$), полученные впервые, по косвенным признакам являются однофазными, однако люминесценция тербий-европиевых соединений не проявляет свойств сенсibilизации люминесценции европия передачей возбуждения с Tb^{3+} . Для полноты картины требуется установление кристаллической структуры, достичь чего в рамках проведённой работы не удалось. По указанным причинам, комплексы H_3Pz не тестировались нами в качестве сенсорных материалов.

4.2. Комплексные соединения с [1H]-1,2,3-триазол-4,5-дикарбоновой кислотой

Выбор [1H]-1,2,3-триазол-4,5-дикарбоновой кислоты (H_3TDA) в качестве исследуемого лиганда обоснован рядом её характеристик, способствующих улучшению люминесцентных свойств трёхзарядных катионов лантаноидов. В полностью депротонированном виде анион TDA^{3-} не содержит связей O–H, N–H и C–H, вызывающих колебательное тушение люминесценции, а жёсткая структура лиганда с донорными атомами, образующими хелатные циклы одновременно с несколькими катионами, способствует образованию координационных полимеров с жёсткой структурой.

Комплексы *4f*-элементов с [1H]-1,2,3-триазол-4,5-дикарбоновой кислотой известны только для начала ряда лантаноидов от La^{3+} до Gd^{3+} [84] (см. таблицу 4). В зависимости от условий, возможно получение нескольких типов кристаллических структур, представляющих собой 1D, 2D и 3D координационные полимеры. Примечателен факт, что незначительное изменение условий синтеза приводит к изменению получаемого продукта. Одной из задач этой диссертации являлась отработка методики воспроизводимого получения 3D координационного полимера. На схеме 5 показаны условия синтеза и состав комплексов с H_3TDA , полученных в работе.

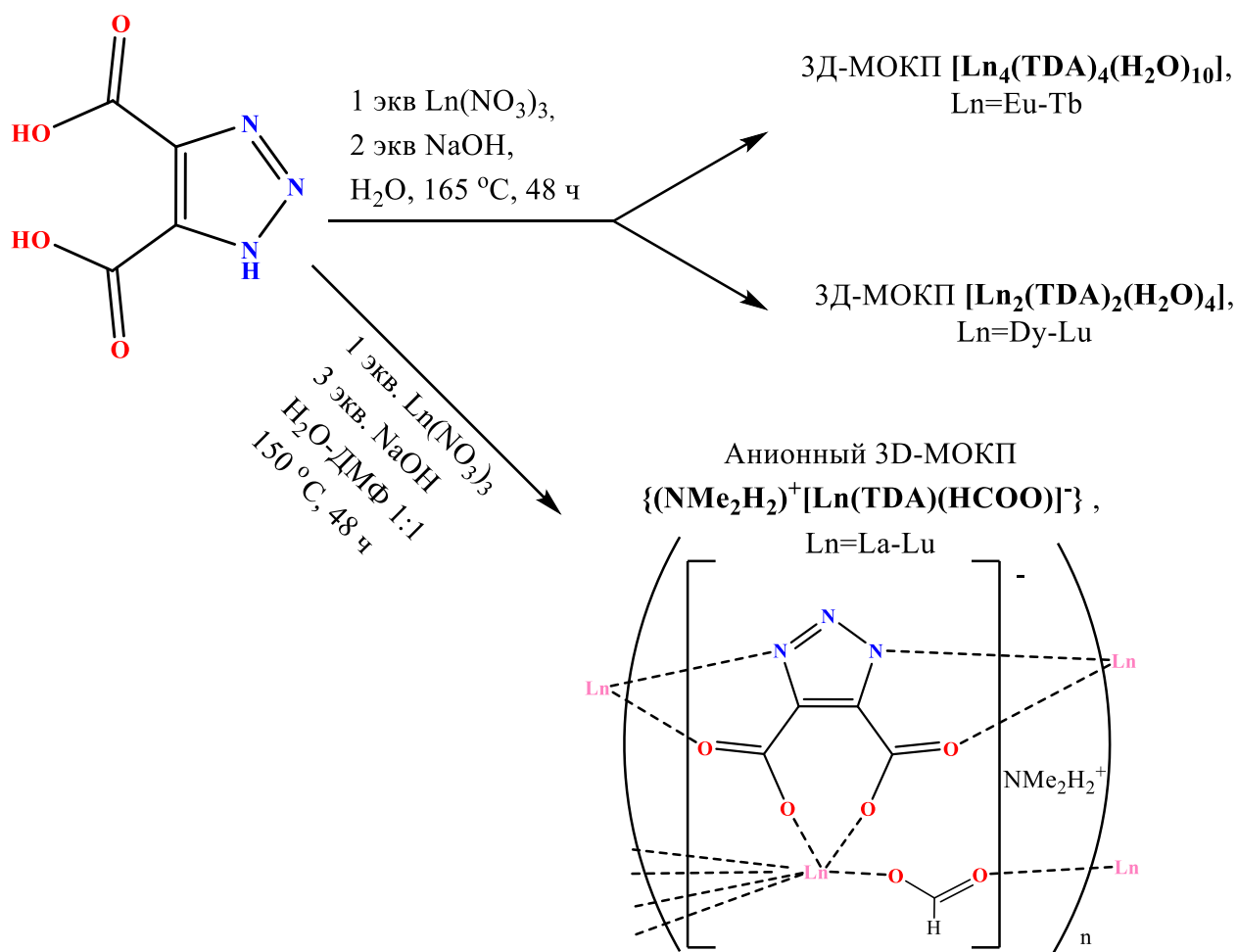


Схема 5. Синтез комплексов лантаноидов с H_3TDA , изученных в настоящей работе.

Обсуждение синтеза

Для получения полимерных комплексов с TDA^{3-} используется гидротермальный метод синтеза, способствующий кристаллизации труднорастворимых в воде соединений. В литературе подобные комплексы (например, комплекс с приписанным составом $\{[\text{Ln}_2(\text{TDA})_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ [83]) получают с невысокими выходами 40-50%. Среди факторов, влияющих на выход, можно отметить: концентрацию реагентов в исходной смеси, продолжительность и параметры гидротермальной обработки, катион лантаноида, вступающий в реакцию, кислотность среды.

Депротонирование H_3TDA для увеличения выхода комплекса является логичным, что отражено в литературных методиках синтеза. В качестве оснований исследовались NaOH и пиперазин [84] в 1/2 эквивалента лиганда, причём смена основания приводит к образованию разных кристаллических структур. С целью увеличения выхода, в этой работе литературная методика синтеза была модифицирована увеличением доли щёлочи до 2-х эквивалентов, что привело к воспроизводимому выходу в 75-80% для комплексов с Tb^{3+} и Eu^{3+} . Сравнение данных ПРД с теоретической дифрактограммой (рисунок 29) подтвердило образование комплекса.

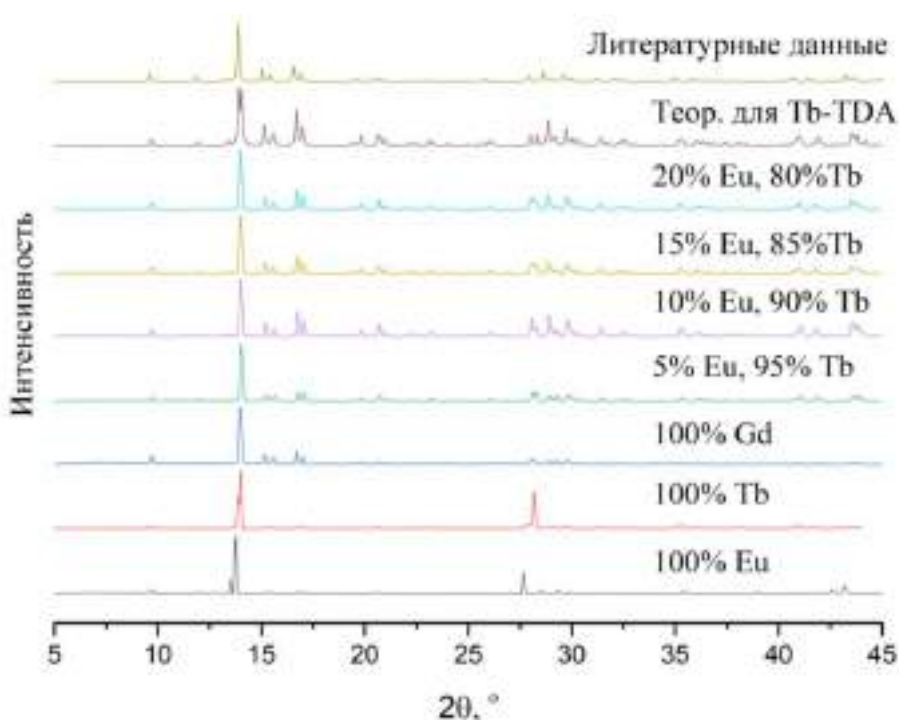


Рисунок 29. Рентгенограммы $\{[\text{Ln}_4(\text{TDA})_4(\text{H}_2\text{O})_{10}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}\}_n$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$) и смешаннометаллических комплексов $\{[(\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x})_4(\text{TDA})_4(\text{H}_2\text{O})_{10}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}\}_n$.

По данным РФА увеличение количества основания в реакционной смеси до 3-х эквивалентов приводит к образованию гидроксидов лантаноидов. В случае отсутствия основания в ходе гидротермального синтеза образования нерастворимого продукта не происходит. Таким образом, полимерный комплекс с TDA^{3-} образуется в интервале соотношений $\text{Ln}:\text{OH}^-$ от 0.5 до 2.

В ходе подбора параметров синтеза также варьировалась скорость охлаждения системы, в результате чего показано, что при охлаждении со скоростью менее 2°/час удаётся получить пригодные для РСА комплексы Eu^{3+} и Tb^{3+} . Для комплексов лантаноидов с TDA^{3-} известны кристаллические структуры для элементов начала ряда от La до Gd, при этом для гидратов с тремя молекулами воды [83] структура установлена только для комплексов самария, европия, а для тербия лишь упоминается установленной (cif-файл не приведён, параметры ячейки структур комплексов Eu^{3+} и Tb^{3+} в таблице в статье [66] полностью совпадают).

Полученные данные РСА позволили установить структуру и состав получающегося 3D-полимерного комплекса с тербием. В результате понижения группы симметрии с $P2_12_12_1$ до $P2_1$ и уточнения положения атомов водорода в сравнении со структурой из литературы [66], R-фактор составил 3.15%. Элементарная ячейка содержит в своём составе четыре кристаллографически неэквивалентных катиона тербия (рисунок 30), каждый из которых координирован двумя атомами азота триазолдикарбоксилат-аниона, четырьмя атомами кислорода карбоксильных групп (два из которых образуют хелатирующий семичленный цикл атомами кислорода карбоксильной группы в положениях 4 и 5 одного кольца триазола, а другие два координированы каждый от своего аниона TDA^{3-}), а также двумя (для двух катионов) или тремя (также для двух катионов) молекулами воды. В структуре присутствует девять разупорядоченных молекул воды, связанных водородными связями. По результатам РСА состав структуры описывается формулой $\{[\text{Tb}_4(\text{TDA})_4(\text{H}_2\text{O})_{10}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}\}_n$. Что примечательно, между теоретическими дифрактограммами литературной и уточнённой структуры нет существенной разницы, так как они близки. Параметры уточнения структур приведены в приложении П4.

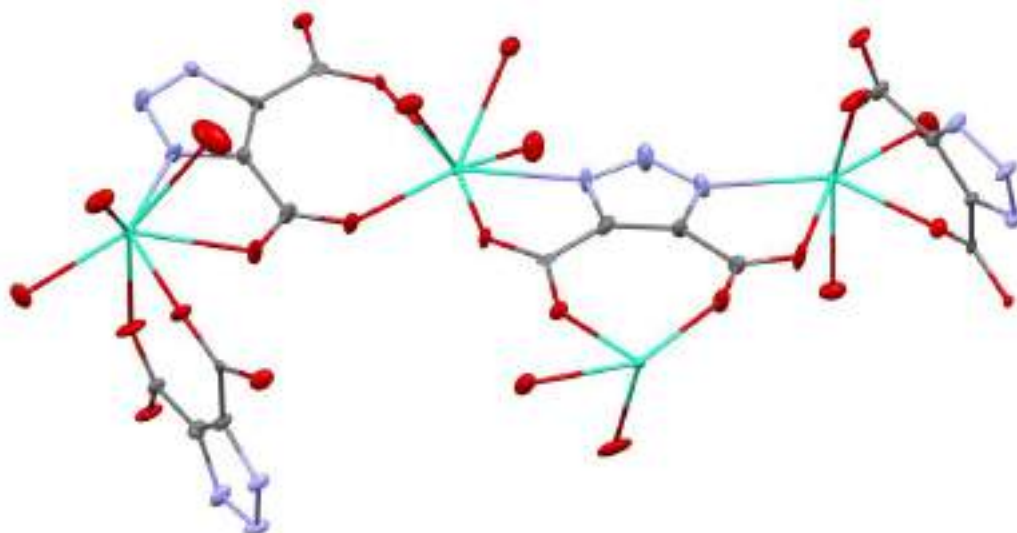


Рисунок 30. Симметрически независимая часть кристаллической структуры комплекса $\{[\text{Tb}_4(\text{TDA})_4(\text{H}_2\text{O})_{10}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}\}_n$. Атомы водорода и внешнесферные молекулы воды не показаны для наглядности.

Комплекс представляет собой трёхмерный координационный полимер за счёт связи каждого катиона Tb^{3+} одновременно с тремя лигандами. Каждый из фрагментов TDA^{3-} также связан с тремя атомами лантаноидов, и проявляют способ координации $\nu 2$ (см. рисунок 13). Итоговый каркас образует трёхмерную полимерную сетку (рисунок 31), поры которой заполнены внешнесферными молекулами воды, а размер каналов равен $3 \times 3.75 \text{ \AA}$ вдоль оси a , $2 \times 2 \text{ \AA}$ вдоль оси b и $4 \times 2.6 \text{ \AA}$ вдоль оси c .

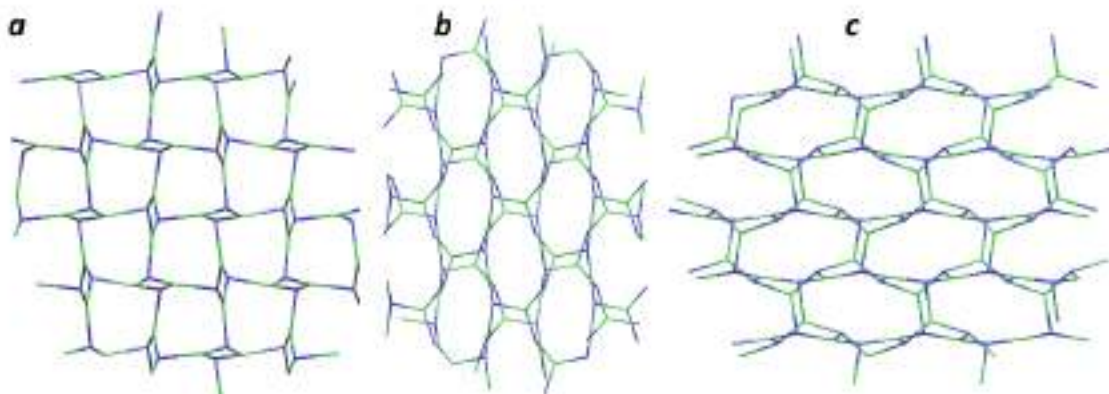


Рисунок 31. Топологическое представление кристаллической структуры комплекса $\{[Tb_4(TDA)_4(H_2O)_{10}] \cdot 9H_2O\}_n$ вдоль кристаллографических осей a , b и c .

Данные термического анализа с масс-спектрометрическим определением отходящих газов комплекса Eu^{3+} показывают двухступенчатую дегидратацию комплекса (рисунок 32). Внешнесферные молекулы воды покидают поры структуры при $50 \text{ }^\circ\text{C}$, внутренние – при $160 \text{ }^\circ\text{C}$, и дегидратация завершается при $230\text{--}250 \text{ }^\circ\text{C}$. Потеря массы в диапазоне $50\text{--}160 \text{ }^\circ\text{C}$ составляет 4.3% (теор. 10.8%), что соответствует удалению 4 молекул воды. Расхождение с кристаллографическими данными может быть вызвано слабой связанностью внешнесферных молекул воды, которые находятся в порах каркаса, и возможностью частичной дегидратации при хранении вне маточного раствора. Потеря массы в диапазоне $160\text{--}250 \text{ }^\circ\text{C}$ соответствует 10 координированным молекулам воды (11.97% , теор. 11.99%), что дополнительно подтверждает состав. Разложение комплекса с образованием CO_2 фиксируется при $350 \text{ }^\circ\text{C}$ и завершается при $650 \text{ }^\circ\text{C}$ с потерей массы $36,0\%$ (теор. $36,2$) с образованием Eu_2O_3 . Интервал в 100 градусов между двумя процессами позволяет дегидратировать комплекс без разрушения органической части структуры.

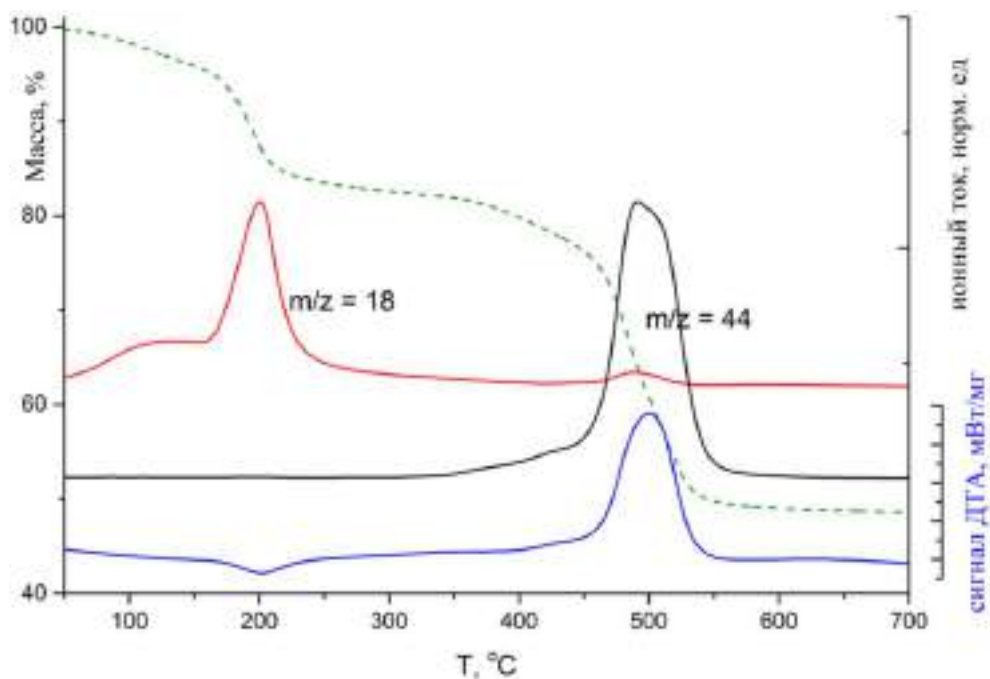


Рисунок 32. Термический анализ $\{[Eu_4(TDA)_4(H_2O)_{10}] \cdot 9H_2O\}_n$: термогравиметрия (зелёная линия), дифференциальный термический анализ (синяя линия) и значения ионного тока для $m/z=18, 44$ (H_2O и CO_2 , соответственно).

Для комплекса тулия получение монокристаллов оказалось возможным при pH реакционной среды 4.5 и охлаждении со скоростью $2^\circ C/час$. По данным PCA, соединение обладает составом $\{[Tm_2(TDA)_2(H_2O)_4] \cdot 5H_2O\}_n$ и представляет собой трёхмерный координационный полимер, содержащий внешнесферные молекулы воды в каналах. В структуре присутствуют два катиона тулия с разным координационным окружением, при этом оба обладают координационным числом 8 и содержат по две молекулы воды в координационной сфере (рисунок 33). Лиганды координированы к центральному иону четырьмя атомами кислорода карбоксильных групп, два из которых относятся к одной молекуле, а также двумя атомами азота 1(3) положения кольца триазола. Таким образом, лиганд проявляет способ координации $\nu 2$ (рисунок 13) аналогично комплексу тербия. Главное различие координационного окружения двух симметрически независимых ионов Tm^{3+} заключается в величине угла N-Tm-N, который для Tm2 составляет $75.9(2)^\circ$, а для Tm1 – $126.0(2)^\circ$. Таким образом, каждый ион тулия связан с тремя лигандами, которые находятся в структуре в полностью депротонированном виде. Параметры уточнения структур приведены в приложении П4.

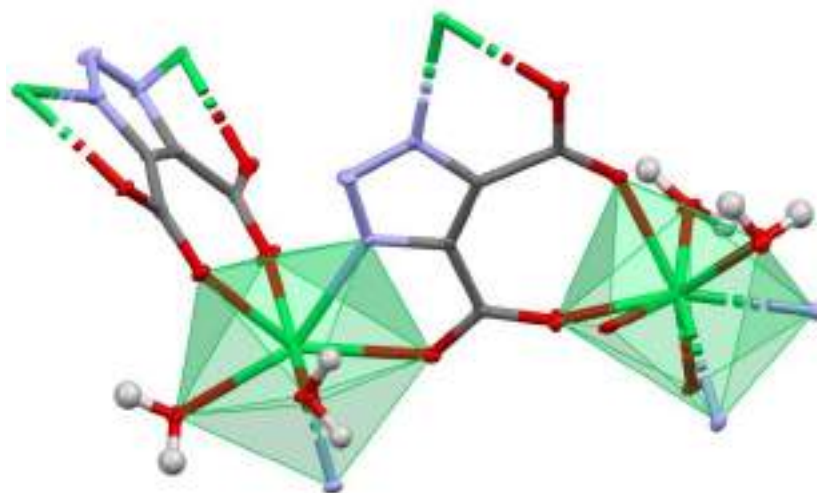


Рисунок 33. Симметрически независимая часть комплекса $Tm_2(TDA)_2(H_2O)_4 \cdot 5H_2O$.

Тщательный анализ теоретических рентгенограмм, рассчитанных по уточнённым кристаллическим структурам, показывает их схожесть как для фазы $\{[Tm_2(TDA)_2(H_2O)_4] \cdot 5H_2O\}_n$, так и для фазы $\{[Tb_4(TDA)_4(H_2O)_{10}] \cdot 9H_2O\}_n$, что не позволяет однозначно установить границу перехода типа кристаллической структуры из одной в другую (рисунок 34). Проведение полнопрофильного анализа с целью уточнения симметрии затруднено, так как снижение симметрии при уточнении параметров обычно вызывает лучшее описание профиля порошковой рентгенограммы, а параметры обеих фаз близки, что усложняет индентирование рефлексов.

Анализ теоретических рентгенограмм порошка показал, что при близких параметрах элементарной ячейки двух фаз наблюдаются существенные различия в расположении рефлексов в области $19-20^\circ 2\theta$. Для фазы, обладающей структурой $\{[Tm_2(TDA)_2(H_2O)_4] \cdot 5H_2O\}_n$, можно наблюдать три рефлекса (022), (202) и (220), причём рефлекс (022) с низкой ожидаемой интенсивностью и рефлекс (202) будут находиться на расстоянии $0.34^\circ 2\theta$, а последние два рефлекса находятся на расстоянии $0.08^\circ 2\theta$, и будут слабо разрешаться при использовании излучения CuK_α . Для фазы $\{[Tb_4(TDA)_4(H_2O)_{10}] \cdot 9H_2O\}_n$ в области $19.38 - 19.5^\circ 2\theta$ будут наблюдаться рефлексы (022), (20-2), (202), а рефлекс (220) наблюдается при $19.82^\circ 2\theta$.

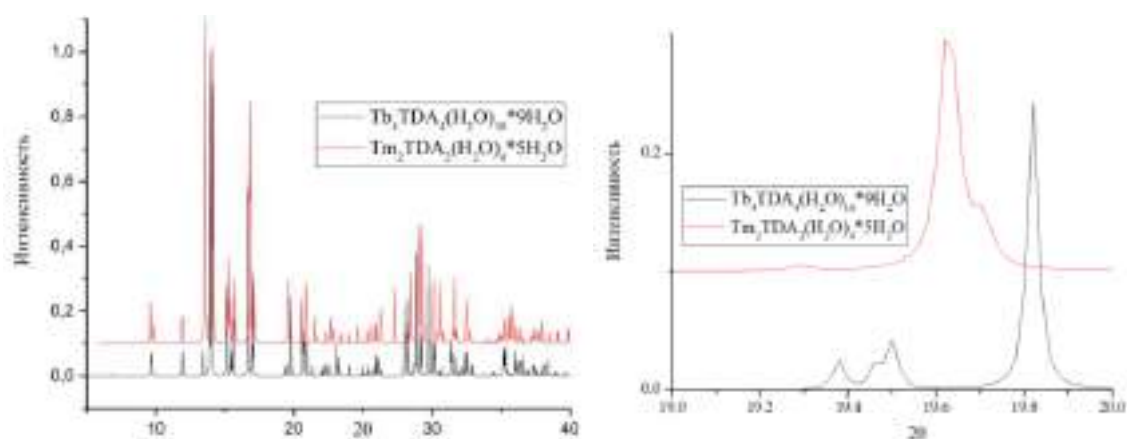


Рисунок 34. Теоретические дифрактограммы, рассчитанные для уточнённых кристаллических структур $\{[\text{Tb}_4(\text{TDA})_4(\text{H}_2\text{O})_{10}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}\}_n$ и $\{[\text{Tm}_2\text{TDA}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$. Слева – общий вид, справа – участок рентгенограммы с наибольшим отличием между дифрактограммами.

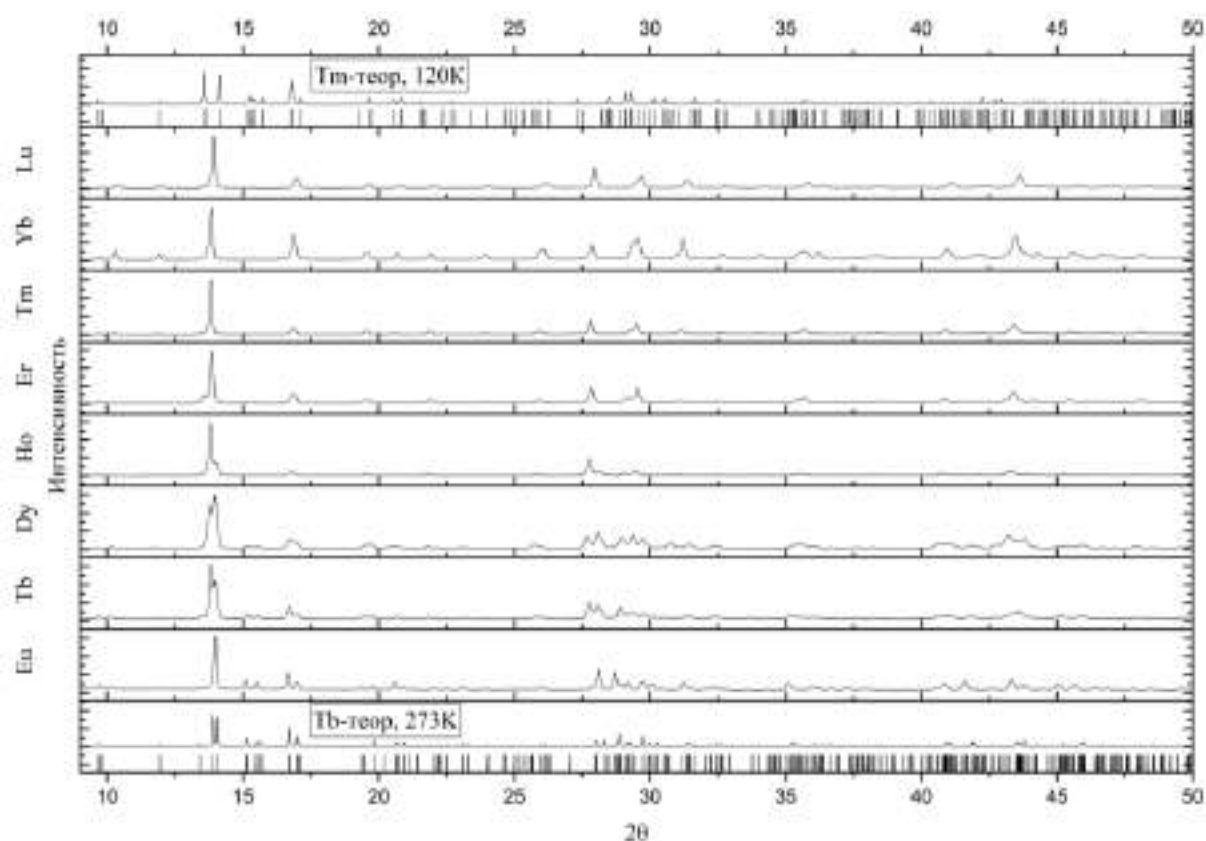
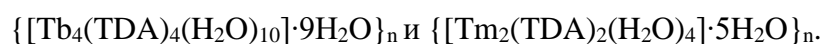


Рисунок 35. РФА образцов для комплексов с H_3TDA , и их сравнение с теоретическими порошковыми дифрактограммами для уточнённых кристаллических структур



При переходе к анализу рентгеновских дифрактограмм комплексов Eu, Tb-Lu с H_3TDA , можно наблюдать три комбинации расположения рефлексов в области $19\text{-}20^\circ 2\theta$ (рисунок) 36. Для комплекса европия наблюдаются две полосы отражения в областях $19.1\text{-}19.4$ и $19.7\text{-}19.9^\circ 2\theta$. Начиная с гольмия, на порошковых рентгенограммах наблюдаются неразрешённые рефлексы

плоскостей отражения (202) и (220) (19.3-19.7 на примере комплекса тулия). Особая картина складывается для соединений Tb³⁺ и Dy³⁺, для которых в интервале 19-20 °2θ однозначно определяются три перекрывающихся рефлекса, и что не соответствует ни одной из фаз в индивидуальном виде. Полнопрофильный анализ рентгенограмм соединений Tb³⁺ и Dy³⁺ при этом показывает, что часть малоинтенсивных пиков в области малых углов плохо описываются теоретической моделью при описании одной из двух рассматриваемых фаз, несмотря на высокие критерии достоверности описания профиля (см. приложение П8). Таким образом, наиболее вероятно, что для тербия и диспрозия продукт синтеза представляет собой фазовую смесь двух обсуждаемых структур.

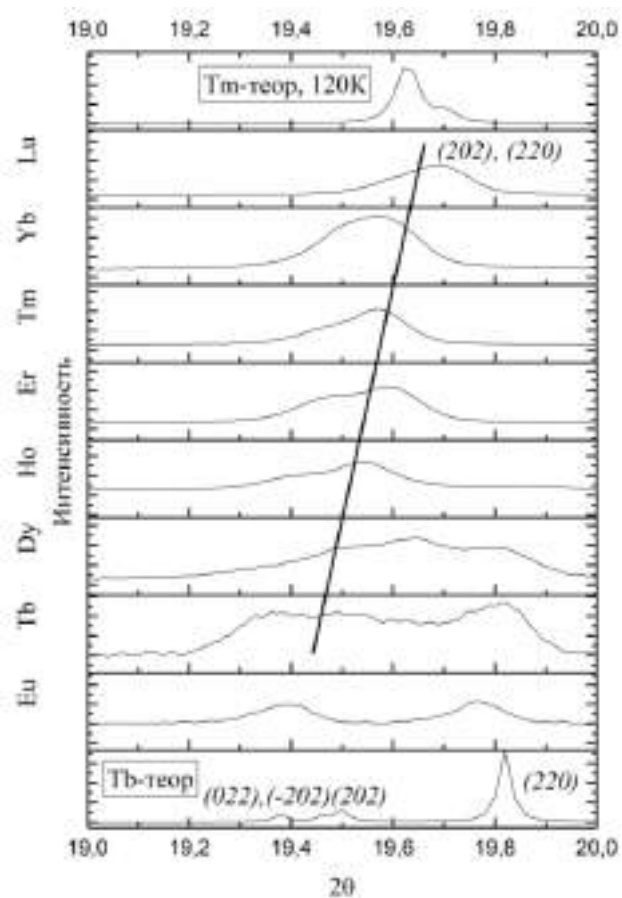


Рисунок 36. Анализ положения дифракционных пиков в области 19-20 °2θ (CuKα) для комплексов лантаноидов с H₃TDA.

Люминесцентные свойства

Для комплексов тербия, европия и гадолиния в литературе имеются неполные данные о люминесцентных свойствах соединений. Для комплекса гадолиния зарегистрирован спектр флуоресценции при температуре 77К, который описывается двумя гауссовыми функциями примерно одинаковой интенсивности с положением максимумов при 21 800 см⁻¹ и 23 900 см⁻¹ (рисунок 37). Подобное описание спектра позволяет определить энергию триплетного уровня

лиганда как положение максимума кривой с наибольшим значением энергии и отвечает переходу $T_0^* \rightarrow S_0$ в лиганде. Определённая энергия триплетного уровня лиганда согласуется с характером люминесценции у комплексов Eu^{3+} и Tb^{3+} .

В спектрах возбуждения комплексов тербия и европия, помимо полос возбуждения через собственное поглощение лантаноидов, также наблюдается широкая полоса возбуждения 250-325 нм, связанная с $\pi \rightarrow \pi^*$ переходами в ароматической системе аниона TDA^{3-} (рисунок 38). В спектрах люминесценции комплексов европия и тербия наблюдаются полосы испускания, типичные для этих лантаноидов; полоса фосфоресценции лиганда отсутствует, что свидетельствует об эффективном переносе возбуждения с триплетного уровня лиганда на возбуждённые состояния ионов лантаноидов. Наблюдаемые времена жизни для комплексов тербия и европия получены аппроксимацией кинетической кривой затухания люминесценции моноэкспоненциальной функцией, и составляют 0.72 мс и 0.28 мс соответственно.

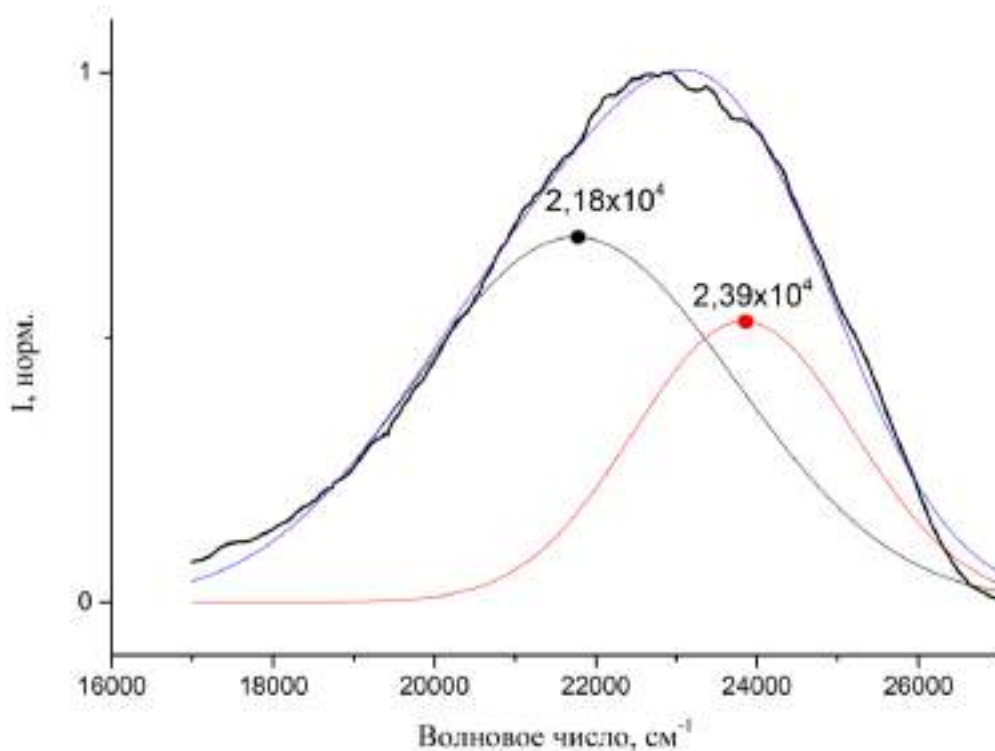


Рисунок 37. Спектр фосфоресценции комплекса $\{[\text{Tb}_4(\text{TDA})_4(\text{H}_2\text{O})_{10}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}\}_n$, зарегистрированный при 77K и $\lambda_{\text{ex}} = 280$ нм.

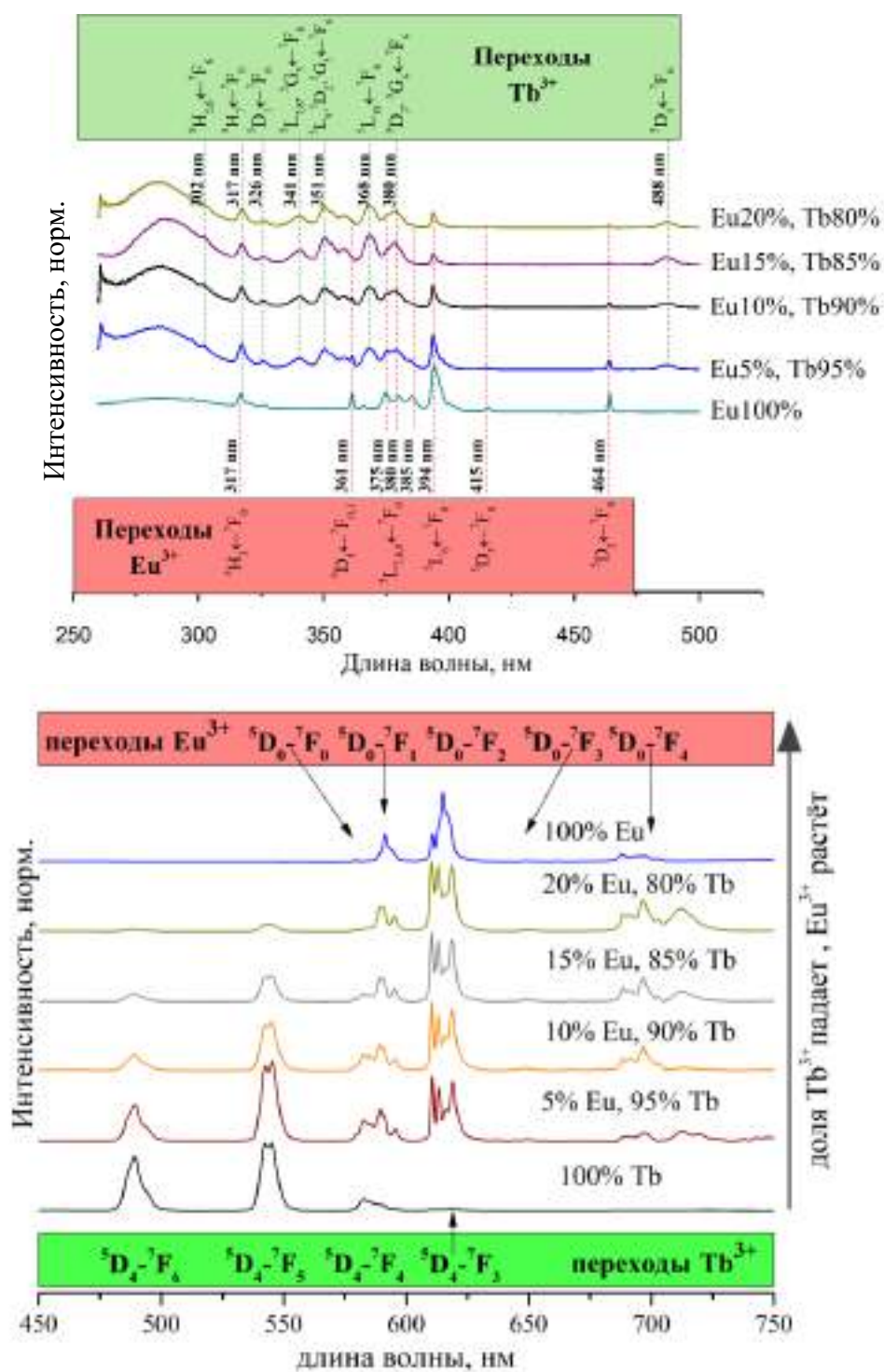


Рисунок 38. (сверху) спектры возбуждения и (снизу) спектры люминесценции для $\{[Ln_4(TDA)_4(H_2O)_{10}] \cdot 9H_2O\}_n$ ($Ln = Eu, Tb$) и смешаннометаллических $\{[(Eu_xTb_{1-x})_4(TDA)_4(H_2O)_{10}] \cdot 9H_2O\}_n$ ($x = 0.05; 0.1; 0.15; 0.2$).

Смешаннометаллические комплексы

Смешаннометаллические комплексы $\{[(Eu_xTb_{1-x})_4(TDA)_4(H_2O)_{10}] \cdot 9H_2O\}_n$ получают при гидротермальной обработке смеси растворов солей европия и тербия в необходимом

соотношении с H_3TDA и щёлочью. Продуктом синтеза являются бесцветные кристаллические порошки, способные к люминесценции под действием ультрафиолетового излучения.

Состав получающихся комплексов подтверждён методом РФА (рисунки 29, 39). Дифрактограммы всех смешаннометаллических комплексов аналогичны дифрактограмме комплекса $\{[(\text{Eu}_4(\text{TDA})_4(\text{H}_2\text{O})_{10})\cdot 9\text{H}_2\text{O}]_n\}$. Соотношение металлов в соединениях установлено методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, и совпадает с соотношением исходных реагентов (таблица 7).

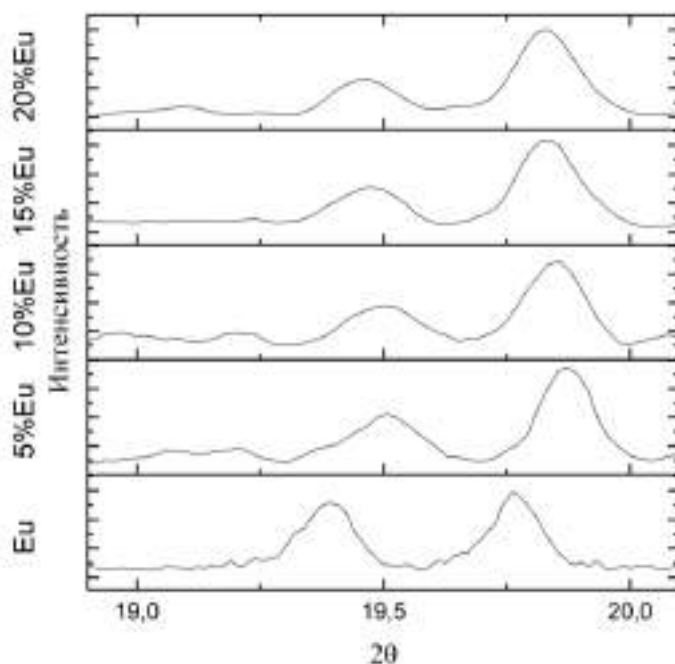


Рисунок 39. Анализ положения дифракционных рефлексов в области $19\text{-}20^\circ 2\theta$ ($\text{CuK}\alpha$) для комплексов $\{[(\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x})_4(\text{TDA})_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]\cdot 9\text{H}_2\text{O}\}_n$, подтверждающий изоструктурность комплексу европия.

Таблица 7. Мольные доли Eu^{3+} и Tb^{3+} в комплексах $\{[(\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x})_4(\text{TDA})_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]\cdot 9\text{H}_2\text{O}\}_n$, определённые методом ЭДРС.

Комплекс	Eu, мол. %	Tb, мол. %
Eu5Tb95-TDA	5.3 ± 0.6	94.7
Eu10Tb90-TDA	11.1 ± 0.3	88.9
Eu15Tb85-TDA	15.4 ± 0.3	84.6
Eu20Tb80-TDA	19.6 ± 0.7	80.4

Спектры возбуждения комплексов $\{[(\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x})_4(\text{TDA})_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]\cdot 9\text{H}_2\text{O}\}_n$ аналогичны таковым для европиевого и тербиевого комплексов: в них также проявляется полоса возбуждения через лиганд, а также через собственное поглощение лантаноидов. Отличительной особенностью является наличие в спектре полос прямого возбуждения Tb^{3+} при регистрации спектра на длинах волн люминесценции европия 615 нм (соответствует переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$) и 699 нм (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$). Это

свидетельствует о наличии переноса возбуждения $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ в смешаннометаллических комплексах (рисунок 38).

В спектрах люминесценции $\{[(Eu_xTb_{1-x})_4(TDA)_4(H_2O)_{10}] \cdot 9H_2O\}_n$ закономерно наблюдаются полосы люминесценции обоих лантаноидов (рисунок 38). Относительная интенсивность переходов Eu^{3+} растёт с ростом доли европия в составе комплекса. Изменение соотношения носит нелинейный характер: так, в образце $\{[(Eu_xTb_{1-x})_4(TDA)_4(H_2O)_{10}] \cdot 9H_2O\}_n$ (30% мольных европия), интегральная интенсивность полосы ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ иона Tb^{3+} меньше ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ Eu^{3+} в 70 раз. С учётом положения триплетного уровня относительно 5D_4 и 5D_0 , столь слабая интенсивность полос тербия дополнительно свидетельствует о переносе возбуждённого состояния с тербия на европий.

Окончательно перенос энергии доказан при изучении поведения кинетических кривых затухания люминесценции в смешаннометаллических образцах. Отличительной особенностью таких систем является наличие участка разгорания люминесценции европия за счёт переноса возбуждения с тербия (рисунок 40), что вкупе с релаксацией возбуждённого состояния европия приводит к колоколообразной зависимости. Кинетику затухания люминесценции в таком случае можно описать как минимум двумя экспоненциальными слагаемыми:

$$C_{Eu^*} = C_1 e^{-k_{Eu}t} + C_2 e^{-(k_{Tb} + k_{ET})t}, \quad (12)$$

где первое слагаемое описывает релаксацию возбуждённого состояния европия, а второе обладает отрицательным предэкспоненциальным множителем C_2 и включает излучательную константу тербия и константу переноса энергии с Tb^{3+} на Eu^{3+} .

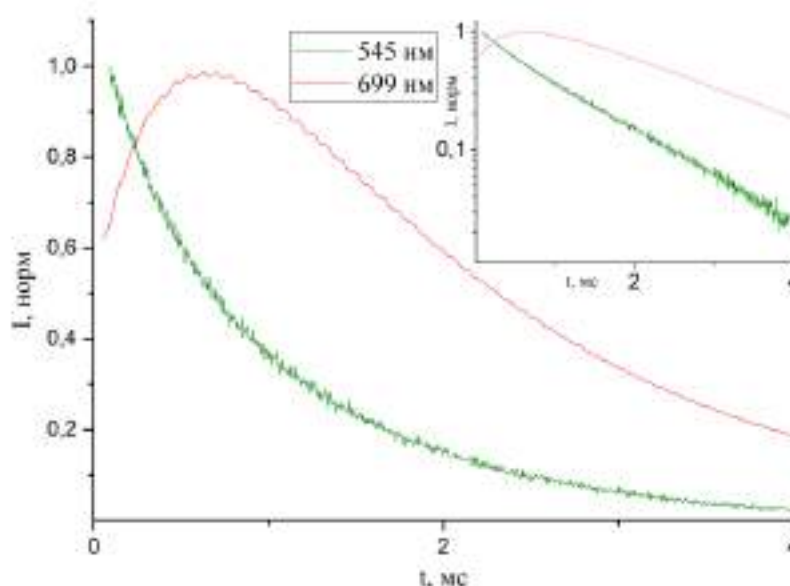


Рисунок 40. Вид кинетических кривых затухания люминесценции (врезка: в логарифмических координатах), зарегистрированных на длинах волн 545 (Tb³⁺) и 699 (Eu³⁺) нм для комплекса состава $\{[(Eu_{0.1}Tb_{0.9})_4(TDA)_4(H_2O)_{10}] \cdot 9H_2O\}_n$, длина волны возбуждения 254 нм.

Из-за наличия нескольких неэквивалентных ионов Ln³⁺ и коротких расстояний между ними, моделирование затухания европия и тербия функциями, описанное формулами 8-9 (раздел 2.1), затруднено.

Сенсорные свойства

Наличие в структуре координированных молекул воды и возможность их удаления делает составы $\{[(Eu_xTb_{1-x})_4(TDA)_4(H_2O)_{10}] \cdot 9H_2O\}_n$ потенциальными люминесцентными сенсорными материалами на молекулы H₂O в различных растворителях. Сенсорные свойства были изучены для составов с 5%, 10%, 15% и 20% мольных европия в комплексах.

По данным термического анализа, оптимальной температурой для дегидратации комплекса является 200 °С. Для полноты удаления воды из системы использовалась вакуумная сушка на глицериновой бане в течение 3 часов – до окончания конденсации паров воды на более холодных частях ёмкости. Полнота дегидратации устанавливалась методом ИК-спектроскопии (рисунок 41). До дегидратации в ИК-спектрах синтезированных комплексов наблюдается широкая полоса поглощения в области 3800-2800 см⁻¹, которая соответствует колебаниям O–H связей различной связности. Вакуумная дегидратация с нагреванием приводит к исчезновению этой широкой полосы, что свидетельствует об отсутствии значимого количества молекул воды в составе комплекса.

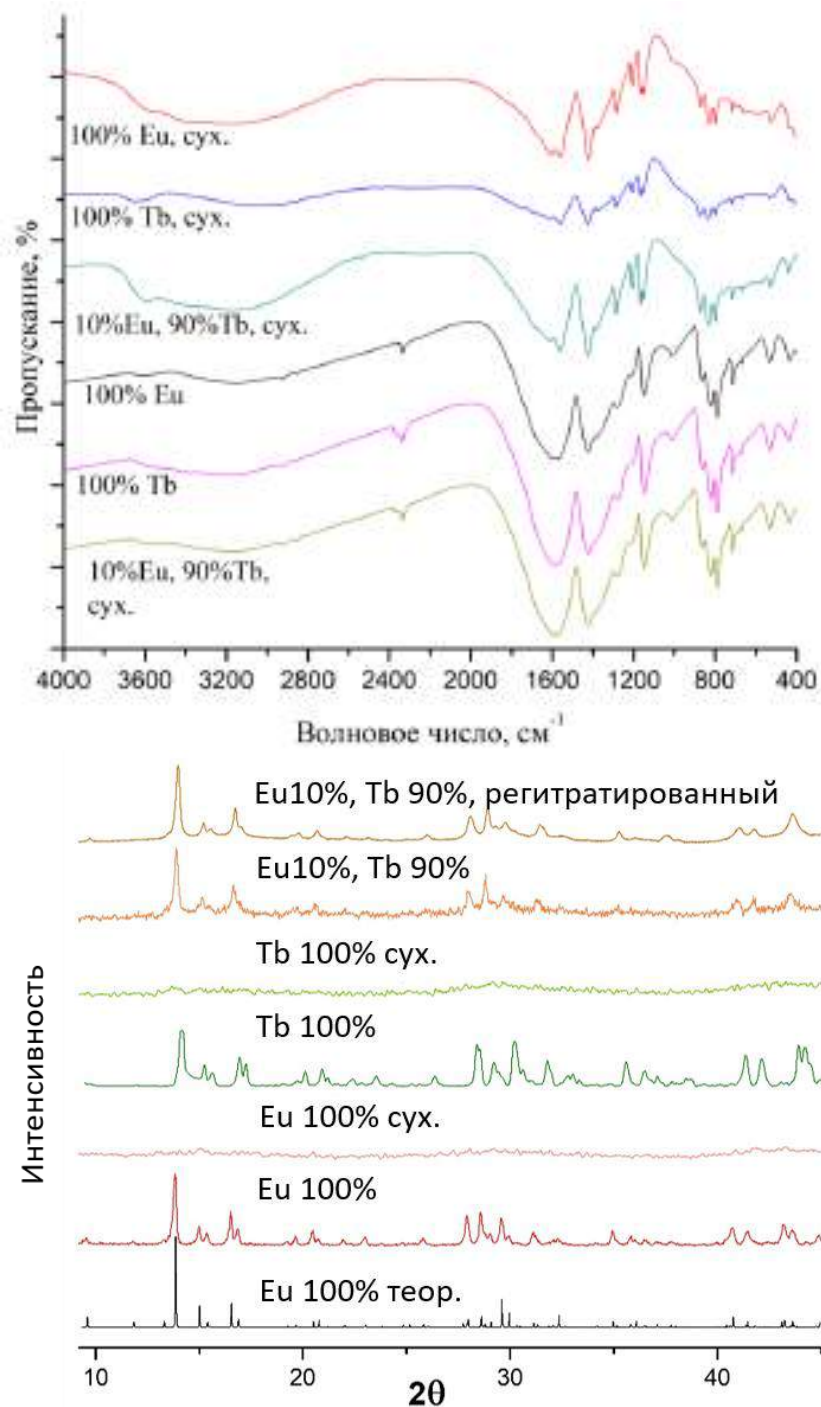


Рисунок 41. (сверху) ИК-спектры комплексов $\{[Ln_4(TDA)_4(H_2O)_{10}] \cdot 9H_2O\}_n$ ($Ln = Eu, Tb$) и $\{[(Eu_{0.1}Tb_{0.9})_4(TDA)_4(H_2O)_{10}] \cdot 9H_2O\}_n$ до и после дегидратации; (снизу) рентгенограммы соединений до, после дегидратации, а также после регидратации.

Рентгеновские дифрактограммы порошков образцов до и после сушки существенно отличаются (рисунок 41), что связано с выходом молекул воды из координационной сферы лиганда и, по-видимому, перестройкой структуры. Дифрактограмма восстанавливает исходный

вид после гидратации высушенного комплекса, что свидетельствует об обратимости процесса дегидратации.

Изменение спектров люминесценции после сушки образцов предсказуемо. Удаление воды из координационной сферы закономерно приводит к увеличению интенсивности полосы люминесценции европия относительно полос тербия. Невооружённым глазом итоговый цвет люминесценции из зелёных оттенков переходит в оранжево-красные. Очевидно, механизм сенсорного отклика совпадает с таковым для известных литературных примеров тербий-европиевых сенсоров на воду (см. таблицу 5) и связан с различной эффективностью колебательного тушения люминесценции О–Н связями молекул воды [3].

Для систем с двумя лантаноидами ратиометрическим откликом является соотношение полос люминесценции каждого из лантаноидов:

$$S = \frac{\int_{535}^{560} I d\lambda}{\int_{605}^{630} I d\lambda}, \quad (13)$$

одна из которых принимается в качестве внутреннего стандарта и на которую предполагаемый аналит влияет несущественно. Для тербия и европия наиболее интенсивными полосами с наименьшей погрешностью регистрации являются ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ и ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ соответственно. Однако при выборе будущего вещества для сенсорных измерений стоит учитывать, что полоса испускания $Tb^{3+} {}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ перекрывается с ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ иона Eu^{3+} , что вносит погрешность в истинный вклад интеграла интенсивности по длине волны. Полосы ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ и ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ можно рассматривать в качестве альтернативы из-за отсутствия переходов в регионах 640-660 нм и 690-720 нм у тербия, однако интенсивность этих полос в большинстве соединений Eu^{3+} невелика, что увеличит погрешность измерений. Сравнение интегралов перечисленных полос приведено в таблице 8.

Таблица 8. Соотношение интегральных интенсивностей полос переходов ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ и ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ в комплексах $\{[(Eu_x Tb_{1-x})_4(TDA)_4(H_2O)_{10}] \cdot 9H_2O\}_n$, нормированных на интенсивность перехода ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$.

Комплекс	535-560 нм ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$	605-630 нм ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	680-710 нм	Доля Tb в 615 нм ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$
Eu-TDA	-	1	0.19	
Tb-TDA	1	0.033	-	3.3%
Eu5Tb95-TDA	1	0.79	0.26	1.8%
Eu10Tb90-TDA	1	1.40	0.49	1.3%
Eu15Tb85-TDA	1	2.78	0.94	0.8%
Eu20Tb80-TDA	1	9.9	5.48	0.3%

Выбор растворов для детектирования молекул H_2O производился на основе предварительных экспериментов для состава $\{[(Eu_{0.1}Tb_{0.9})(TDA)_4(H_2O)_{10}] \cdot 9H_2O\}_n$. Данный состав был выбран для тестирования в силу примерно одинаковой интенсивности полос ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ и ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ и удобства регистрации спектров люминесценции. Предварительно дегидратированный $\{[(Eu_{0.1}Tb_{0.9})(TDA)_4(H_2O)_{10}] \cdot 9H_2O\}_n$ суспендировали в сухих органических растворителях и D_2O . Для исключения кинетических факторов спектры люминесценции суспензий регистрировались через 2 суток после погружения состава в растворитель. В результате наибольшее значение сенсорного сигнала S наблюдалось в D_2O , а наименьшее – в H_2O , что вызвано тушением люминесценции европия колебаниями O–H связей (рисунок 42). Апротонные растворители, такие как ДМФА и ДМСО, вызывают незначительное изменение сенсорного отклика.

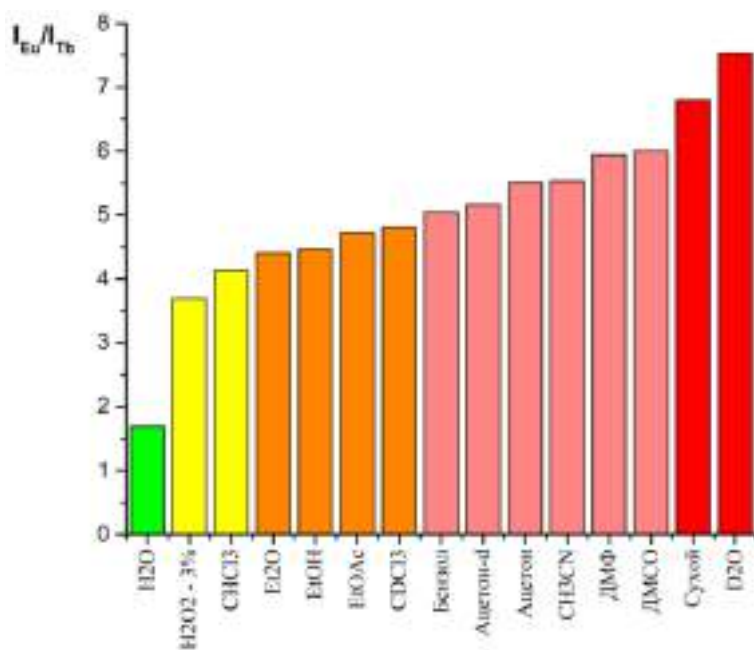


Рисунок 42. Отношение интегральных интенсивностей полос ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ (Tb^{3+}) и ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (Eu^{3+}) после суспендирования $\{[(Eu_{0.1}Tb_{0.9})(TDA)_4]\}_n$ в различных растворителях.

Для определения оптимального соотношения $Eu:Tb$ с целью применения в сенсорах на содержание H_2O также протестированы дегидратированные комплексы $\{[(Eu_{0.05}Tb_{0.95})_4(TDA)_4(H_2O)_{10}] \cdot 9H_2O\}_n$ (5% Eu^{3+}), $\{[(Eu_{0.15}Tb_{0.85})_4(TDA)_4(H_2O)_{10}] \cdot 9H_2O\}_n$ (15% Eu^{3+}) и $\{[(Eu_{0.2}Tb_{0.8})_4(TDA)_4(H_2O)_{10}] \cdot 9H_2O\}_n$ (20% Eu^{3+}). В данных составах интенсивность полос люминесценции позволяет регистрировать спектры с минимальной погрешностью: увеличение доли европия приводит к существенному падению интенсивности полос Tb^{3+} , а уменьшение – к росту вклада интенсивности тербиевой полосы ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ в европиевую ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$.

Для всех составов смеси H_2O - D_2O зависимость сенсорного сигнала от содержания воды оказывается линейной во всём диапазоне концентраций (рисунок 43). Хорошее описание линейной функцией вызвано химической близостью молекул H_2O и D_2O и одинаковой

способностью входить в координационную сферу лантаноидов. Цвет люминесценции в то же время переходит от красного для 100% D₂O к жёлто-зелёному для 100% H₂O, что вызвано тушением люминесценции европия колебаниями связей О–Н (рисунок 44). Для каждого состава определён коэффициент чувствительности как тангенс угла наклона градуировочной зависимости (таблица 9).

Таблица 9. Коэффициенты чувствительности для разных составов $\{[(Eu_xTb_{1-x})_4(TDA)_4]\}_n$ комплексов при расчёте сенсорного отклика с использованием интегральных интенсивностей различных полос люминесценции Eu³⁺.

Мольная доля Eu ³⁺	Чувствительность при $S = I_{615}/I_{545}$	Чувствительность при $S = I_{699}/I_{545}$
5%	0.0194±0.0002	0.109±0.002
10%	0.0103±0.0001	0.049±0.001
15%	0.0072±0.0002	0.033±0.001
20%	0.0049±0.0001	0.0194±0.001

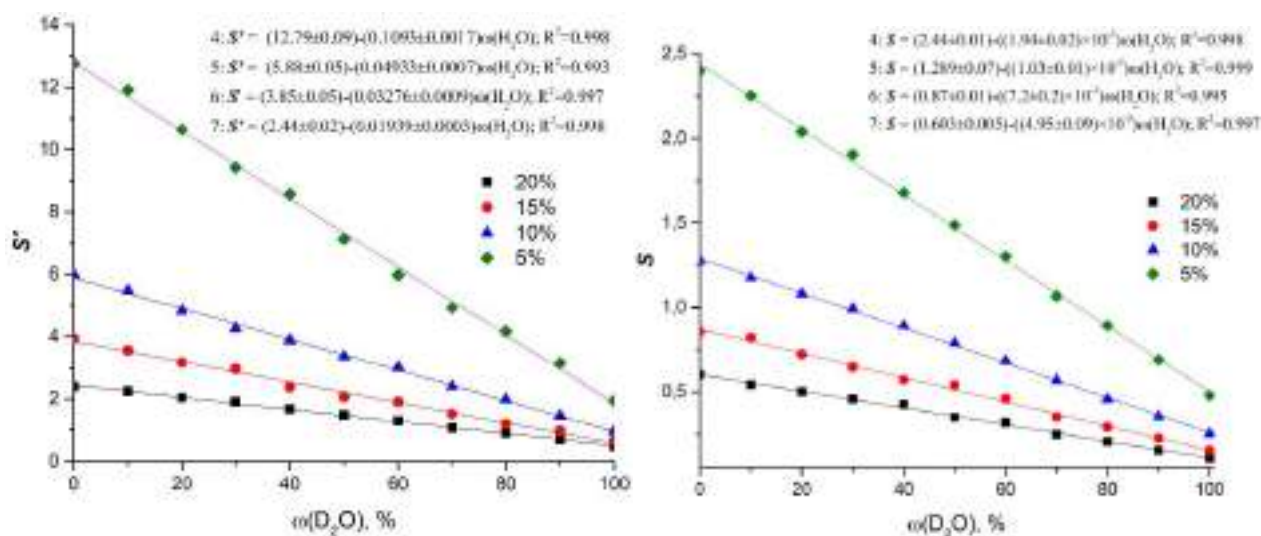


Рисунок 43. Градуировочные зависимости для смешаннометаллических комплексов с 5% (4), 10% (5), 15% (6) и 20% (7) Eu³⁺. Слева сенсорный сигнал выбран как отношение интегральных интенсивностей полос 545 нм для тербия и 699 нм для европия. Справа – 545 нм для тербия и 615 нм для европия.

В случае комплексов $\{[(Eu_xTb_{1-x})_4(TDA)_4(H_2O)_{10}] \cdot 9H_2O\}_n$ в спектрах люминесценции можно наблюдать достаточно интенсивную полосу перехода $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ в области 680-710 нм. Для определения сенсорных характеристик синтезированных комплексов для каждого из тестируемых составов также были построены градуировочные зависимости, в которой

сенсорным сигналом является отношение полосы ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ к ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$. При смене наблюдаемой полосы Eu^{3+} коэффициент чувствительности (таблица 9) оказывается выше, чем при регистрации ратиометрического отклика с использованием значений интегральной интенсивности полосы ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$.

Таким образом, смешаннометаллические комплексы тербия-европия состава $\{[(\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x})_4(\text{TDA})_4(\text{H}_2\text{O})_{10}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}\}_n$ после дегидратации проявляют сенсорные свойства на содержание H_2O в D_2O с линейной зависимостью в диапазоне 0-100% содержания. Максимальной чувствительностью обладает состав $\{[(\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_{0.95})_4(\text{TDA})_4]\}_n$ (содержание Eu 5%) при определении сенсорного сигнала как отношение интегральных интенсивностей полос испускания ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ для Eu^{3+} к ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ для Tb^{3+} .

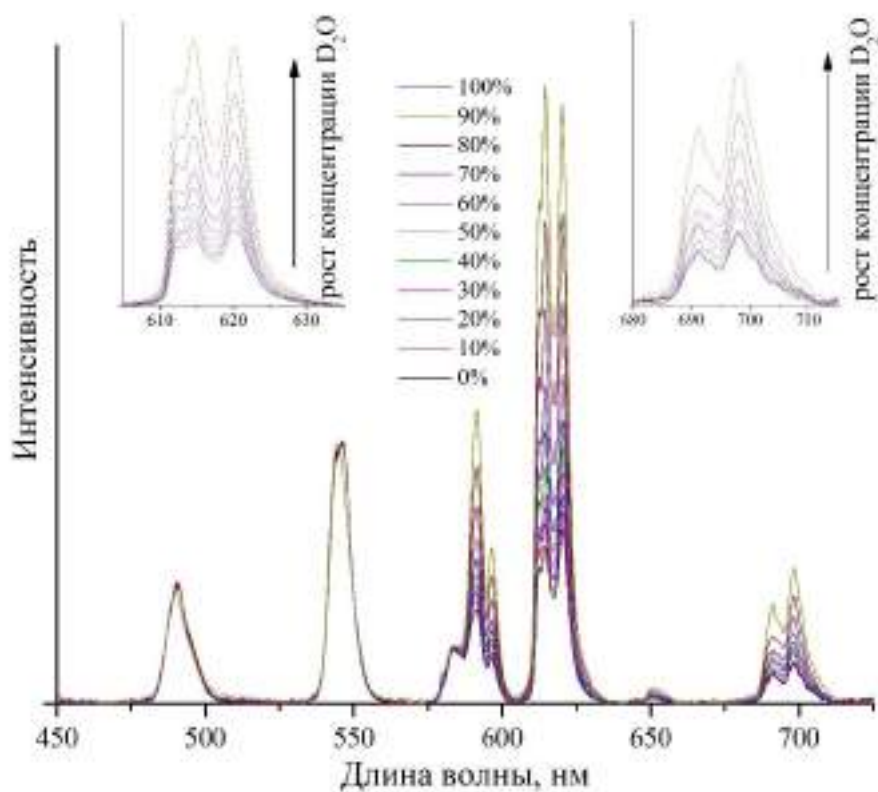


Рисунок 44. Изменение спектров люминесценции дегидратированного $\{[(\text{Eu}_{0.1}\text{Tb}_{0.9})_4(\text{TDA})_4(\text{H}_2\text{O})_{10}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}\}_n$ после суспендирования в смеси H_2O и D_2O .

4.3. Разнолигандные комплексные соединения с [1H]-1,2,3-триазол-4,5-дикарбоновой кислотой и формиат-анионом

Улучшение люминесцентных характеристик является одной из классических задач при исследовании комплексных соединений лантаноидов. Минимизация колебательного тушения является одним из подходов, позволяющих улучшать яркость, времена жизни возбуждённого состояния, и другие параметры люминесцентных материалов. С точки зрения классической «растворной» химии использование воды в качестве растворителя в данном случае играет негативную роль в силу распространённости тушения люминесценции колебаниями O–H связей не только для люминофоров видимого диапазона (например, Eu^{3+}), но и, в большей степени, для ИК-излучателей (Nd^{3+} , Er^{3+} и другие).

Для металлоорганических координационных полимеров гидротермальный синтез часто приводит к образованию структур, содержащих в непосредственном координационном окружении лантаноида молекулы воды. Предотвратить координацию воды можно при переходе к сольвотермальным условиям.

Обсуждение синтеза

В предварительных опытах для сольвотермального синтеза новых координационных полимеров использовались этанол, ацетонитрил, диметилформамид как растворители, имеющие достаточно высокую температуру кипения, а также гипотетически способные координироваться к металлам с образованием сольватоккомплексов. В случае всех трёх растворителей продуктами синтеза являются рентгеноаморфные порошки, состав и структура которых не удалось определить.

При переходе к системам вода-растворитель с целью увеличить растворимость лиганда, в синтезах с использованием этанола и ацетонитрила образовывались известные триазолдикарбоксилаты лантаноидов, описанные в предыдущей главе. Синтез в смеси диметилформамид-вода привёл к формированию кристаллических порошков.

Для комплексов тербия, европия, гадолиния и самария при охлаждении реакционной смеси со скоростью 2 °C/час удалось получить монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа. Данные РСА показали, что в смеси ДМФ-вода получают новые соединения– $\{(\text{NMe}_2\text{H}_2)[\text{Ln}(\text{TDA})(\text{HCOO})]\}$, каркас которых состоит из аниона TDA^{3-} и HCOO^- , а также катионов лантаноидов. Появление в структуре координационного полимера формиат-анионов вызвано гидролизом диметилформамида под действием высокой температуры. Для всех четырёх лантаноидов комплексы изоструктурны, и их структуры различаются только параметрами элементарной ячейки (приведены в приложении П6).

Координационное число лантаноида составляет 8: четыре координационные позиции занимают атомы кислорода карбоксильных групп триазолдикарбоксилат-аниона, две – атомы азота двух разных анионов TDA^{3-} , а оставшиеся две – атомы кислорода мостиковых формиат-анионов. Полиэдр координационного окружения можно описать как искажённую квадратную антипризму. В свою очередь, формиат-анионы выступают в роли μ_2 -мостиков, соединяя два лантаноида, а анион TDA^{3-} одновременно координирует три разных Ln^{3+} , проявляя координацию ν_2 (рисунок 45), аналогично гидратным комплексам тербия и тулия.

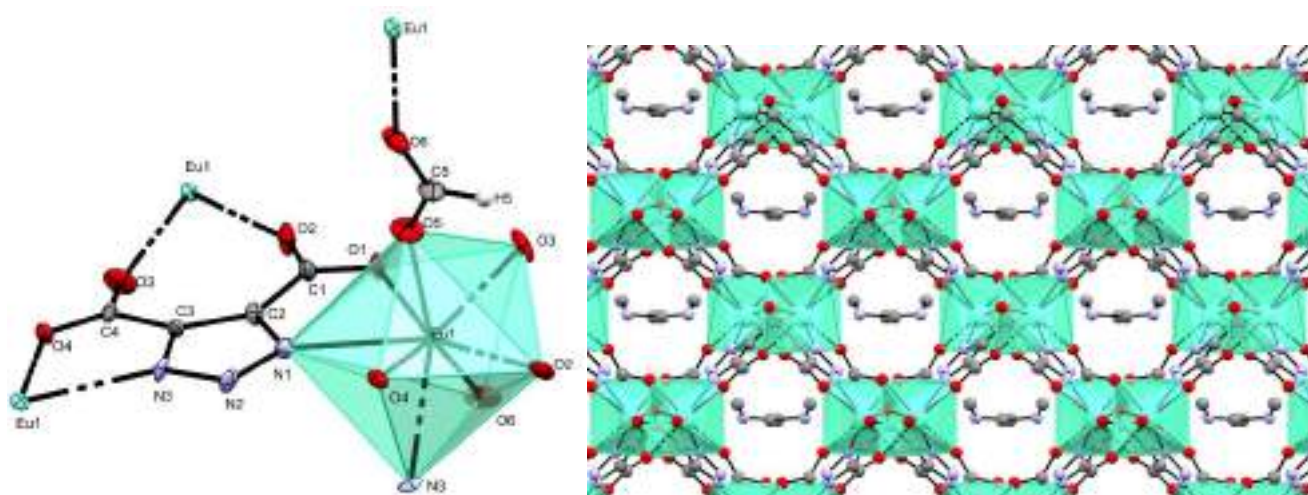


Рисунок 45. Структура анионного фрагмента комплекса $\{(\text{NMe}_2\text{H}_2)[\text{Eu}(\text{TDA})(\text{HCOO})]\}$ и вид полимерной структуры вдоль кристаллографической оси a (атомы водорода скрыты для наглядности).

Так как заряд фрагмента $[\text{LnTDA}(\text{HCOO})]$ составляет -1 , он компенсируется зарядом катиона диметиламмония, который расположен в порах каркаса и связан водородными связями с кислородами карбоксильных групп (рисунок 45). Размер поры, измеренный по анионному каркасу, составляет $5.5 \times 6.5 \times 6.8 \text{ \AA}$, а катион диметиламмония разупорядочен в структуре. Также в порах находится молекула воды с заселённостью 0.5 . Исходя из данных РСА, состав комплекса можно описать как $\{(\text{NMe}_2\text{H}_2)[(\text{LnTDA}(\text{HCOO})) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}]_n$.

В аналогичных условиях были синтезированы комплексы лантана и лантаноидов (кроме прометия). Порошковая рентгеновская дифракция показывает их изоструктурность кристаллическим структурам, определённым методом РСА, для соединений от La^{3+} до Yb^{3+} включительно (рисунок 47), что является редким для азолкарбоксилатов примером сохранения типа кристаллической структуры на протяжении всего ряда лантаноидов. Полнопрофильный анализ позволил уточнить параметры элементарных ячеек при комнатной температуре (таблица 10). Объём элементарной ячейки и её параметры закономерно уменьшаются, что связано с уменьшением радиусов катионов лантаноидов (т.н. «лантаноидное сжатие»).

Дополнительно состав комплекса $\{(NMe_2H_2)[EuTDA(HCOO)] \cdot 0.5H_2O\}_n$ подтверждён методом ТГА (Рисунок 46). В интервале 50-150 °С, по данным масс-спектрометрического анализа отходящих газов, происходит потеря массы, связанная с удалением воды (2.21%, теор. 1.81%). Дальнейшее нагревание приводит к разрушению комплекса при температуре 330-350 °С с образованием Eu_2O_3 (потеря массы 55.5%, теор. 55.6%), что является достаточно высоким значением для металлоорганического комплекса.

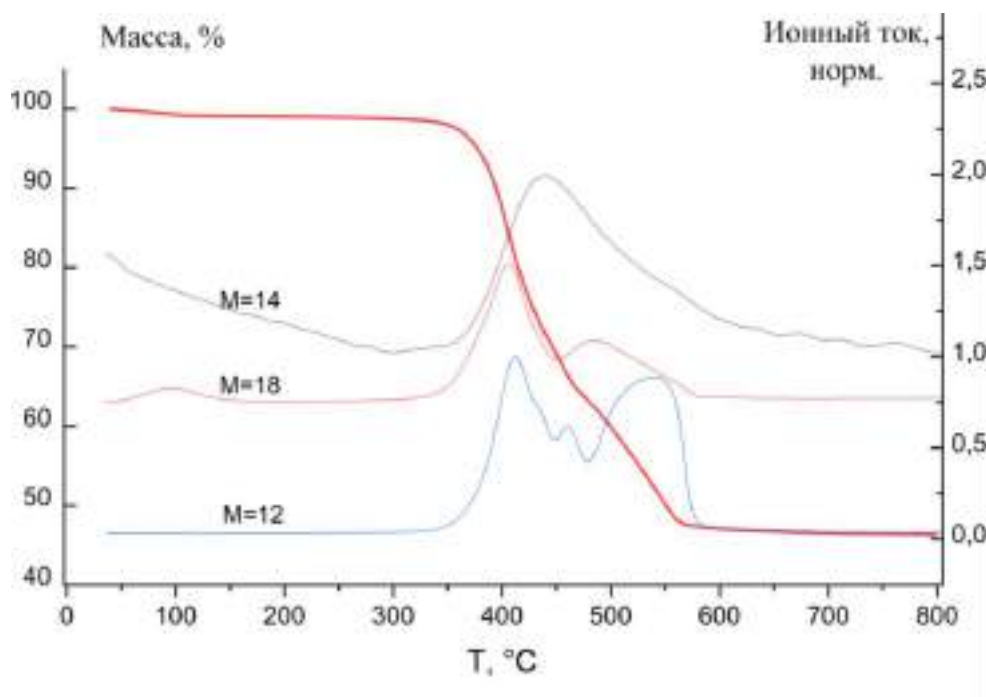


Рисунок 46. Термический анализ $\{(NMe_2H_2)[EuTDA(HCOO)] \cdot 0.5H_2O\}_n$.

Данные термического анализа (рисунок 48) для комплекса, содержащего Er^{3+} , также подтверждают состав: общая потеря массы при сжигании комплекса составляет 53.4% (теор. 53.6% для образования Er_2O_3) и соответствует составу $\{(NMe_2H_2)[LnTDA(HCOO)] \cdot 0.5H_2O\}_n$. Разложение комплекса начинается при температуре 320 °С. В ИК-спектре наблюдаются характеристические частоты, отвечающие колебаниям связей C–H, N–H катиона диметиламмония, а также другие полосы, наблюдающиеся в ИК-спектре для $\{(NMe_2H_2)[TbTDA(HCOO)] \cdot 0.5H_2O\}_n$ (рисунок 49).

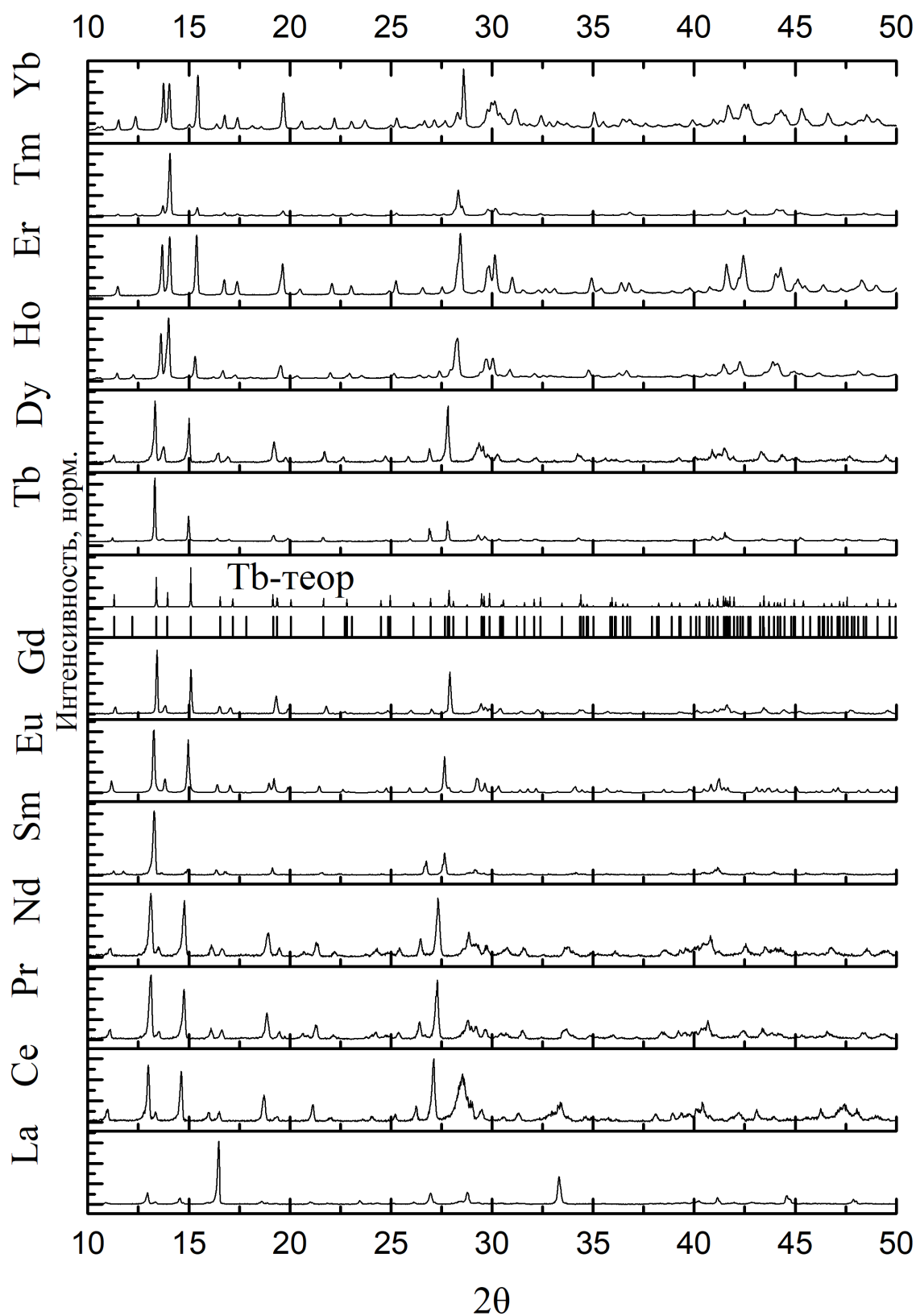


Рисунок 47. Дифрактограммы порошков $\{(NMe_2H_2)[(LnTDA(HCOO)] \cdot 0.5H_2O\}_n$ ($Ln = La-Yb$) и сравнение их с теоретической дифрактограммой, рассчитанной по данным РСА для комплекса тербия.

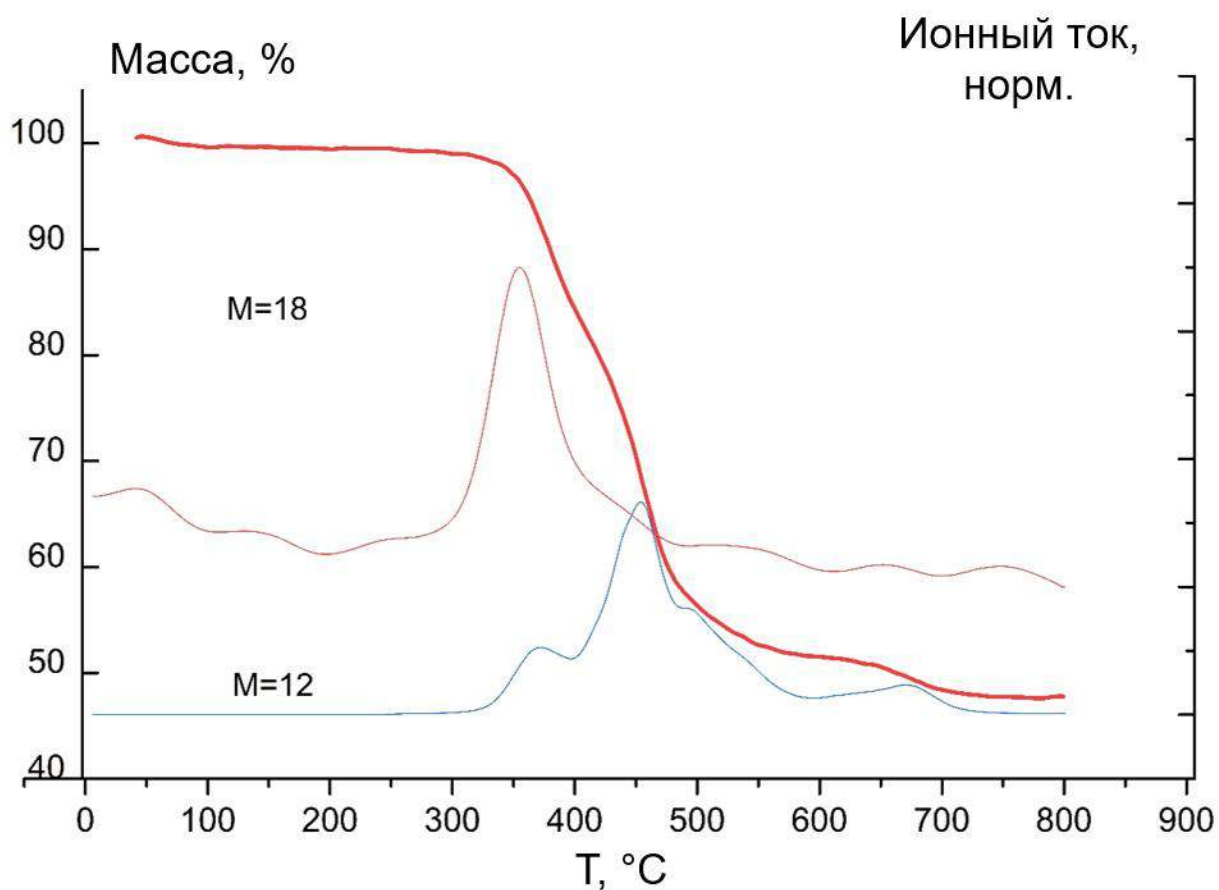


Рисунок 48. Термический анализ $\{(NMe_2H_2)[ErTDA(HCOO)] \cdot 0.5H_2O\}_n$.

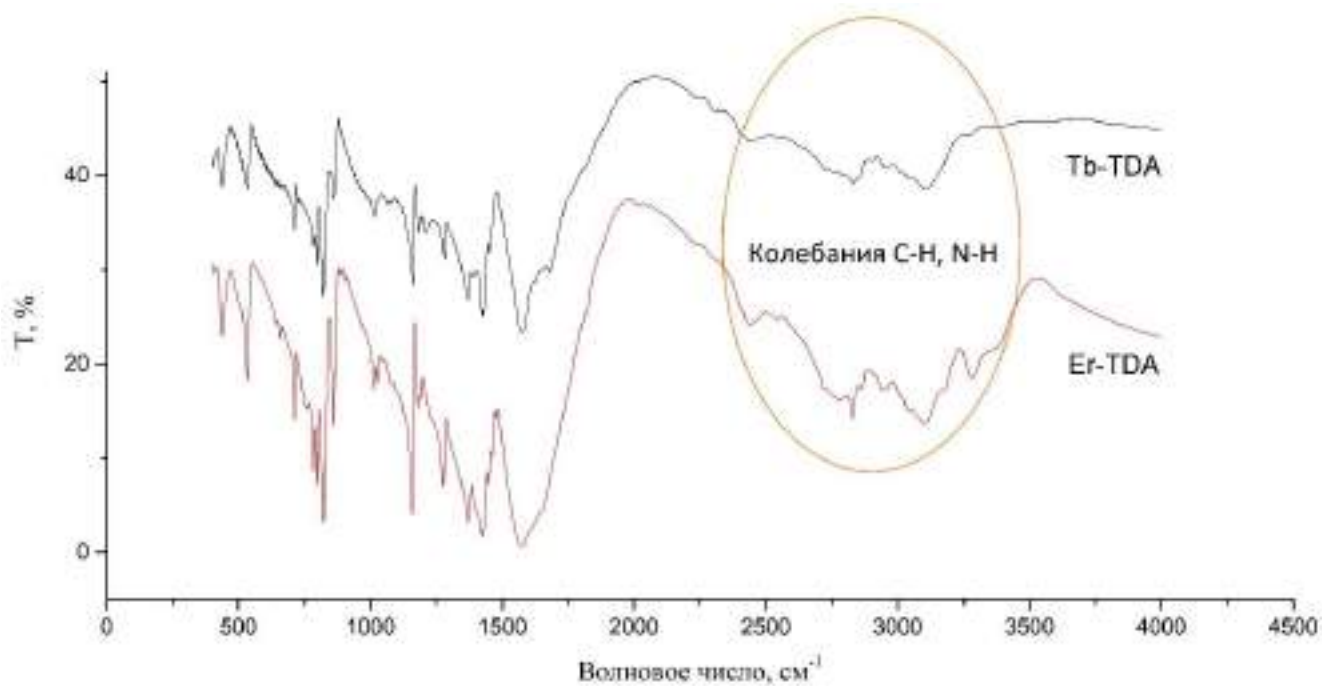


Рисунок 49. Сравнение ИК-спектров $\{(NMe_2H_2)[LnTDA(HCOO)] \cdot 0.5H_2O\}_n$ для Tb^{3+} и Er^{3+} .

Таблица 10. Параметры элементарных ячеек, рассчитанные по порошковым рентгенограммам.

	La	Ce	Pr	Nd	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
<i>a</i>	13.2008(8)	13.2131(9)	13.111(1)	13.0409(7)	12.8586(12)	12.6609(7)	12.6103 (2)	12.5980(2)	12.6141(4)
<i>b</i>	10.1423(7)	10.0724(8)	10.038(1)	9.9699(6)	9.9353(7)	9.7716(6)	9.7401(3)	9.7215(8)	9.6692(5)
<i>c</i>	9.233(1)	9.1484(7)	9.1113(8)	9.0642(5)	8.9336(9)	8.7145(6)	8.6663(2)	8.6370(6)	8.6304(4)
<i>V</i>	1236.2(1)	1217.55(8)	1199.2(1)	1178.51(7)	1141.3(1)	1078.14(6)	1064.45(2)	1057.80(8)	1052.65(6)
<i>GOF</i>	1.77	2.61	3.43	3.09	1.76	0.04	0.02	0.03	0.05
<i>R_p</i>	22.07	5.37	6.11	6.19	20.10	7.68	4.38	8.63	7.13
<i>R_{wp}</i>	29.96	8.18	9.13	9.34	26.81	11.67	6.03	14.84	11.76

Люминесцентные свойства

Среди 14 новых комплексных соединений лантана и лантаноидов люминесценцию в видимом диапазоне длин волн проявляют комплексы Eu^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} при комнатной температуре, а также Gd^{3+} в виде фосфоресценции лиганда при температуре 77K.

В спектре фосфоресценции комплекса $\{(\text{NMe}_2\text{H}_2)[\text{GdTDA}(\text{HCOO})]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ присутствуют две компоненты при описании гауссовыми кривыми, максимумы которых соответствуют энергиям $20\,900\text{ см}^{-1}$ и $25\,650\text{ см}^{-1}$, причём интенсивность последней составляет менее 2% от интенсивности первой (см. далее, рисунок 59).

Комплекс европия проявляет яркую люминесценцию под действием УФ-излучения при комнатной температуре. В спектре возбуждения комплекса наблюдаются полосы (рисунок 50), связанные с собственным поглощением Eu^{3+} , а также широкая полоса возбуждения, связанная с $\pi \rightarrow \pi^*$ переходами лиганда в диапазоне до 310 нм; в целом, спектр возбуждения $\{(\text{NMe}_2\text{H}_2)[\text{EuTDA}(\text{HCOO})]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ повторяет таковой для комплекса состава $\{[\text{Eu}_4(\text{TDA})_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]\cdot 9\text{H}_2\text{O}\}_n$. Спектр люминесценции под действием УФ-излучения 312 нм содержит полосы ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ ($j = 0-4$). Также в спектре не наблюдается широкой полосы, которую можно отнести к фосфоресценции лиганда, что свидетельствует об эффективной передаче энергии с триплетного уровня лиганда на резонансный уровень Eu^{3+} .

Комплекс тербия также интенсивно люминесцирует при фотовозбуждении УФ-излучением. В спектре возбуждения (рисунок 51) наблюдается аналогичная полоса возбуждения через триплетный уровень лиганда, а также полосы собственного поглощения катиона Tb^{3+} . В спектре люминесценции наблюдаются только полосы, относящиеся к собственной люминесценции тербия ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ ($j = 6-3$).

Для комплексов $\{(\text{NMe}_2\text{H}_2)[\text{LnTDA}(\text{HCOO})]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$) также установлены времена жизни возбуждённого состояния из кинетических кривых затухания люминесценции, которые составляют 0.64 ± 0.01 мс и 1.13 ± 0.01 мс соответственно. В сравнении с комплексами

$\{[\text{Ln}_4(\text{TDA})_4(\text{H}_2\text{O})_{10}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}\}_n$ ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$) рост времени жизни возбуждённого состояния связан с отсутствием молекул воды, координирующих катион лантаноида.

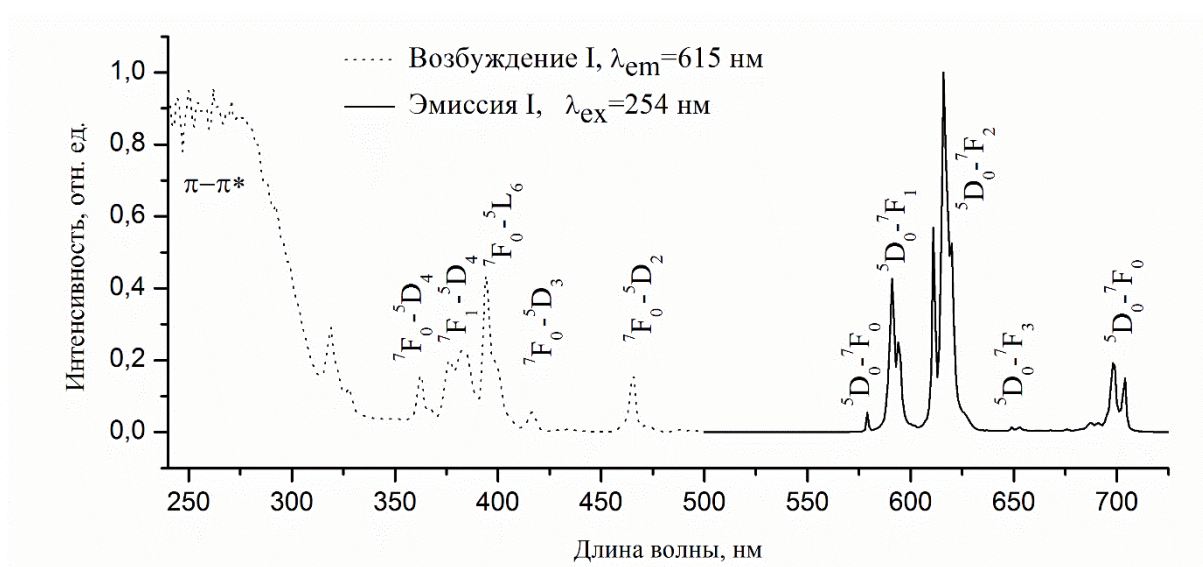


Рисунок 50. Спектры возбуждения и люминесценции $\{(\text{NMe}_2\text{H}_2)[\text{EuTDA}(\text{HCOO})] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}\}_n$.

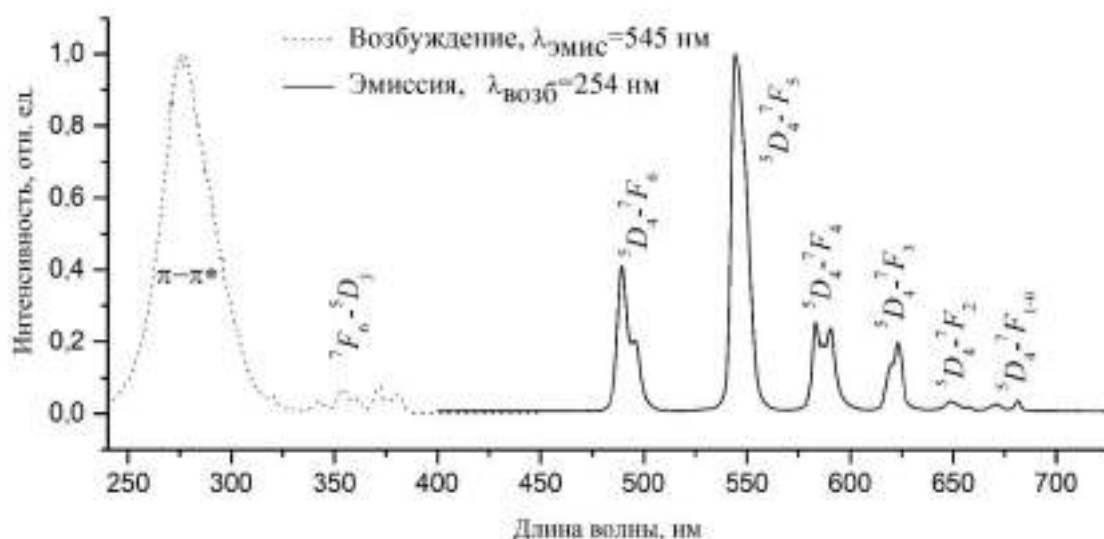


Рисунок 51. Спектры возбуждения и люминесценции $\{(\text{NMe}_2\text{H}_2)[\text{TbTDA}(\text{HCOO})] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}\}_n$.

Смешаннометаллические комплексы

Смешаннометаллические комплексы $\{(\text{NMe}_2\text{H}_2)[\text{Ln}^1_x\text{Ln}^2_{1-x}\text{TDA}(\text{HCOO})] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ ($\text{Ln}^x = \text{Tb}, \text{Eu}, \text{Gd}$) получают в сольвотермальных условиях аналогично комплексам индивидуальных металлов в виде белых кристаллических порошков. Для синтеза смесь H_3TDA , щёлочи, а также нитратов двух лантаноидов, взятых в необходимой пропорции, подвергают сольвотермальной обработке. Поскольку задача получения монокристаллов смешаннометаллических соединений со статистическим распределением лантаноидов не стояла, из методики синтеза было исключено

медленное охлаждение реакционной смеси: после выдержки при 150 °С реакционная смесь подвергалась естественному охлаждению на воздухе.

По данным РФА, подобная модификация методики не приводит к изменению продукта: все синтезированные смешаннометаллические комплексы изоструктурны соответствующим комплексам индивидуальных металлов (рисунки 52,53).

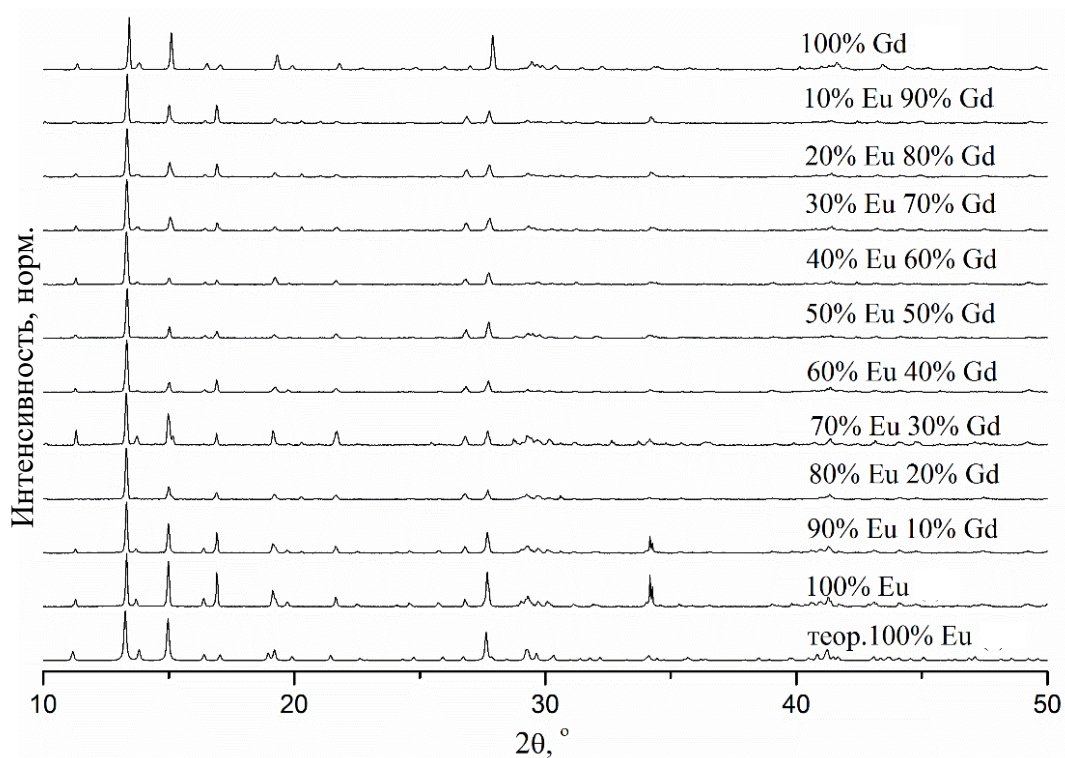


Рисунок 52. Рентгенограммы комплексов $\{(NMe_2H_2)[Eu_xGd_{1-x}TDA(HCOO)] \cdot 0.5H_2O\}_n$.

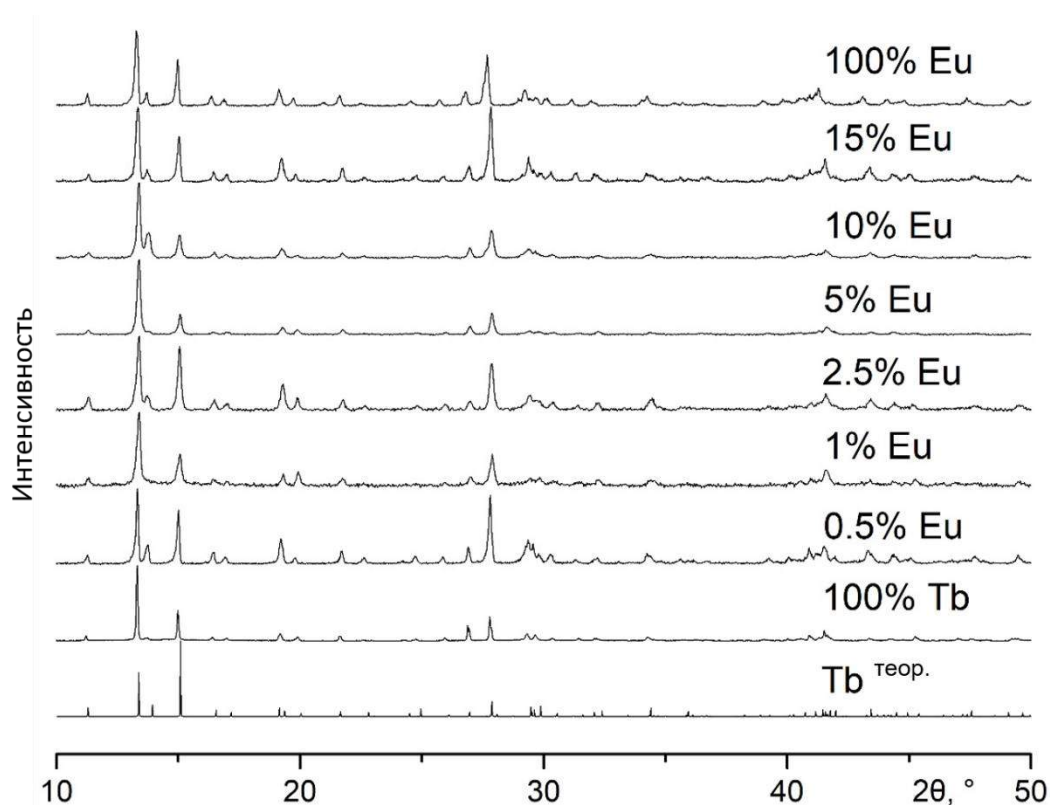


Рисунок 53. Рентгенограммы комплексов $\{(NMe_2H_2)[Eu_xTb_{1-x}TDA(HCOO)] \cdot 0.5H_2O\}_n$.

Для подробного изучения люминесцентных свойств были синтезированы 2 серии комплексов: $\{(NMe_2H_2)[Eu_xGd_{1-x}TDA(HCOO)] \cdot 0.5H_2O\}_n$ с целью изучить влияние концентрационного тушения люминесценции европия, а также $\{(NMe_2H_2)[Eu_xTb_{1-x}TDA(HCOO)] \cdot 0.5H_2O\}_n$ для исследования сенсорных свойств.

Катион гадолиния не проявляет люминесценцию в видимом диапазоне в связи с высокой энергией возбуждённого состояния, что делает его наличие в соединениях люминесцирующих катионов лантаноидов своеобразным «разбавителем» [53] для снижения концентрационного тушения. Стоит отметить, что для реализации «разбавления» комплексы индивидуальных металлов, как и с классическими неорганическими соединениями, должны быть изоструктурными, что приведёт к статистическому распределению катионов в решётке координационного полимера.

Для комплексов $\{(NMe_2H_2)[Eu_xGd_{1-x}TDA(HCOO)] \cdot 0.5H_2O\}_n$ наличие Gd^{3+} в составе не оказывает влияния на вид спектров люминесценции в сравнении с комплексом, содержащим только европий. Существенным оказывается влияние на время жизни возбуждённого состояния Eu^{3+} (рисунок 54), которое увеличивается с ростом доли Gd^{3+} в смешаннометаллическом соединении. Максимальные значения τ_{obs} наблюдаются для составов, содержащих 10% и 20% Eu^{3+} и составляет 1.50-1.55 мс. Таким образом, концентрационное тушение является одним из факторов безызлучательной релаксации в комплексах $\{(NMe_2H_2)[Eu_xGd_{1-x}$

$\text{xTDA}(\text{HCOO})\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}\}_n$, и введение Gd^{3+} минимизирует потери энергии на переизлучении. Такая же минимизация может происходить и в других смешаннометаллических комплексах, содержащих Eu^{3+} .

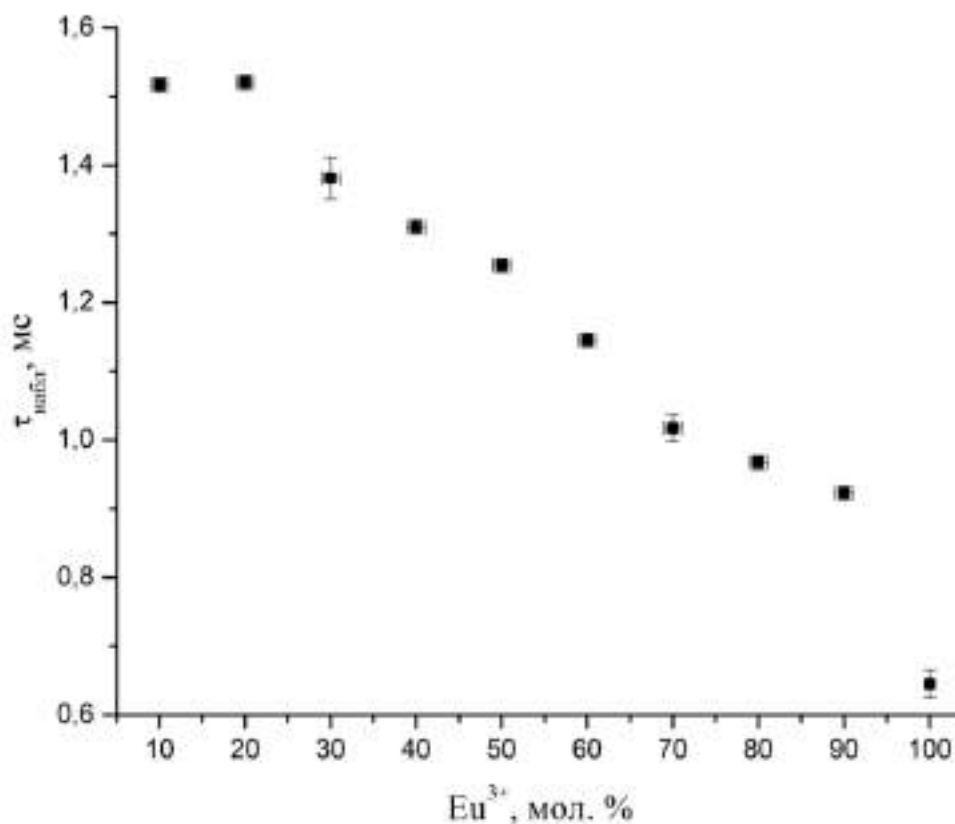


Рисунок 54. Зависимость времени жизни возбуждённого состояния Eu^{3+} от мольной доли в составе комплексов $\{(\text{NMe}_2\text{H}_2)[\text{Eu}_x\text{Gd}_{1-x}\text{TDA}(\text{HCOO})]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}\}_n$, зарегистрированного на длине волны 699 нм при возбуждении длиной волны 254 нм

В спектрах люминесценции комплексов, содержащих Eu^{3+} и Tb^{3+} , закономерно проявляются полосы испускания обоих лантаноидов при фотовозбуждении УФ-излучением. При увеличении мольной доли европия в составе цвет люминесценции меняется от зелёного через жёлтый к оранжево-красному. Примечательно, что красный цвет люминесценция приобретает уже при 10% содержании европия в составе (рисунок 55), что свидетельствует от сенсбилизации люминесценции европия через возбуждённое состояние Tb^{3+} . Спектры возбуждения, в целом, аналогичны таковым для комплексов индивидуальных металлов. Как и для $\{[(\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x})_4(\text{TDA})_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]\cdot 9\text{H}_2\text{O}\}_n$, при регистрации спектров возбуждения на длинах волн,

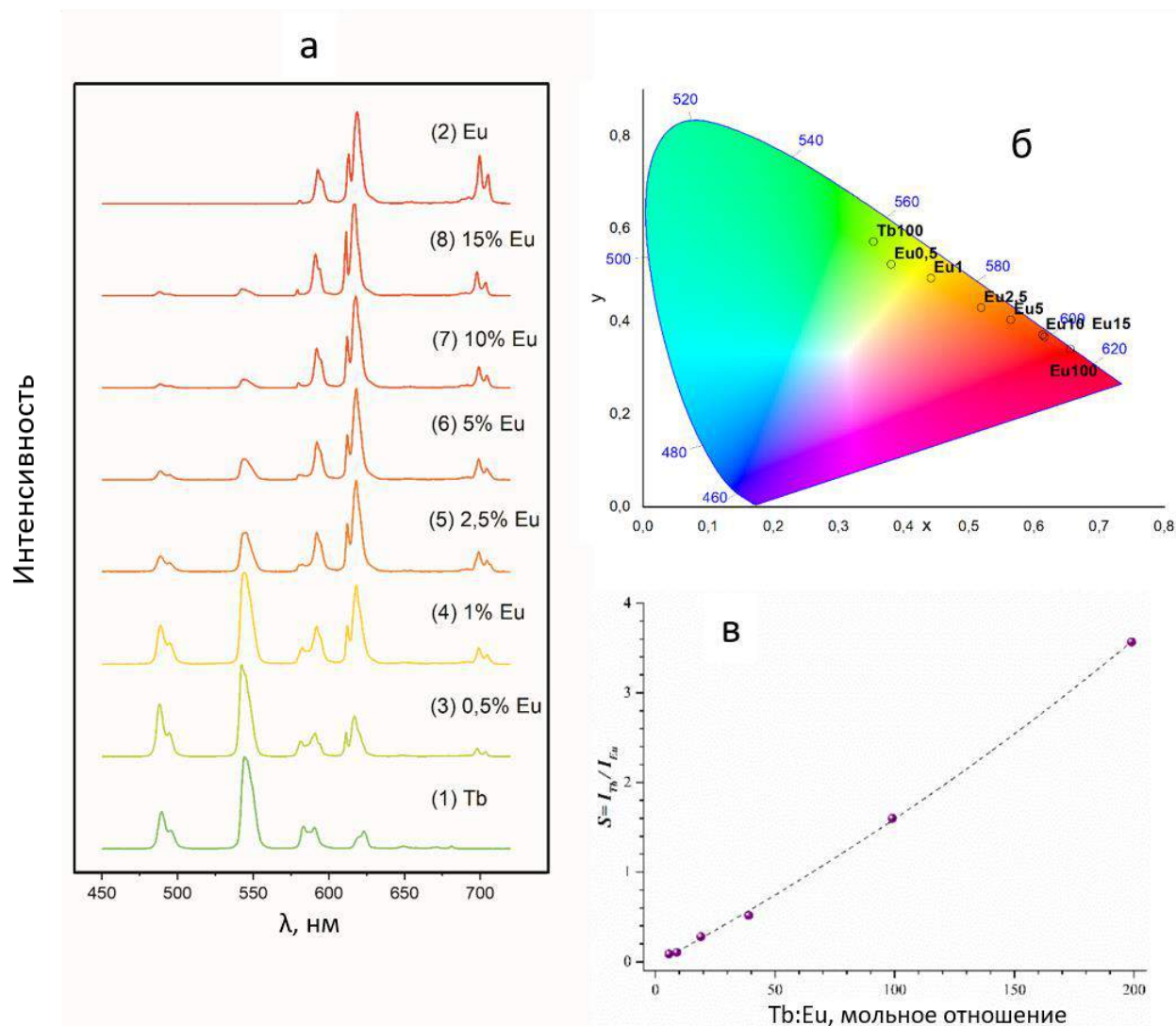


Рисунок 55. (а) Спектры люминесценции $\{(\text{NMe}_2\text{H}_2)[\text{Eu}_x\text{Gd}_{1-x}\text{TDA}(\text{HCOO})] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}\}_n$, зарегистрированных при длине волны возбуждения 254 нм. (б) Диаграмма цветных координат CIE 1931 для указанных комплексов. (в) зависимость соотношения интегральных интенсивностей полос тербия и европия от соотношения лантаноидов в комплексе.

соответствующих полосам Eu^{3+} , наблюдаются собственные полосы поглощения иона Tb^{3+} , что дополнительно подтверждает передачу возбуждения от тербия к европию.

Вид кривых затухания люминесценции окончательно указывает на наличие переноса энергии с возбуждённого состояния тербия и усиление за счёт этого люминесценции европия. На кривых затухания при регистрации на длинах волн 615 и 699 нм (переходы ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ и ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ иона Eu^{3+}) имеется рост интенсивности в первый момент времени, связанный с передачей энергии с Tb^{3+} , который затем сменяется естественным затуханием (см. приложение П10). Данная кривая не может быть целиком описана затухающей моноэкспоненциальной функцией.

Кривые затухания люминесценции соединений $\{(NMe_2H_2)[TbTDA(HCOO)] \cdot 0.5H_2O\}_n$ и $\{(NMe_2H_2)[EuTDA(HCOO)] \cdot 0.5H_2O\}_n$ подчиняются простому экспоненциальному закону:

$$I = I_0 e^{-\frac{t}{\tau_{obs}}} = I_0 e^{-t \times k_{Ln}}, \quad (13)$$

где k_{Ln} - константа скорости затухания ($k_{Ln} = \frac{1}{\tau_{obs}}$). Значения τ_{obs} составляют 0.64 ± 0.01 мс и 1.13 ± 0.01 мс для комплексов Eu и Tb соответственно. Корректное описание кинетики затухания люминесценции в смешаннометаллических системах требует применения более сложной модели [34,35] (см раздел 2.1, рисунок 7).

Кривые затухания люминесценции европия в соединениях $\{(NMe_2H_2)[Eu_xTb_{1-x}TDA(HCOO)] \cdot 0.5H_2O\}_n$ ($x=0.005, 0.01, 0.025, 0.05, 0.1, 0.15$) содержат начальный период роста, и только после достижения максимума начинается спад. Для их описания можно использовать следующую модель:

$$I^{Tb} = I_0^{Tb} e^{-t \times (k_{sum(Tb)})} \quad (14)$$

$$I^{Eu} = I_1^{Eu} e^{-t \times (k_{obs(Eu)})} - I_2^{Eu} e^{-t \times (k_{sum(Tb)})} \quad (15)$$

, где

$$k_{sum(Tb)} = k_{ET} + k_{obs(Tb)} \quad (16)$$

$$I_2^{Eu} = -I_0^{Tb} \frac{k_{ET}}{k_{sum(Tb)} - k_{obs(Eu)}} \quad (17)$$

$$I_1^{Eu} = I_0^{Eu} - I_2^{Eu} \quad (18)$$

где I_0^{Tb} , I_0^{Eu} , I_1^{Eu} и I_2^{Eu} – предэкспоненциальные множители, $k_{obs(Tb)}$ и $k_{obs(Eu)}$ – константы скорости затухания эмиссии Tb^{3+} и Eu^{3+} , а k_{ET} – константа скорости переноса энергии с Tb^{3+} на Eu^{3+} (сенсбилизации). Для анализа использованы кривые затухания Tb^{3+} и Eu^{3+} , записанные при длинах волны испускания 545 нм, что соответствует переходу $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ иона Tb^{3+} и 699 нм, что соответствует переходу $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ иона Eu^{3+} соответственно. Выбор последнего перехода связан с необходимостью получения данных о релаксации возбуждённого состояния иона Eu^{3+} избегая интерференции с переходами ионов Tb^{3+} . Из кривых затухания люминесценции Tb^{3+} в комплексах $\{(NMe_2H_2)[Eu_xTb_{1-x}TDA(HCOO)] \cdot 0.5H_2O\}_n$ ($x=0.005, 0.01, 0.025, 0.05, 0.1, 0.15$) может быть определена сумма $k_{sum(Tb)}$ а из кривых затухания люминесценции Eu^{3+} , содержащих рост при небольших значениях t , могут быть определены и $k_{sum(Tb)}$, и константа $k_{obs(Eu)}$ (рисунок 56).

Для соединений $\{(NMe_2H_2)[Eu_xTb_{1-x}TDA(HCOO)] \cdot 0.5H_2O\}_n$ наблюдаются только незначительные колебания значения $k_{obs(Eu)}$ в пределах $0.55-0.63$ мс⁻¹, что соответствует τ_{obs} Eu^{3+} 1.58-1.81 мс. Эти значения превосходят τ_{obs} для комплекса $\{(NMe_2H_2)[EuTDA(HCOO)] \cdot 0.5H_2O\}_n$, что можно объяснить концентрационным тушением при высоком содержании европия. Значения

константы k_{sum} , определённые независимо из кинетических данных Eu^{3+} и Tb^{3+} хорошо коррелируют между собой, что свидетельствует о корректности выбранной модели. Значительное увеличение $k_{\text{sum(Tb)}}$ при росте содержания европия связано с увеличением значения k_{ET} , так как вероятность переноса энергии на ион Eu^{3+} растёт с увеличением их количества.

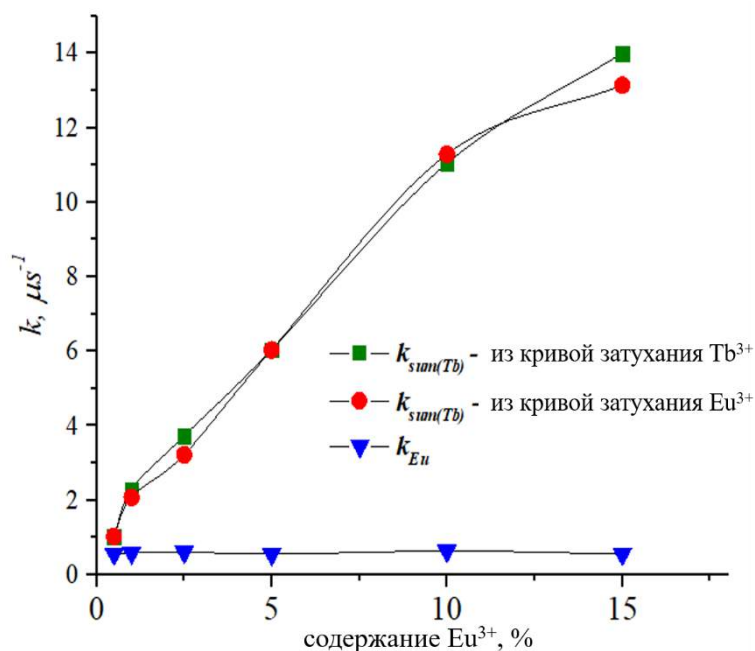


Рисунок 56. Зависимости k_{Eu} (синие треугольники) и $k_{\text{sum(Tb)}}$ (зелёный: значения, определенные из кривых затухания Tb^{3+} , красным: из кривых затухания европия – красными кругами) для соединений $\{(\text{NMe}_2\text{H}_2)[\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}\text{TDA}(\text{HCOO})]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ от содержания европия.

Сенсорные свойства

Анионный каркас исследуемых комплексов и наличие катиона диметиламмония в порах металлоорганического каркаса $\{(\text{NMe}_2\text{H}_2)[\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}\text{TDA}(\text{HCOO})]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ делают эти соединения потенциальными ратиометрическими люминесцентными сенсорными веществами на различные катионы. Предполагаемый механизм сенсорного отклика в таком случае может включать обмен катионами между порами каркаса и внешней средой по т.н. механизму «хозяин-гость».

Для определения сенсорных свойств использовался комплекс $\{(\text{NMe}_2\text{H}_2)[\text{Eu}_{0.1}\text{Tb}_{0.9}\text{TDA}(\text{HCOO})]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}\}_n$, обладающий оптимальным соотношением интегралов интенсивностей независимых друг от друга полос люминесценции $\text{Eu}^{3+} \ ^5\text{D}_0 \rightarrow \ ^7\text{F}_2$ и $\text{Tb}^{3+} \ ^5\text{D}_4 \rightarrow \ ^7\text{F}_5$. Использование полосы $\ ^5\text{D}_0 \rightarrow \ ^7\text{F}_2$ допустимо, несмотря на её перекрывание с полосой люминесценции тербия $\ ^5\text{D}_4 \rightarrow \ ^7\text{F}_3$, поскольку вклад последней в интегральную интенсивность оценивается как 2%.

Перед проведением тестирования на влияние катионов на люминесцентные свойства, было определено влияние дополнительных факторов, способных повлиять на люминесценцию

образца. Предварительно высушенный от внешнесферных молекул воды порошок $\{(NMe_2H_2)[Eu_{0.1}Tb_{0.9}TDA(HCOO)] \cdot 0.5H_2O\}_n$ суспендировали в H_2O , D_2O , а также в растворах натриевых солей различных неорганических анионов. Регистрация спектров люминесценции под действием УФ-излучения показала слабые различия между спектрами во всех случаях: соотношение интегральных интенсивностей полос люминесценции $Eu^{3+} \ ^5D_0 \rightarrow \ ^7F_2$ и $Tb^{3+} \ ^5D_4 \rightarrow \ ^7F_5$ оставалось вблизи одного значения.

В силу стабильности люминесценции в растворах разных анионов, для дальнейших исследований использовались нитраты различных катионов в концентрации 0.1М. Как результат, тестируемые катионы можно разделить на три группы. Первая группа катионов не оказывает существенного влияния на соотношение полос люминесценции тербия и европия: к таким катионам относятся щелочные и щелочноземельные металлы, а также Mg^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} . Вторая группа катионов включает в себя Cu^{2+} , Ag^+ и Fe^{3+} : данные катионы вызывают полное тушение люминесценции вещества $\{(NMe_2H_2)[Eu_{0.1}Tb_{0.9}TDA(HCOO)] \cdot 0.5H_2O\}_n$ в течение часа. Перечисленные катионы известны в качестве эффективных тушителей люминесценции тербия и европия, и механизм этого тушения чаще всего связывают с высоким окислительным потенциалом, что влияет на передачу энергии с триплетного уровня лиганда. Наиболее существенное изменение сенсорного сигнала I_{Tb}/I_{Eu} достигается в присутствии ионов Zn^{2+} . Таким образом, соединение $\{(NMe_2H_2)[Eu_{0.1}Tb_{0.9}TDA(HCOO)] \cdot 0.5H_2O\}_n$ является селективным сенсорным материалом на присутствие катиона цинка в растворе среди протестированных катионов (рисунок 57), включая двухзарядные Mg^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} .

Для исключения влияния pH среды и предотвращения гидролиза иона Zn^{2+} , градуировочная зависимость определялась в среде ацетатного буфера с pH = 5.2. Ацетат-анион не оказывает существенного влияния на люминесценцию соединения $\{(NMe_2H_2)[Eu_{0.1}Tb_{0.9}TDA(HCOO)] \cdot 0.5H_2O\}_n$. Соотношение сенсорного вещества к аналиту варьировали в широком пределе от 1:50 до 20:1. Область линейности для суспензии 15 мг вещества в растворах Zn^{2+} лежит в диапазоне концентраций 0.65 – 10 мМ, а сенсорный отклик возрастает с 0.2 до 9 (рисунок 57). Для концентраций выше и ниже линейного диапазона значение сенсорного отклика постоянно.

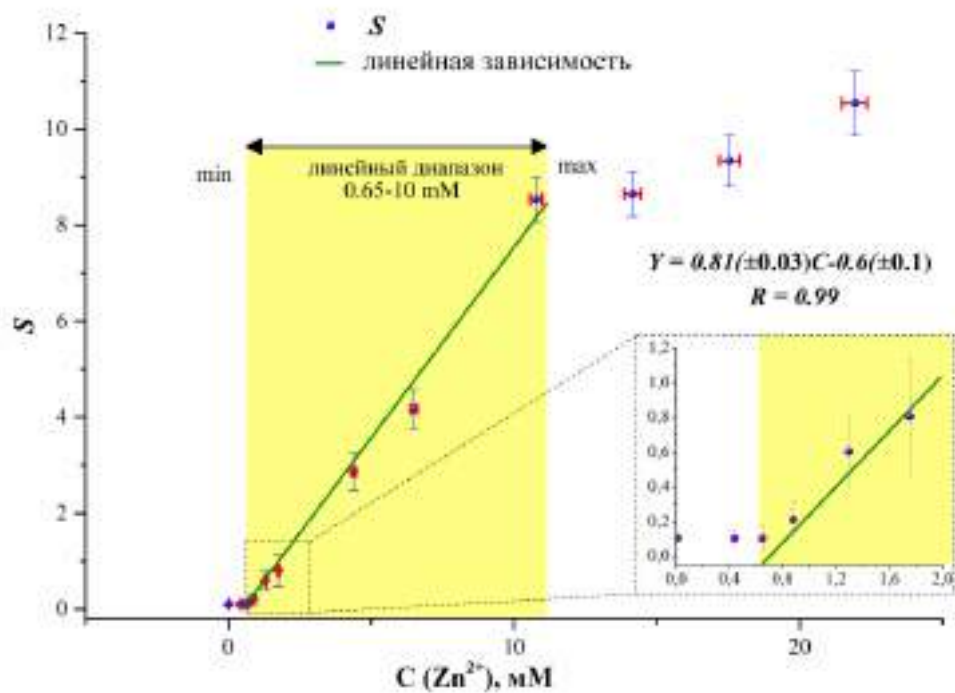
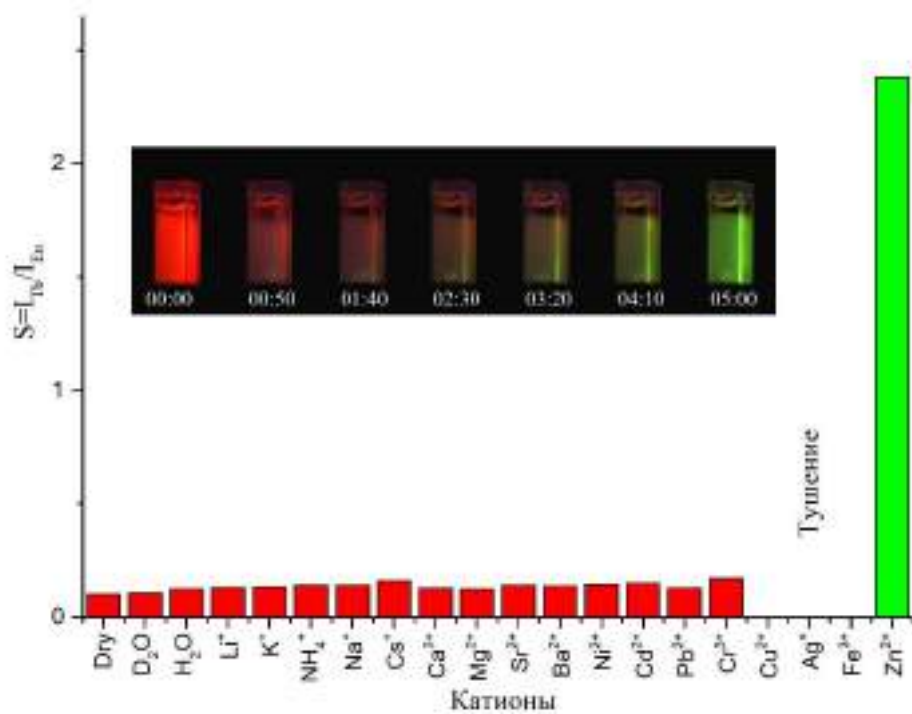


Рисунок 57. Сенсорные сигналы состава $\{(NMe_2H_2)[Eu_{0.1}Tb_{0.9}TDA(HCOO)] \cdot 0.5H_2O\}_n$ (сверху) и линейная градуировочная зависимость сенсорного отклика от концентрации Zn^{2+} в водном растворе (снизу).

Для определения факторов, влияющих на возникновение сенсорного отклика, была исследована стабильность образца $\{(\text{NMe}_2\text{H}_2)[\text{Eu}_{0.1}\text{Tb}_{0.9}\text{TDA}(\text{HCOO})]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ после выделения из суспензии с водными растворами солей. По данным РФА, значительных изменений в структуре комплекса не происходит (рисунок 58), и рентгенограммы остаются аналогичными исходному комплексу, не подвергнутому обработке. В ИК-спектрах, однако, наблюдаются значительные изменения в области $4000\text{-}2500\text{ см}^{-1}$. В исходном комплексе в этой области присутствуют полосы, соответствующие колебаниям связей N–H и C–H катиона диметиламмония, которые после суспендирования трансформируются в широкую полосу, характерную для колебания связи O–H в молекуле воды (рисунок 58). Также происходит уширение полосы 1576 см^{-1} , связанной с карбоксильной группой, что свидетельствует о её вовлечении в координацию с катионом цинка. Перечисленные факты позволяют предполагать вхождение гидратированного катиона цинка $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{NO}_3)^+$ в поры координационного полимера. Окончательная картина процесса установлена методом ICP-MS, по результатам которого мольное соотношение $\text{Zn}^{2+}:\text{Ln}^{3+}$ оказывается 1:1 после разрушения образца в кипящей царской водке. Таким образом, состав гетерометаллического комплекса, образующегося после суспендирования сенсорного материала в растворе нитрата цинка, можно описать как $\{[\text{Zn}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_5][\text{Eu}_{0.1}\text{Tb}_{0.9}(\text{TDA})(\text{HCOO})]\}_n$.

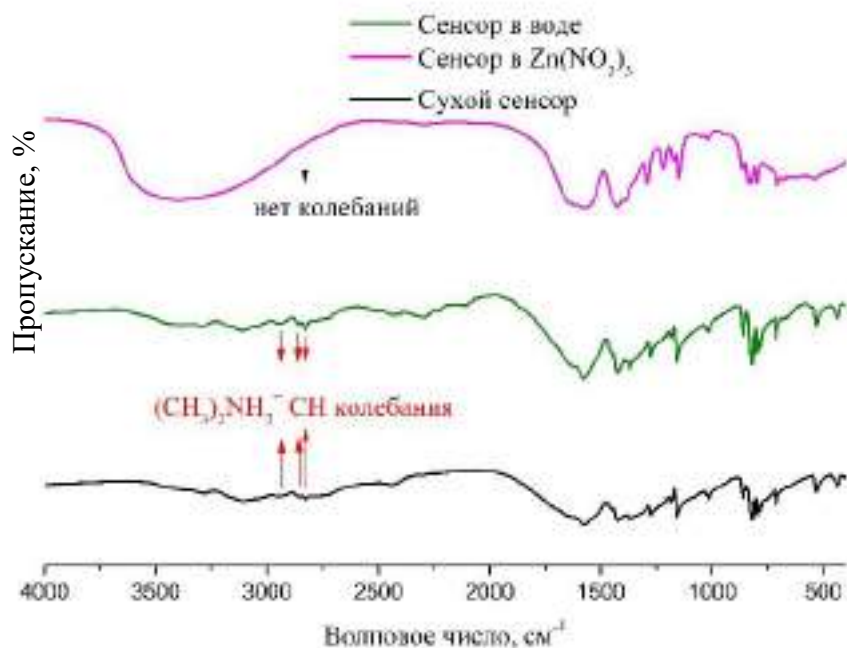
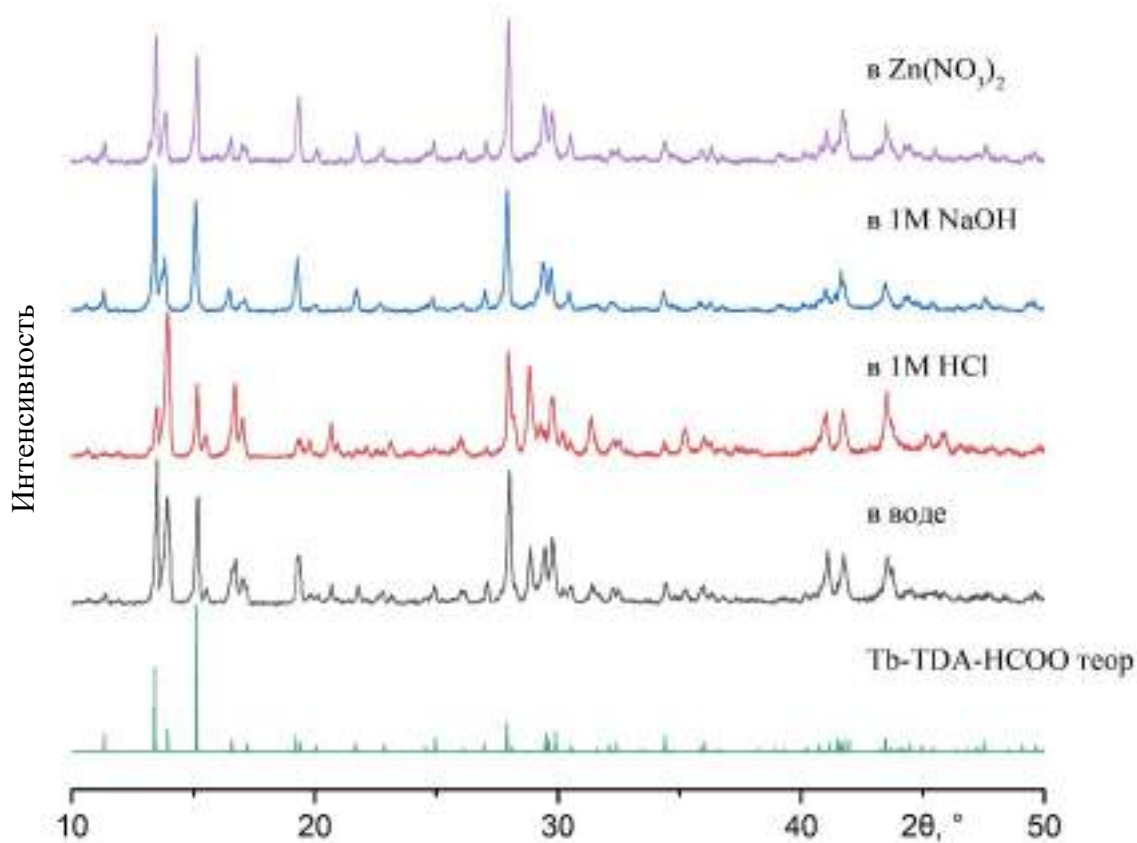


Рисунок 58. Рентгенограммы $\{(NMe_2H_2)[Eu_{0.1}Tb_{0.9}TDA(HCOO)] \cdot 0.5H_2O\}_n$ после выделения из суспензий растворов (сверху), и ИК-спектры комплекса после дегидратации, суспендирования в воде и растворе нитрата цинка (снизу).

Причина изменения люминесцентных свойств тербий-европиевого комплекса кроется во влиянии $[\text{Zn}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ на энергию триплетного уровня лиганда. Спектр фосфоресценции при температуре 77К порошка комплекса $\{(\text{NMe}_2\text{H}_2)[\text{GdTDA}(\text{HCOO})]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ после суспендирования в растворе нитрата цинка концентрацией 0.5М показывает появление компоненты $24\ 100\ \text{см}^{-1}$, а также смещение компоненты $20\ 900\ \text{см}^{-1}$ на $22\ 200\ \text{см}^{-1}$ (рисунок 59). Столь сильный рост приводит к тому, что разница энергий между триплетным уровнем системы и возбуждённым уровнем $^5\text{D}_0$ катиона европия становится слишком велика для эффективной сенсбилизации люминесценции по антенному механизму и приводит к падению интенсивности люминесценции Eu^{3+} на фоне Tb^{3+} .

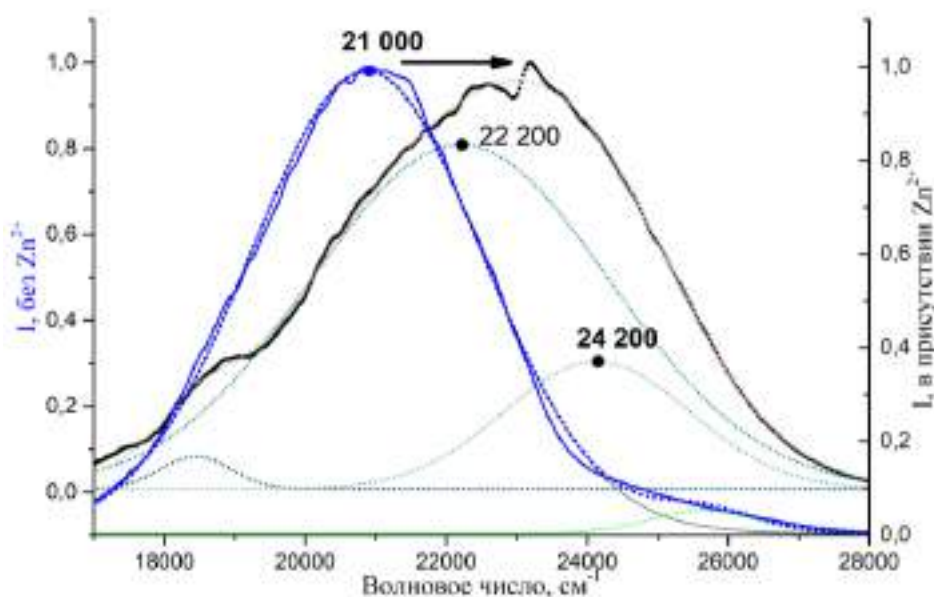


Рисунок 59. Спектры фосфоресценции комплекса $\{[\text{Zn}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_5][\text{Gd}(\text{TDA})(\text{HCOO})]\}_n$ (чёрная линия) и $\{(\text{NMe}_2\text{H}_2)[\text{GdTDA}(\text{HCOO})]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (синяя линия) при температуре 77К и длине волны возбуждения 254 нм. Пунктиром – аппроксимация гауссовыми кривыми.

Ещё один фактор, влияющий на люминесцентные свойства $\{(\text{NMe}_2\text{H}_2)[\text{Eu}_{0.1}\text{Tb}_{0.9}\text{TDA}(\text{HCOO})]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ при суспендировании в растворе цинка, выявлен при изучении времён жизни возбуждённых состояний и констант переноса энергии при различных концентрациях раствора Zn^{2+} . В общем случае, кривые затухания люминесценции описываются экспоненциальным законом:

$$I = I_0 e^{-(t/\tau_{obs})} = I_0 e^{-t \times k_{Ln}}, \quad (19)$$

и время жизни возбуждённого состояния обратно пропорционально константам переноса процесса. Для Tb^{3+} существует три процесса релаксации в биметаллической системе Tb-Eu: первый – собственная релаксация k_{Tb} , второй – перенос энергии возбуждения на возбуждённое состояние Eu^{3+} , характеризующееся константой k_{ET} , третий – безызлучательная релаксация k_{NR} .

Все эти процессы составляют наблюдаемую константу релаксации $k^{OBS} = k_{Tb} + k_{ET} + k_{NR}$, которая и определяется из кинетических кривых затухания.

В случае с комплексами состава $\{(NMe_2H_2)[Eu_xTb_{1-x}TDA(HCOO)] \cdot 0.5H_2O\}_n$ кривая затухания люминесценции Tb^{3+} описывается моноэкспоненциальной затухающей функцией хуже, чем биэкспоненциальной, в результате чего удается рассчитать две константы k^{OBS}_1 и k^{OBS}_2 . Физический смысл такого разделения констант является дискуссионным. В литературе известны случаи, когда соединения, содержащие только один кристаллографически независимый тип атомов Ln^{3+} демонстрируют биэкспоненциальное затухание [145–147]. Возможное объяснение в настоящем случае может быть таким: для различных катионов Tb^{3+} число соседних атомов Eu^{3+} может различаться, что делает катионы Tb^{3+} неравнозначными. Известно, что разбавление излучающего лантаноида нелюминесцирующим ионом может приводить к появлению биэкспоненциального затухания [65]. Так или иначе, для составов $\{(NMe_2H_2)[Tb_xGd_{1-x}TDA(HCOO)] \cdot 0.5H_2O\}_n$ при отсутствии переноса возбуждения на европий, биэкспоненциальное описание затухания люминесценции также остаётся более точным, чем моноэкспоненциальное, и описывается как $k^{OBS} = k_{Tb} + k_{NR}$.

Используя схожесть поведения кинетических кривых затухания люминесценции, удастся определить константу переноса возбуждения с тербия на европий как разницу между константами процессов затухания в комплексах $\{(NMe_2H_2)[Gd_{0.1}Tb_{0.9}TDA(HCOO)] \cdot 0.5H_2O\}_n$ и $\{(NMe_2H_2)[Eu_{0.1}Tb_{0.9}TDA(HCOO)] \cdot 0.5H_2O\}_n$. На рисунке 60 показано, что с ростом концентрации раствора нитрата цинка константа переноса энергии уменьшается.

Координированные к Zn^{2+} молекул воды также могут влиять на люминесцентные свойства лантаноидов в силу возможного колебательного тушения люминесценции O–H связями. Для определения этого влияния исследована разница между спектрами люминесценции для раствора нитрата цинка в H_2O и D_2O одинаковой концентрации. Замена растворителя на дейтерированный вносит незначительный вклад в вид спектра люминесценции и соотношение интегральных интенсивностей полос (рисунок 60), и влияние молекул воды на сенсорный отклик оказывается незначительным.

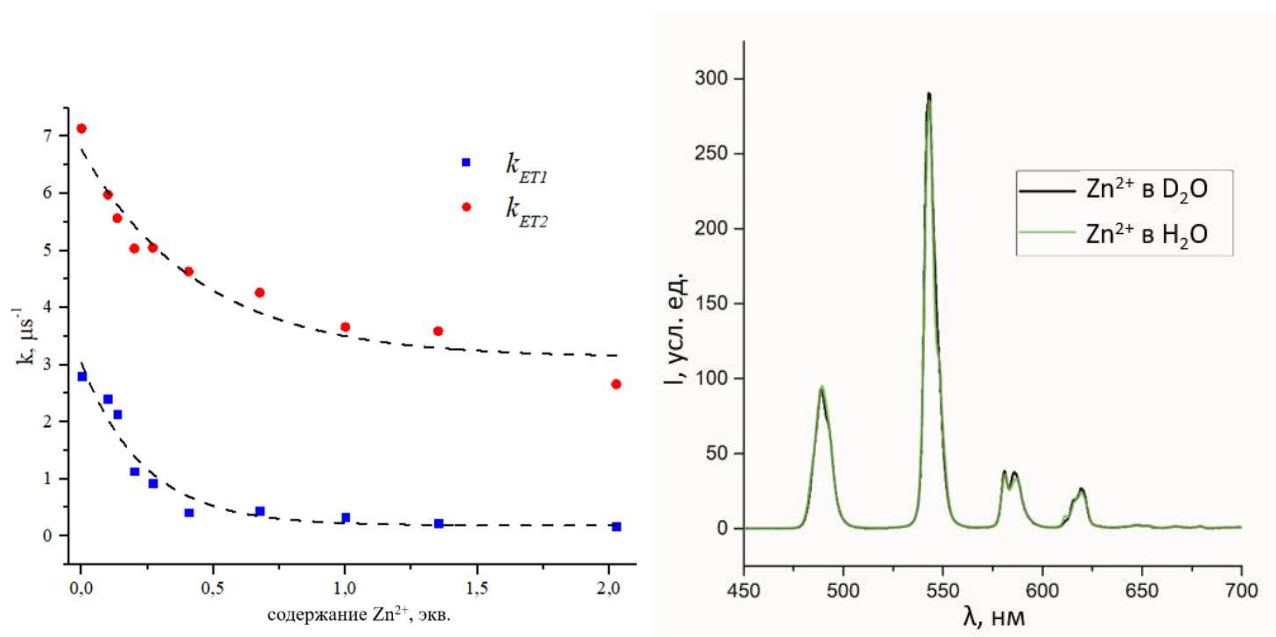


Рисунок 60. (слева) зависимость рассчитанных k_{ET} от концентрации Zn^{2+} в водном растворе; (справа) спектры люминесценции $\{(NMe_2H_2)[Eu_{0.1}Tb_{0.9}TDA(HCOO)] \cdot 0.5H_2O\}_n$ для растворов нитрата цинка в D_2O и H_2O .

Таким образом, сенсорный отклик на Zn^{2+} возникает в следствие двух факторов: ослабления передачи возбуждения от иона тербия к иону европия, а также (более существенно) в силу существенного влияния $[Zn(NO_3)(H_2O)_5]^+$ на энергию триплетного уровня в системе.

4.4. Комплексные соединения с 1-карбоксиметил-[1*H*]-пиразол-3,5-дикарбоновой кислотой*

Для катионов лантаноидов образование комплексов с [1*H*]-пиразол-3,5-дикарбоновой кислотой (H_3Pz) протекает преимущественно с координацией к лантаноиду атомов кислорода карбоксильных групп к Ln^{3+} [55] (см. таблицу 2). При образовании *d-f* гетерометаллических комплексов атомы азота координируют катионы *d*-металла [144,148]. Введение карбоксиметильной группы в N-положение может обеспечить более эффективную координацию всей молекулы органической кислоты к ионам лантаноидов в силу высоких энергий связи Ln-O в сравнении со связью Ln-N.

1-карбоксиметил-[1*H*]-пиразол-3,5-дикарбоновая кислота (H_3PzAc), ранее не описанная в литературе, содержит ароматическое ядро пиразола, что влияет на поглощение внешнего излучения, а также обладает геометрией, благоприятствующей образованию координационных полимеров. Анион $PzAc^{3-}$ не содержит в себе связей O–H и N–H, вызывающих колебательную релаксацию люминесценции ионов лантаноидов.

Обсуждение синтеза

Гидротермальные условия способствуют кристаллизации координационных полимеров, которые в мягких условиях обычно образуют аморфные соединения [149]. Получение лантаноидсодержащих координационных полимеров с азолкарбоновыми кислотами обычно проводится в диапазоне температур 150-180 °С, поэтому для синтеза новых соединений выбрана температура 165 °С из указанного диапазона (схема б). Продуктом реакции оказались нерастворимые в воде кристаллические порошки. Выбранные условия синтеза позволяют получать кристаллические комплексы для всего ряда лантаноидов (кроме прометия).

Первоначальные попытки варьировать условия синтеза (температуру, концентрацию) с целью получить пригодные для РСА монокристаллы были безуспешными, и было решено изучить возможность образования гетерометаллических комплексов, содержащих катионы Zn^{2+} и Ln^{3+} . Образование гетерометаллических комплексов не наблюдалось, а продуктами реакции стали кристаллы гидратных комплексов лантаноидов с лигандом. Монокристаллы, пригодные для РСА, удалось получить для комплексов Eu^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} и Yb^{3+} при добавлении в реакционную смесь от 0.5 до 1 эквивалента нитрата цинка. Влияние $Zn(NO_3)_2$ на рост кристаллов в системе Ln^{3+} - H_3PzAc до конца не ясно, однако катионы Zn^{2+} не входят в получающийся комплекс. В литературе есть примеры, когда не входящий в состав конечного продукта катион

* При подготовке данного раздела диссертации использованы статьи автора: Lunev A.M., Sidoruk A.V., Gontcharenko V.E., Kiskin M.A., Taydakov I.V., Belousov Yu.A., Drozdov A.A. Novel pyrazole-based carboxylate ligand as a building block for assembling lanthanides in luminescent 2D and 3D MOFs // *Inorganica Chimica Acta*. 2022. V. 537. p. 120956

Mn^{2+} способствовал формированию кристаллических осадков [81], что авторы объясняют возможным образованием промежуточных гетерометаллических комплексов, отличающихся лучшей растворимостью. Порошки, получающиеся в отсутствие нитрата цинка в реакционной смеси, обладают аналогичными рентгеновскими дифрактограммами, что и теоретические дифрактограммы из данных PCA (рисунок 61).

Рентгенофазовый анализ соединений с H_3PzAc демонстрирует образование двух групп комплексов, которые соответствуют установленным кристаллическим структурам. Комплексы первой группы изоструктурны комплексам Eu^{3+} и Sm^{3+} , чей состав описывается формулой $\{[Ln(PzAc)(H_2O)_2]\}_n$, а второй – комплексам Dy^{3+} и Yb^{3+} , состав которых по данным PCA описывается формулой $\{[Ln(PzAc)(H_2O)]\}_n$ (рисунок 61). Параметры элементарных ячеек соединений, установленные полнопрофильным анализом, приведены в приложении П11. Параметры уточнения структур приведены в приложении П1.

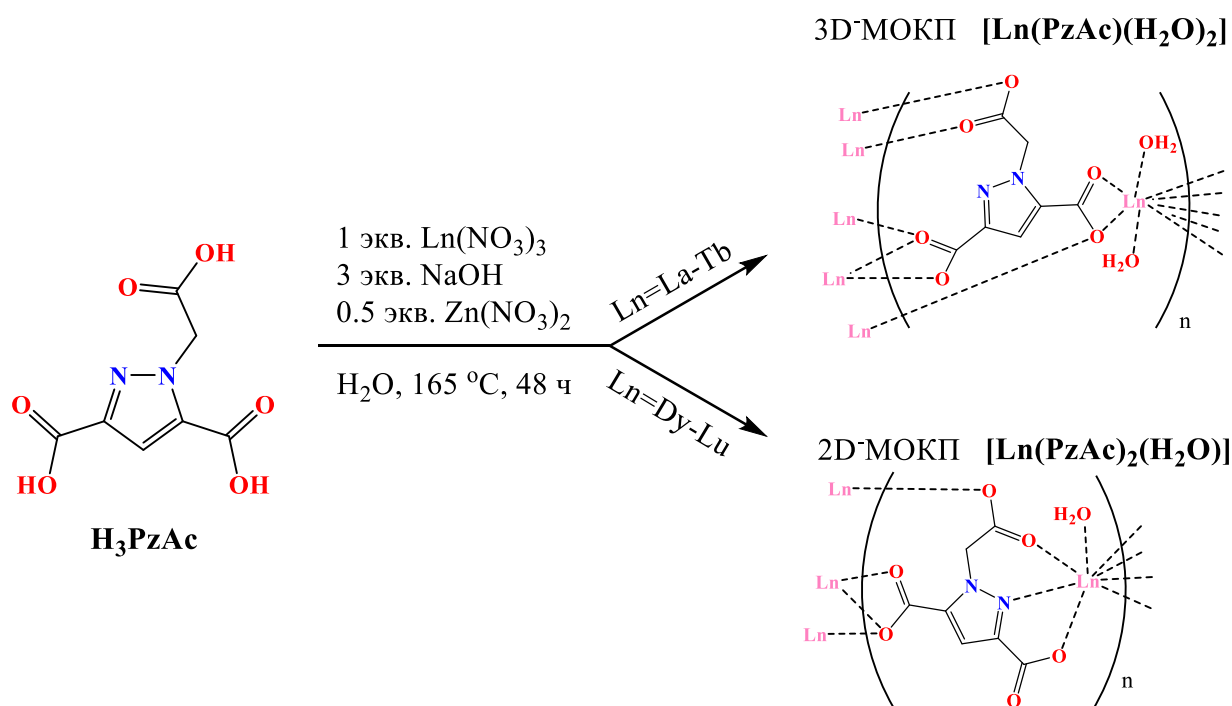


Схема 6. Синтез комплексов лантаноидов с лигандом H_3PzAc , полученных в настоящей работе.

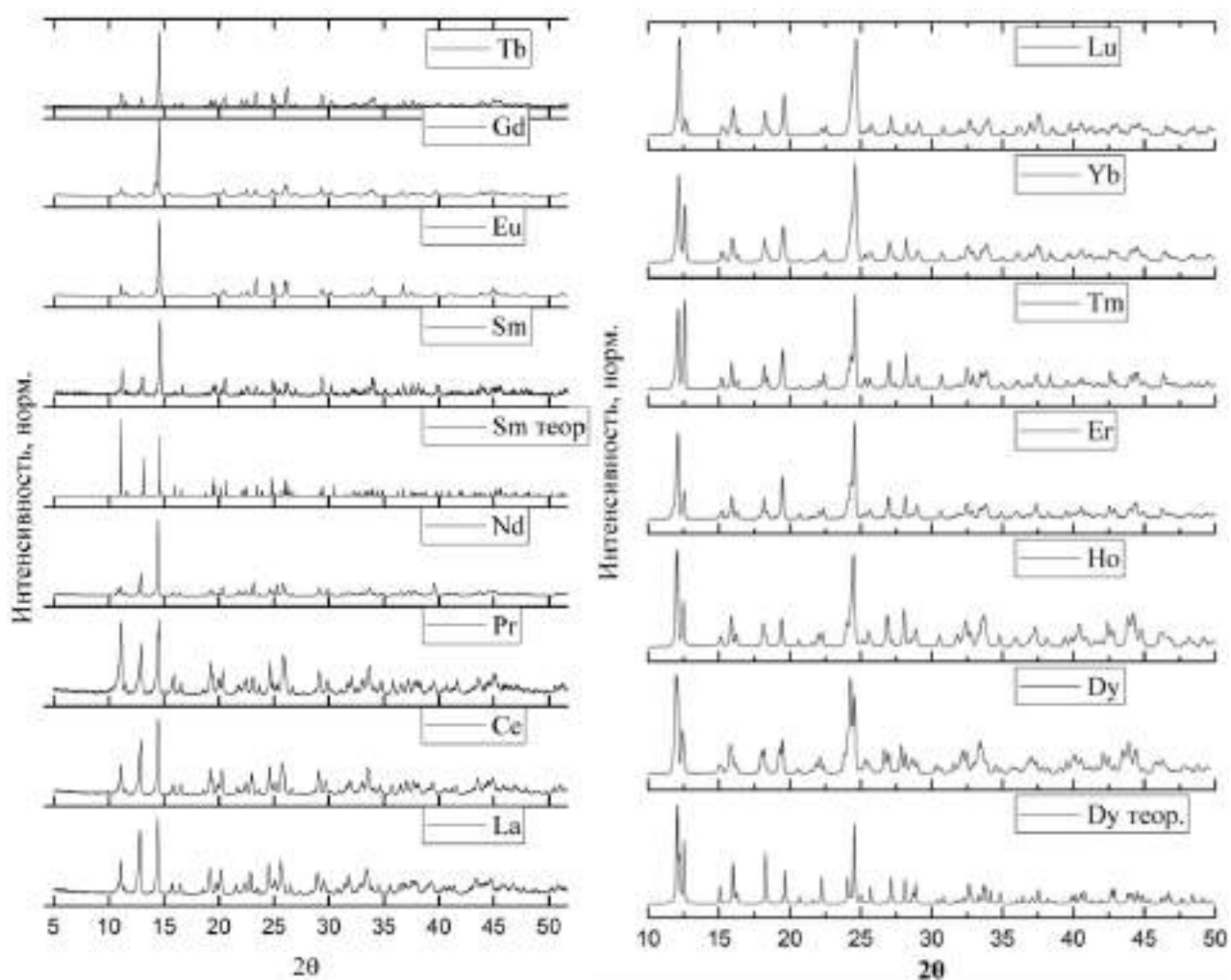


Рисунок 61. Рентгенограммы порошков $\{[\text{Ln}(\text{PzAc})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$ ($\text{Ln} = \text{La-Tb}$) и $\{[\text{Ln}(\text{PzAc})(\text{H}_2\text{O})]\}_n$ ($\text{Ln} = \text{Dy-Lu}$) и сравнение их с теоретическими рентгенограммами по данным PCA.

Изоструктурные комплексы $\{[\text{Ln}(\text{PzAc})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$ ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$) кристаллизуются в триклинной сингонии. Лиганд в структуре находится в полностью депротонированном виде, и координирует тремя карбоксильными группами шесть разных ионов Ln^{3+} , причём один из атомов кислорода карбоксильной группы в положении 3 пиразольного кольца координирует одновременно два иона лантаноида (рисунок 62). Интересно, что в отличие от некоторых производных [64–66] H_3Pz , в данных соединениях атомы азота не принимают участия в координации.

В координационное окружение металла входит семь атомов кислорода карбоксильных групп, два из которых являются хелатирующими, а три связаны с другими ионами лантаноида, т.е. выполняют функцию мостиков. Два координированных атома кислорода относятся к внутрисферным молекулам воды, которые образуют водородные связи с атомом азота пиразольного кольца. Всего ион металла оказывается координирован пятью молекулами лиганда. Координационное окружение металла наиболее близко описывается как «маффин». Соединения

представляют собой трёхмерные координационные полимеры с достаточно плотной упаковкой, поэтому структура не содержит каналов и пор достаточного для включения различных молекул размера.

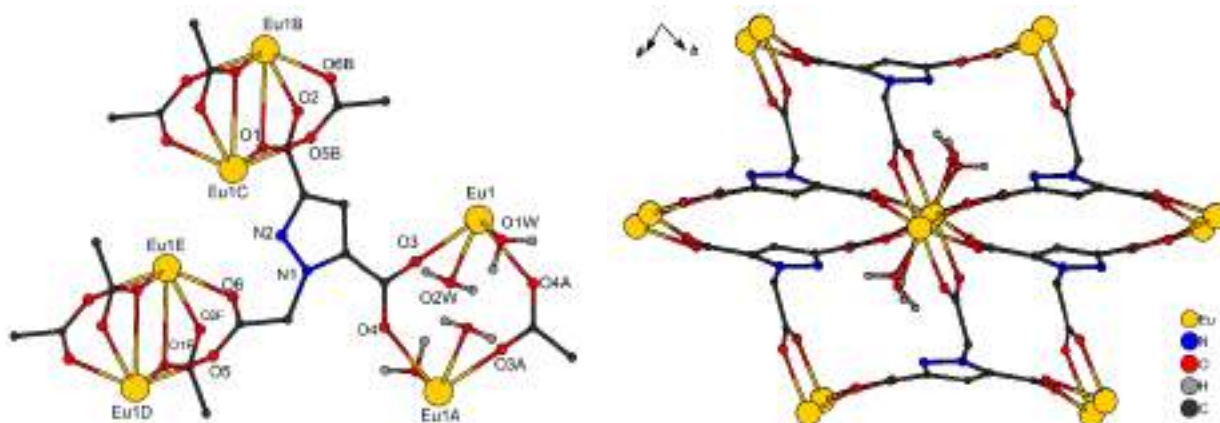


Рисунок 62. Кристаллическая структура комплекса $\{[Eu(PzAc)(H_2O)_2]\}$.

Термический анализ для комплекса Eu^{3+} подтверждает данные о составе, полученные из монокристалльного эксперимента (рисунок 63). В диапазоне температур 180-220 °С происходит изменение массы на 8.1% (теор 9.0%), связанное с потерей молекул воды (по данным масс-спектрометрии отходящих газов) в одну стадию. Дальнейшее разложение комплекса происходит при температуре выше 350 °С с потерей массы 51% (теор. 55% для образования Eu_2O_3 , теор. 51.1% для образования $Eu_2(CO_3)_3$). Большая разница между температурами двух процессов делает возможным процесс дегидратации комплекса без разрушения его структуры, что важно для потенциальных сенсоров на молекулы H_2O в апротонных растворителях.

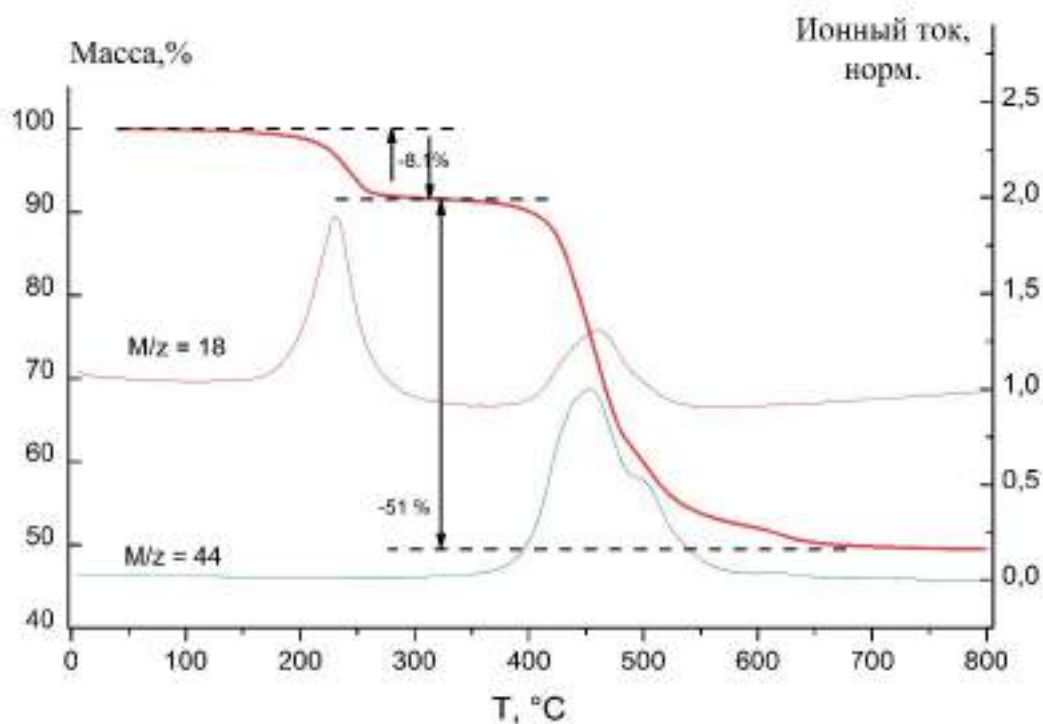


Рисунок 63. Термический анализ комплекса $\{[Eu(PzAc)(H_2O)_2]\}$.

Для соединений Dy^{3+} и Yb^{3+} данные PCA также показывают их изоструктурность. Комплексы $\{[Ln(PzAc)(H_2O)]\}_n$ кристаллизуются в моноклинной сингонии. Каждый анион лиганда в структуре координирует четыре иона лантаноидов, при этом в образование связей вовлечены только пять из шести атомов кислорода карбоксильных групп, а один остаётся свободным в виде депротонированного остатка. Кроме того, в отличие от производных лёгких лантаноидов, к иону металла координирован атом азота N2 пиразольного кольца (рисунок 64).

Координационное число металла оказывается равным 8. Одну из позиций занимает внутрисферная молекула воды. Одна молекула лиганда координирует тремя донорными атомами: одним кислородом карбоксильной группы в 3 положении пиразольного кольца, атомом азота пиразольного кольца, а также атомом кислорода карбоксильной группы ацетатного фрагмента. Карбоксильная группа 5-го положения пиразольного кольца хелатирует катион лантаноида. Также в координационную сферу Ln^{3+} входит один атом кислорода от карбоксиметильного фрагмента соседнего аниона $PzAc^{3-}$. Таким образом, лантаноид связан с тремя анионами лиганда. Координационное окружение металла наиболее точно описывается как «плосконосый двуклиноид». Структура представляет собой слоистый двумерный полимер, в котором каждый из слоёв связан водородными связями между молекулами воды и карбоксильными группами соседнего слоя.

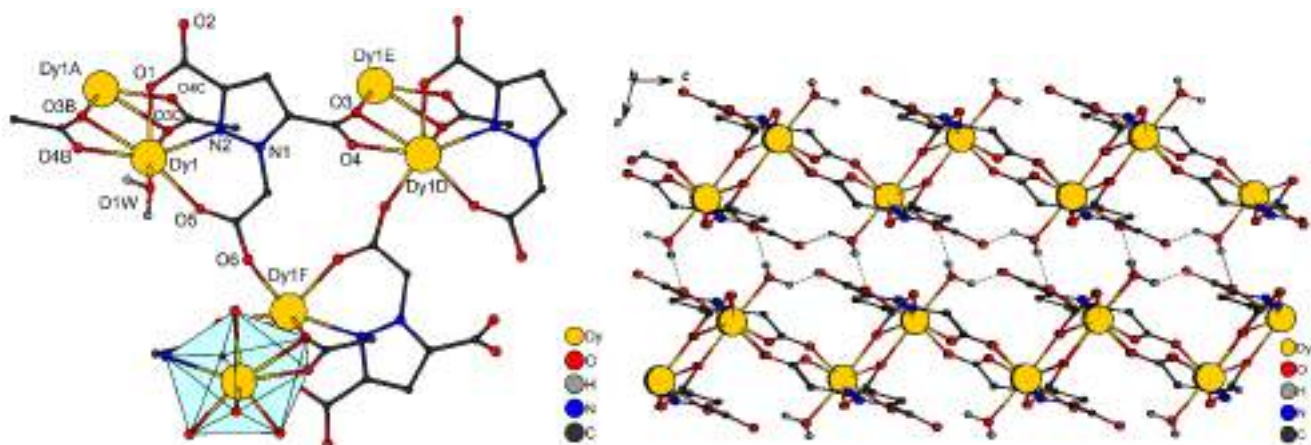


Рисунок 64. Связь лиганда с окружением в комплексе $\{[\text{Dy}(\text{PzAc})(\text{H}_2\text{O})]\}_n$, а также фрагмент слоистой структуры.

Термический анализ также подтверждает строение, определённое методом РСА (рисунок 65). Данные масс-спектрометрического анализа отходящих газов показывают, что отщепление воды начинается при температуре около $320\text{ }^\circ\text{C}$ и продолжается вплоть до разложения комплекса при температуре $400\text{ }^\circ\text{C}$ с выделением CO_2 . Разделить стадию обезвоживания и разложения комплекса не удаётся, и получение комплекса без координированной лантаноидом воды оказывается затруднённым.

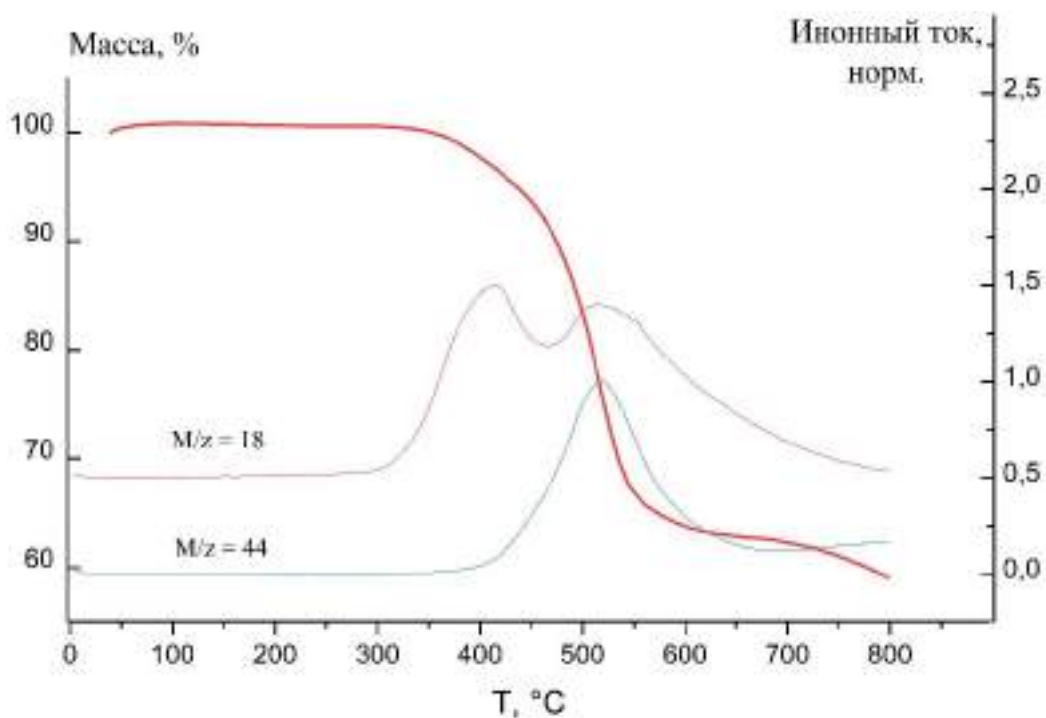


Рисунок 65. Термогравиметический анализ комплекса $\{[\text{Dy}(\text{PzAc})(\text{H}_2\text{O})]\}_n$.

Люминесцентные свойства

Среди синтезированных комплексов с H_3PzAc фотолюминесценцию удалось зарегистрировать для соединений Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} в видимой области спектра, а также Gd^{3+} при температуре 77К (за счёт фосфоресценции лиганда).

В спектре фосфоресценции $\{[\text{Gd}(\text{PzAc})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$ проявляется широкая полоса испускания, связанная с релаксацией возбуждённого состояния триплетного уровня лиганда (рисунок 66). Спектр описывается суммой двух гауссовых кривых с максимумами в $22\,100\text{ см}^{-1}$ и $24\,600\text{ см}^{-1}$. Вторая кривая составляет 10% интенсивности первой, но обладая большей энергией, по-видимому, отвечает 0-0 переходу. Это значение, приписываемое энергии триплетного уровня лиганда, является достаточным для сенсбилизации люминесценции тербия, европия и других ионов лантаноидов (кроме прометия). В сравнении с литературными данными для лиганда H_3Pz ($23\,900\text{ см}^{-1}$) [61] энергия триплетного уровня при введении $-\text{CH}_2\text{COOH}$ заместителя меняется незначительно.

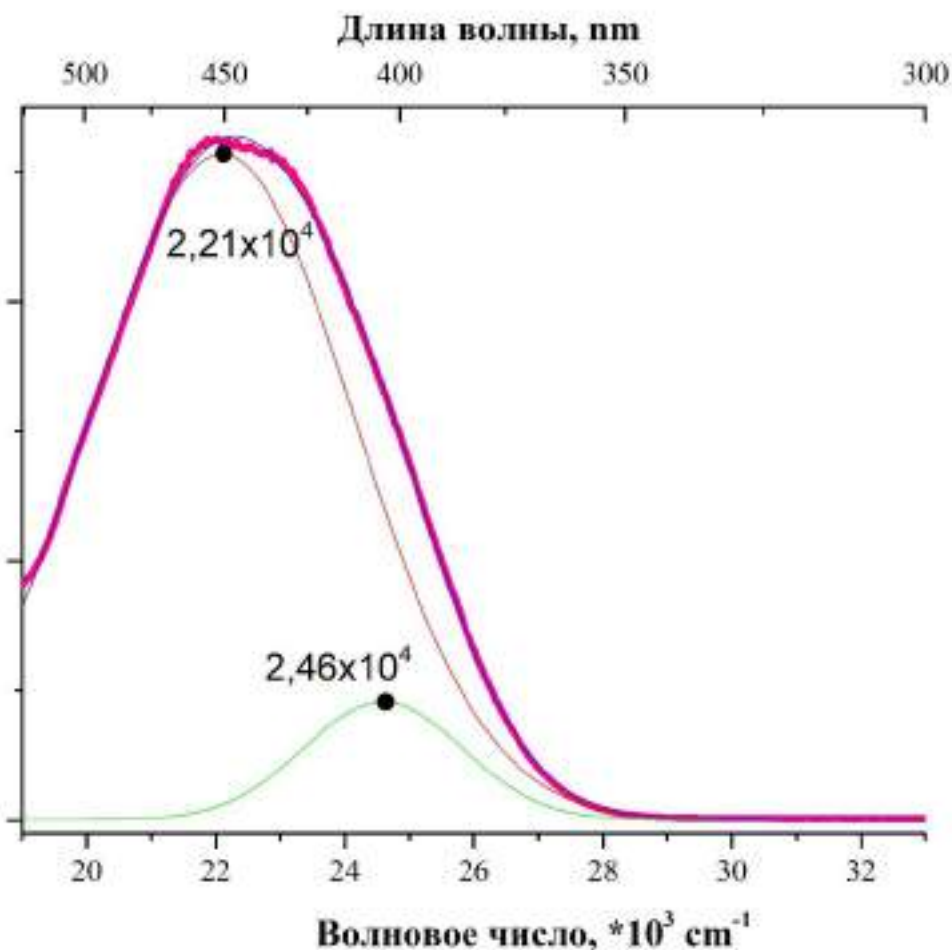


Рисунок 66. Спектр фосфоресценции комплекса $\{[\text{Gd}(\text{PzAc})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$, зарегистрированный при температуре 77К и длине волны возбуждения 254 нм.

В спектре люминесценции европия при комнатной температуре проявляются полосы испускания переходов $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ ($j = 0-4$, рисунок 67). Переход $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ не расщеплён, что подтверждает кристаллографические данные о наличии только одного симметрически независимого иона европия. Отношение интенсивности перехода $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ к $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ составляет 3.9, что подтверждает низкую симметрию координационного окружения Eu^{3+} . Спектр возбуждения содержит собственные полосы поглощения иона европия, а также широкую полосу возбуждения, связанную с $\pi \rightarrow \pi^*$ переходами лиганда до 290 нм.

Комплекс тербия также интенсивно люминесцирует при возбуждении УФ-излучением при комнатной температуре (рисунок 68). В спектре люминесценции $\{\text{Tb}(\text{PzAc})(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ наблюдаются полосы переходов $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$ ($j = 6-0$). Примечательно, что полосы с $j = 2-0$, обычно не проявляющиеся в спектрах люминесценции комплексов и наблюдающиеся, в основном, в спектрах кристаллофосфоров, обладают заметной интенсивностью. По-видимому, жёсткость образующейся полимерной структуры снижает колебательную релаксацию люминесценции, и позволяет проявляться этим полосам испускания. Спектр возбуждения содержит как собственные малоинтенсивные полосы иона тербия, так и широкую полосу возбуждения, наблюдаемую у комплекса $\{\text{Eu}(\text{PzAc})(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$, связанную с $\pi \rightarrow \pi^*$ переходами лиганда от 250 до 290 нм.

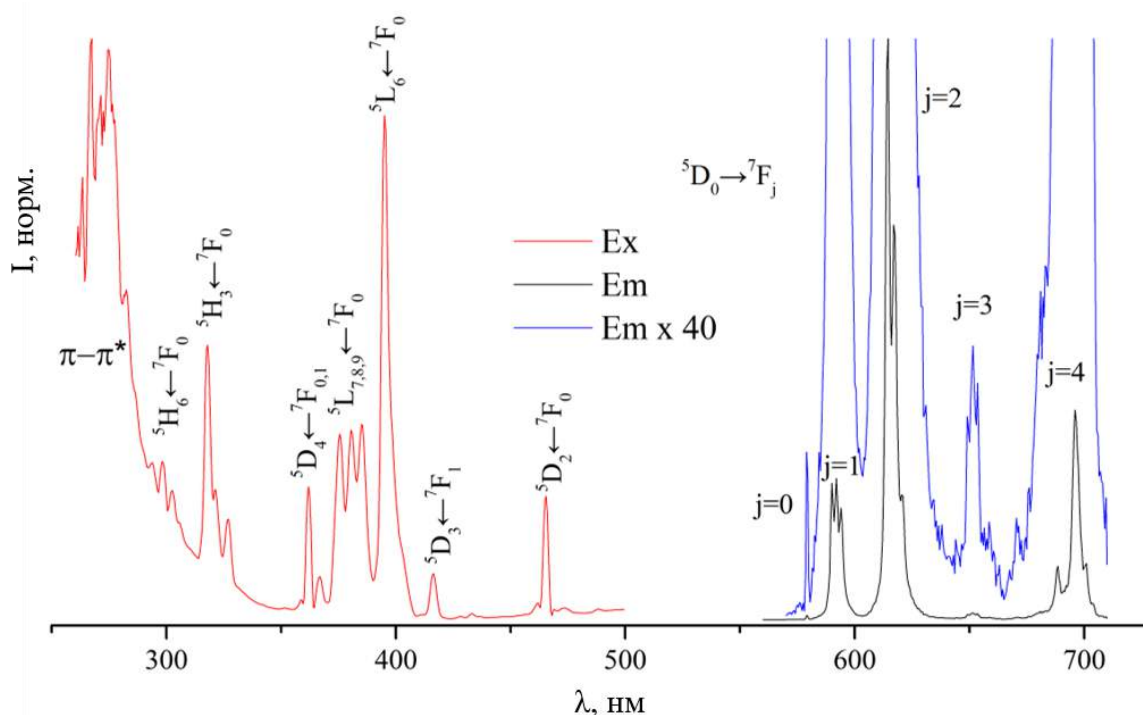


Рисунок 67. Спектры возбуждения ($\lambda_{\text{em}} = 615$ нм) и испускания ($\lambda_{\text{ex}} = 280$ нм) комплекса $\{\text{Eu}(\text{PzAc})(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$.

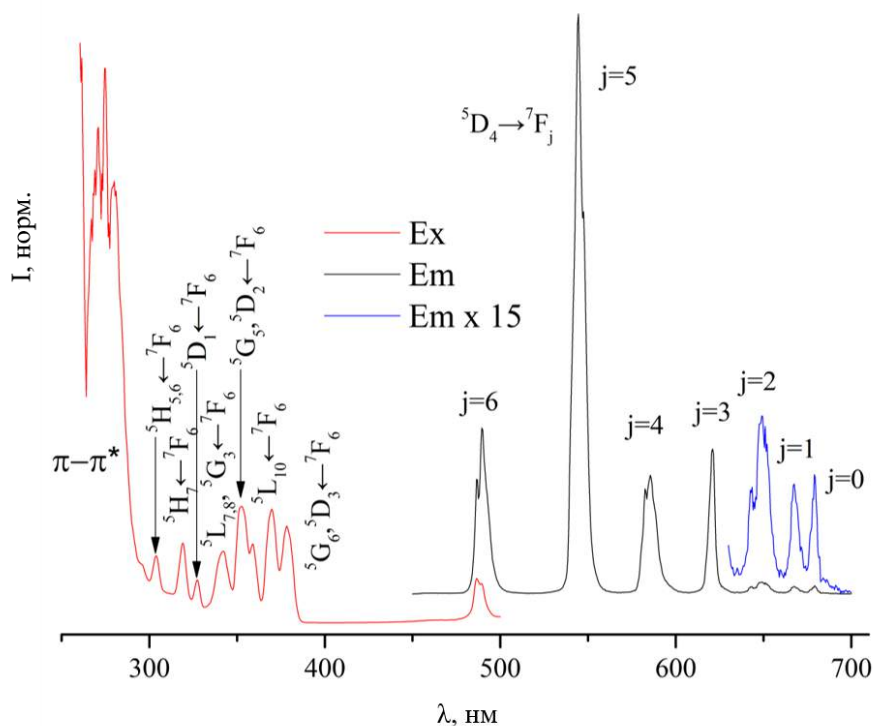


Рисунок 68. Спектры возбуждения ($\lambda_{em} = 545$ нм) и испускания ($\lambda_{ex} = 280$ нм) комплекса $\{[Tb(PzAc)(H_2O)_2]\}_n$.

Для соединений европия и тербия зарегистрирована кинетическая кривая затухания люминесценции. Её график описывается затухающей моноэкспоненциальной кривой, из которой установлены τ_{obs} 0.434 ± 0.001 мс для Eu^{3+} и 1.115 ± 0.001 мс для Tb^{3+} . Рассчитанные времена сравнимы с временами жизни ранее описанных комплексов $\{(NMe_2H_2)[EuTDA(HCOO)] \cdot 0.5H_2O\}$ и $\{(NMe_2H_2)[TbTDA(HCOO)] \cdot 0.5H_2O\}$.

Для комплексов самария и диспрозия спектры возбуждения обладают как полосами собственного поглощения этих ионов, так и аналогичной тербиевому и европиевому комплексам широкой полосе возбуждения фотолюминесценции через лиганд в области 250-290 нм (рисунок 69). Отличительной особенностью спектров люминесценции для $\{[Sm(PzAc)(H_2O)_2]\}_n$ и $\{[Dy(PzAc)(H_2O)]\}_n$ является наличие широкой полосы, относящейся к фосфоресценции лиганда. Для данных ионов сенсбилизация их люминесценции анионом $PzAc^{3-}$ является не столь эффективной, сколь для Tb^{3+} и Eu^{3+} . Определённые из кинетических кривых затухания люминесценции времена жизни возбуждённого состояния составляют 80 ± 1 и 40 ± 1 мкс для комплексов Sm и Dy соответственно. Низкая эффективность сенсбилизации люминесценции Sm^{3+} и Dy^{3+} объясняется, с одной стороны, худшими люминесцентными характеристиками этих ионов в сравнении с Eu^{3+} и Tb^{3+} , а с другой – высокой энергией триплетного уровня лиганда.

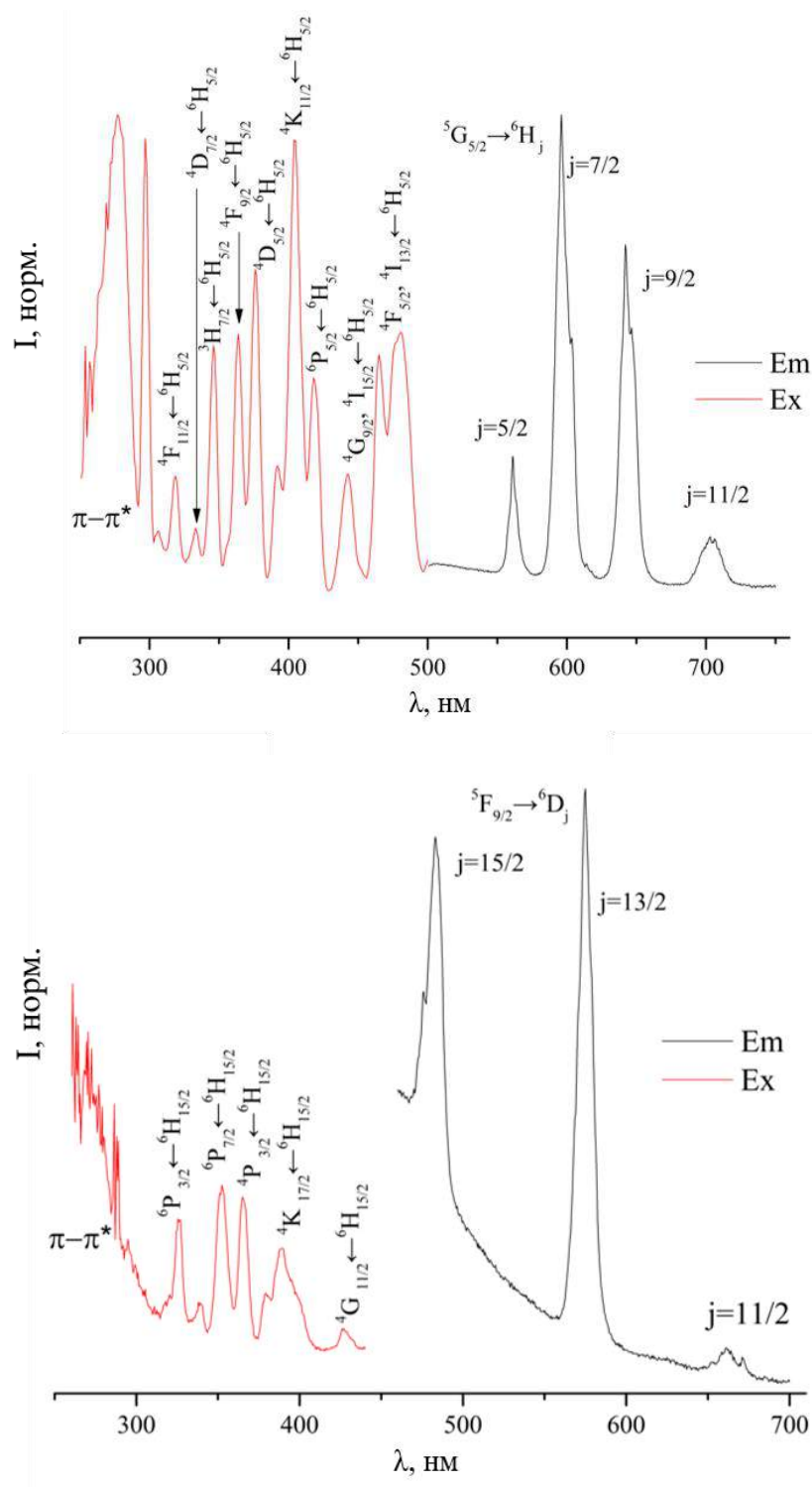


Рисунок 69. Спектры возбуждения и люминесценции комплексов $\{[\text{Sm}(\text{PzAc})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$ (сверху) и $\{[\text{Dy}(\text{PzAc})(\text{H}_2\text{O})]\}_n$ (снизу).

Смешаннометаллические соединения

Изоструктурность комплексов тербия и европия с H_3PzAc , а также их яркая люминесценция при комнатной температуре, делает интересным исследование свойств смешаннометаллических комплексов $\{[\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{PzAc})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$. Синтез смешаннометаллических соединений происходит при смешении солей лантаноидов в нужной

пропорции с лигандом и щёлочью в тех же гидротермальных условиях, что и для монометаллических комплексов, и приводит к образованию кристаллических порошков, проявляющих люминесценцию под действием УФ-излучения. Рентгеновские дифрактограммы порошков смешаннометаллических соединений идентичны таковым для монометаллических комплексов тербия и европия, что доказывает однофазность получающихся образцов.

Как показали исследования производных H_3TDA , наиболее перспективными с точки зрения люминесцентных свойств являются соединения, содержащие в своём составе низкую мольную долю ионов Eu^{3+} (до 10-20%).

В спектрах люминесценции $\{[Eu_xTb_{1-x}(PzAc)(H_2O)_2]\}_n$ закономерно наблюдаются как полосы люминесценции и тербия и европия (рисунок 70). Интенсивность переходов Eu^{3+} увеличивается с ростом мольной доли в соединении. Окраска люминесценции из жёлто-зелёной для комплекса с 2.5% Eu^{3+} переходит к оранжево-красной для комплекса с 15% Eu^{3+} . Как и ранее в случае производных H_3TDA , быстрый переход цвета люминесценции от зелёного к красному при низком содержании европия свидетельствует об эффективном переносе возбуждения с тербия на европий. Зависимость соотношения интегральных интенсивностей полос ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ (Tb^{3+}) к ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (Eu^{3+}) от мольного соотношения $Tb^{3+}:Eu^{3+}$ в составе комплекса оказывается нелинейным, что также подтверждает сенсбилизацию люминесценции Eu^{3+} ионами Tb^{3+} .

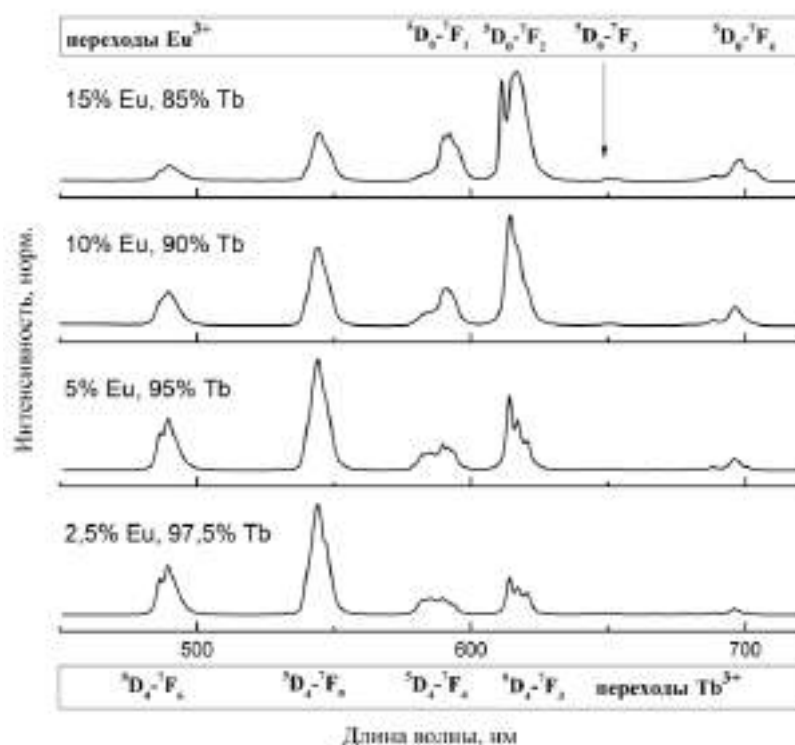


Рисунок 70. Спектры люминесценции $\{[Eu_xTb_{1-x}(PzAc)(H_2O)_2]\}_n$ ($\lambda_{exc} = 280$ нм), $x = 0.025; 0.05; 0.1; 0.15$.

Кинетические кривые затухания (рисунок 71) подтверждают предположение о переносе возбуждения по механизму $T^* \rightarrow {}^5D_4 \rightarrow {}^5D_0$. Для иона Tb^{3+} кинетическая кривая затухания лучше описывается биэкспоненциальной зависимостью. Для кривой затухания люминесценции иона Eu^{3+} появляется характерный для смешаннометаллических соединений рост интенсивности люминесценции в первый момент времени, затем сменяющийся естественным затуханием.

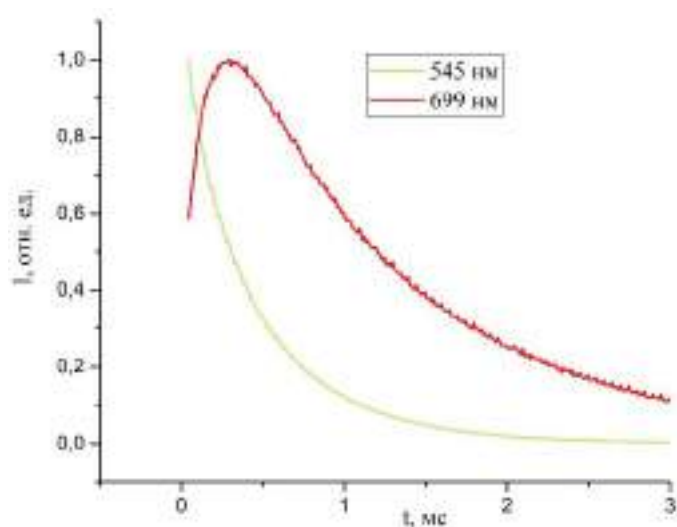


Рисунок 71. Кривые затухания люминесценции Tb^{3+} (зеленая линия) и Eu^{3+} (красная линия) для состава $\{[Eu_{0.05}Tb_{0.95}(PzAc)(H_2O)_2]\}_n$ ($\lambda_{ex} = 280$ нм).

Сенсорные свойства

Наличие координированных к лантаноиду молекул воды в комплексах $\{[Eu_xTb_{1-x}(PzAc)(H_2O)_2]\}_n$ делают их перспективными для использования в качестве сенсоров на молекулы H_2O в D_2O и других апротонных растворителях. Возможность дегидратации без разрушения органической части координационного полимера позволяет использовать обезвоженный комплекс для сенсорных целей.

Исследование сенсорных свойств проводилось с использованием состава с содержанием 10% мольных Eu^{3+} в составе. Регистрация спектров люминесценции $\{[Eu_{0.05}Tb_{0.95}(PzAc)(H_2O)_2]\}_n$ до и после сушки при 200 °С в вакууме демонстрирует существенный рост интенсивности полос люминесценции европия как следствие удаления молекул воды из координационной сферы и минимизацию колебательного тушения O–H связями, что выражается изменением значения сенсорного отклика I_{Tb}/I_{Eu} меняется с 0.12 до 0.8.

Рентгеновская дифрактограмма образца после сушки в целом сохраняет вид, аналогичный исходному соединению. Отличие проявляется в ширине дифракционных пиков, что может быть связано с частичной аморфизацией структуры. Несмотря на это, в целом каркас координационного полимера не меняется при удалении координационной воды, что может быть

связано со слабым вовлечением молекул воды в стабилизацию полимерной структуры, а также отсутствием существенной пористости комплекса.

Для смесей $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ соединение $\{[\text{Eu}_{0.5}\text{Tb}_{0.95}(\text{PzAc})]\}_n$ демонстрирует линейную градуировочную зависимость от содержания H_2O во всём диапазоне концентраций. Для регистрации сенсорного отклика дегидратированный комплекс в течение 2 часов суспендировался в смеси растворителей заданного состава. Визуально цвет люминесценции при увеличении содержания H_2O в D_2O меняется с красного на жёлто-зелёный (рисунок 72), что связано с ростом колебательной релаксации люминесценции Eu^{3+} . Коэффициент чувствительности, определённый как тангенс угла наклона линейной аппроксимации, равен 0.02/% содержания. Предел обнаружения оценён в 300 ppm, а нижняя граница определяемых значений в 900 ppm. Эти значения близки к содержанию H_2O в коммерческих препаратах (от 99.7 до 99.9%).

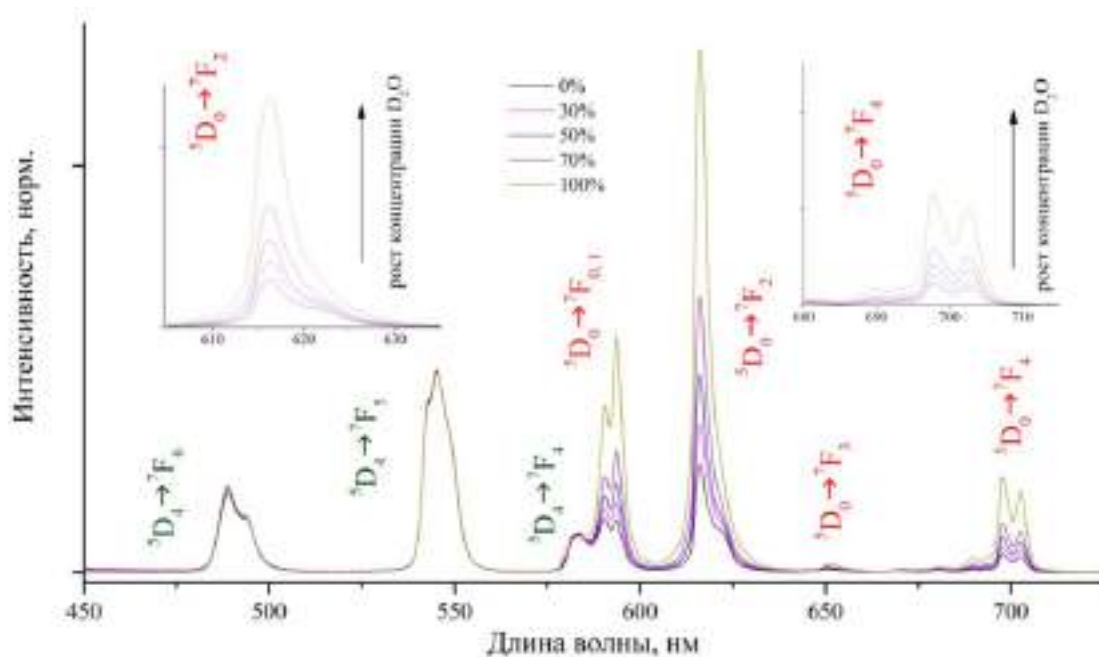


Рисунок 72. Спектры люминесценции образцов комплекса $[\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_{0.95}(\text{PzAc})]$ выдержанные в растворах $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ различных концентраций.

Для смеси $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{CN}$ отношение интегральных интенсивностей полос лантаноидов также линейно зависит от концентрации H_2O в смеси во всём диапазоне содержаний (рисунок 73). Коэффициент чувствительности для данной зависимости оказывается примерно в 10 раз меньшим, чем для системы $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ в силу влияния ацетонитрила на люминесцентные свойства $\{[\text{Eu}_{0.5}\text{Tb}_{0.95}(\text{PzAc})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$: значение сенсорного отклика для чистого ацетонитрила оказывается равным 0.55, а цвет люминесценции из красного для сухого образца переходит в жёлтый. Полученные данные позволяют оценить предел обнаружения молекул воды в ацетонитриле на

уровне 1000 ppm (0.1%), что сравнимо с материалами на основе смешаннометаллических тербий-европиевых комплексных соединений (например, 400 ppm в [29]).

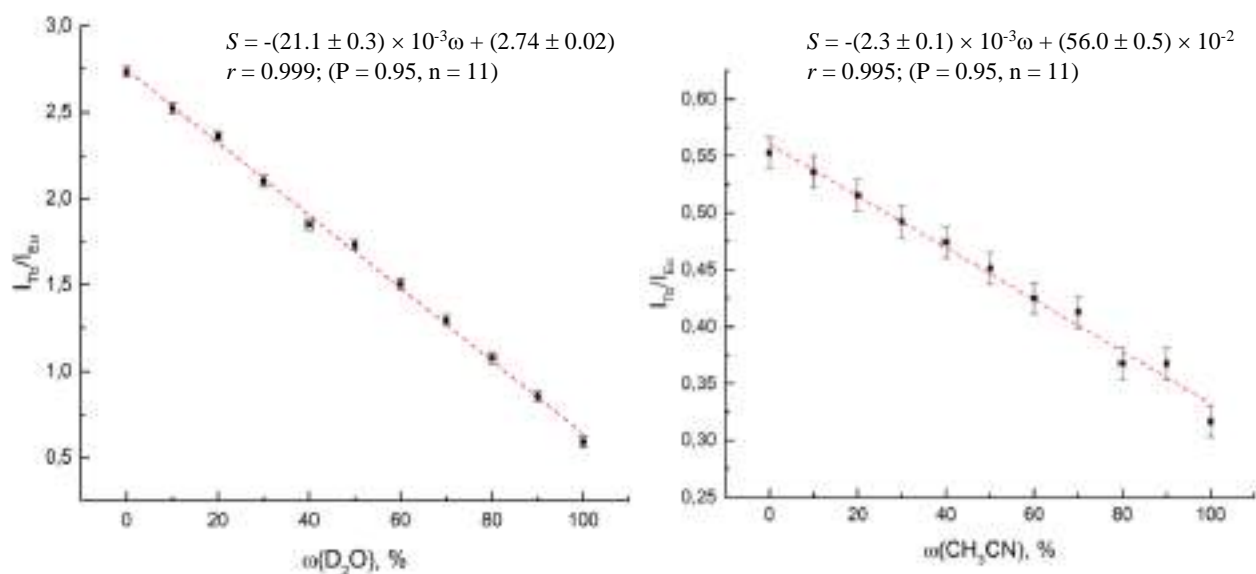


Рисунок 73. Градуировочные зависимости для определения H_2O в D_2O (слева) и H_2O в CH_3CN (справа).

Таким образом, соединение $\{[Eu_{0.5}Tb_{0.95}(PzAc)(H_2O)_2]\}_n$ после дегидратации способно проявлять линейный ратиометрический сенсорный отклик на молекулы H_2O в D_2O и ацетонитриле.

5. Выводы

1. Гидротермальным и сольвотермальным методами синтезированы комплексы азолкарбоновых кислот индивидуальных лантаноидов, а также впервые получены смешаннометаллические комплексы состава $\text{Ln}^1_x\text{Ln}^2_{1-x}\text{L}$ (всего 63 новых), которые исследованы методами рентгеновской дифракции и спектроскопическими методами. Синтезирована и охарактеризована 1-карбоксиметил-[1*H*]-пиразол-3,5-дикарбоновая кислота, для которой отработана методика воспроизводимого получения кристаллических МОКП для всего ряда лантаноидов (кроме прометия), а также методика получения смешаннометаллических Tb-Eu соединений. Замена метода синтеза на сольвотермальный позволила получить новые МОКП состава $\{(\text{NMe}_2\text{H}_2)[\text{LnTDA}(\text{HCOO})]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}\}_n$, обладающие анионным каркасным строением.

2. Установлено, что для комплексов с H_3TDA образуется семейство Ln-содержащих 3D МОКП с родственными структурами. Изучены кристаллические структуры $\{[\text{Tb}_4(\text{TDA})_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]\cdot 9\text{H}_2\text{O}\}_n$ и $\{[\text{Tm}_2(\text{TDA})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$, различающиеся координационными числами. Для соединений с H_3PzAc 3D-МОКП образуются в ряду La-Tb, тогда как в ряду Dy-Lu образуются двумерные каркасы. Для разнолигандных комплексов с H_3TDA и формиат-ионом соединения изоструктурны для $\text{Ln} = \text{La}-\text{Yb}$. Внутри одного структурного типа соблюдаются закономерности «лантаноидного сжатия», приводящие к уменьшению параметров элементарной ячейки. Смешаннометаллические комплексы Eu-Tb и Eu-Gd являются однофазными.

3. Установлено, что люминесцентные свойства смешаннометаллических азолкарбоксилатов зависят от комбинации и соотношения лантаноидов, включённых в комплекс. Наличие в составе иона Gd^{3+} приводит к подавлению концентрационного тушения. В соединениях тербия-европия с H_3TDA и H_3PzAc зафиксировано и доказано наличие переноса возбуждения с Tb^{3+} на Eu^{3+} , что отражается на форме кинетических кривых затухания люминесценции, и выражается сенсбилизацией люминесценции Eu^{3+} .

4. Установлено, что соединения $\{[(\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_{0.95})_4(\text{TDA})_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]\cdot 9\text{H}_2\text{O}\}_n$ и $\{[\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_{0.95}(\text{PzAc})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$ после дегидратации проявляют сенсорные свойства на содержание H_2O в D_2O с линейным ратиометрическим откликом, возникающим из-за эффективного колебательного тушения люминесценции Eu^{3+} О-Н связями.

5. Комплекс $\{(\text{NMe}_2\text{H}_2)[\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}\text{TDA}(\text{HCOO})]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}\}_n$, благодаря анионной структуре, проявляет селективный люминесцентный ратиометрический сенсорный отклик на Zn^{2+} в водных растворах, линейный в диапазоне концентраций 0.65 – 10 мМ. Определены факторы, влияющие на возникновение сенсорного отклика: изменение энергии триплетного уровня лиганда и влияние на передачу энергии по пути Tb→Eu при сорбции ионов Zn^{2+} сенсорным материалом.

6. Список литературы

1. Carnall W.T. Chapter 24 The absorption and fluorescence spectra of rare earth ions in solution. 1979. P. 171–208.
2. Lis S., Kimura T., Yoshida Z. Luminescence lifetime of lanthanide(III) ions in aqueous solution containing azide ion // *J. Alloys Compd.* 2001. Vol. 323–324. P. 125–127.
3. Bünzli J.-C.G., Eliseeva S. V. Basics of Lanthanide Photophysics. 2010. P. 1–45.
4. Carnall W.T., Goodman G.L., Rajnak K., Rana R.S. A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF₃ // *J. Chem. Phys.* 1989. Vol. 90, № 7. P. 3443–3457.
5. Metlin M.T., Goryachii D.O., Datskevich N.P., Asanov R.K., Aminev D.F., Metlina D.A., Taidakov I. V. Photo- and Electroluminescent Properties of the Yb³⁺ Complex with Pyrazole-Substituted 1,3-Diketone and 1,10-Phenanthroline // *Bull. Lebedev Phys. Inst.* 2021. Vol. 48, № 5. P. 139–143.
6. Utochnikova V. V., Latipov E. V., Dalinger A.I., Nelyubina Y. V., Vashchenko A.A., Hoffmann M., Kalyakina A.S., Vatsadze S.Z., Schepers U., Bräse S., Kuzmina N.P. Lanthanide pyrazolecarboxylates for OLEDs and bioimaging // *J. Lumin.* 2018. Vol. 202. P. 38–46.
7. Weissman S.I. Intramolecular Energy Transfer The Fluorescence of Complexes of Europium // *J. Chem. Phys.* 1942. Vol. 10, № 4. P. 214–217.
8. Crosby G.A., Whan R.E., Freeman J.J. Spectroscopic studies of rare earth chelates // *J. Phys. Chem.* 1962. Vol. 66, № 12. P. 2493–2499.
9. Bünzli J.-C.G. Rare earth luminescent centers in organic and biochemical compounds // *Spectrosc. Prop. Rare Earths Opt. Mater.* 2005. P. 462–499.
10. Latva M., Takalo H., Mikkala V.-M., Matachescu C., Rodríguez-Ubis J.C., Kankare J. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield // *J. Lumin.* 1997. Vol. 75, № 2. P. 149–169.
11. Cui Y., Zou W., Song R., Yu J., Zhang W., Yang Y., Qian G. A ratiometric and colorimetric luminescent thermometer over a wide temperature range based on a lanthanide coordination polymer // *Chem. Commun.* 2014. Vol. 50, № 6. P. 719–721.
12. Kleinerman M., Choi S. Exciton-Migration Processes in Crystalline Lanthanide Chelates. I. Triplet Exciton Migration in Lanthanide Chelates of 1,10-Phenanthroline // *J. Chem. Phys.* 1968. Vol. 49, № 9. P. 3901–3908.
13. Vialtsev M.B., Dalinger A.I., Latipov E. V., Lepnev L.S., Kushnir S.E., Vatsadze S.Z., Utochnikova V. V. New approach to increase the sensitivity of Tb–Eu-based luminescent thermometer // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020. Vol. 22, № 44. P. 25450–25454.
14. Runowski M., Bartkowiak A., Majewska M., Martín I.R., Lis S. Upconverting lanthanide doped fluoride NaLuF₄:Yb³⁺-Er³⁺-Ho³⁺ - optical sensor for multi-range fluorescence intensity ratio (FIR) thermometry in visible and NIR regions // *J. Lumin.* 2018. Vol. 201. P. 104–109.
15. Horrocks W.D., Sudnick D.R. Lanthanide ion luminescence probes of the structure of biological macromolecules // *Acc. Chem. Res.* 1981. Vol. 14, № 12. P. 384–392.
16. Parker D. Luminescent lanthanide sensors for pH, pO₂ and selected anions // *Coord. Chem. Rev.* 2000. Vol. 205, № 1. P. 109–130.

17. Bünzli J.-C.G., Piguet C. Taking advantage of luminescent lanthanide ions // *Chem. Soc. Rev.* 2005. Vol. 34, № 12. P. 1048.
18. Ward M.D. Transition-metal sensitised near-infrared luminescence from lanthanides in d–f heteronuclear arrays // *Coord. Chem. Rev.* 2007. Vol. 251, № 13–14. P. 1663–1677.
19. Bao G., Wong K.-L., Jin D., Tanner P.A. A stoichiometric terbium-europium dyad molecular thermometer: energy transfer properties // *Light Sci. Appl.* 2018. Vol. 7, № 1. P. 96.
20. Aguilà D., Velasco V., Barrios L.A., González-Fabra J., Bo C., Teat S.J., Roubeau O., Aromí G. Selective Lanthanide Distribution within a Comprehensive Series of Heterometallic [LnPr] Complexes // *Inorg. Chem.* 2018. Vol. 57, № 14. P. 8429–8439.
21. Bezzubov S.I., Churakov A. V., Belousov Y.A., Bilyalova A.A., Lavrova M.A., Zharinova I.S., Kiselev Y.M., Dolzhenko V.D. L-Alanine/Nickel-Induced Size Sorting of Lanthanide(III) Ions in 4f–4f Heterometallic Complexes // *Cryst. Growth Des.* 2017. Vol. 17, № 3. P. 1166–1172.
22. Zhang C., Ma X., Cen P., Yang H., He Z., Guo Y., Tian D., Liu X. Dual-sensitized Eu(III)/Tb(III) complexes exhibiting tunable luminescence emission and their application in cellular-imaging // *Dalt. Trans.* 2022. Vol. 51, № 8. P. 3180–3187.
23. Wang W., Wang R., Ge Y., Wu B. Color tuning and white light emission by codoping in isostructural homochiral lanthanide metal–organic frameworks // *RSC Adv.* 2018. Vol. 8, № 73. P. 42100–42108.
24. Zhang G., Cui J., Zhang H., Yang J., Zhang H., Han H., Wang G. A series of carbonate-bridged Ln (Ln = Eu, Tb, Gd) frameworks: Colour tunability for barcode applications and selective luminescence sensing towards nitroimidazole antibiotics // *Inorg. Chem. Commun.* 2022. Vol. 137. P. 109173.
25. Falcaro P., Furukawa S. Doping Light Emitters into Metal–Organic Frameworks // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2012. Vol. 51, № 34. P. 8431–8433.
26. Dunning S.G., Nunez A.J., Moore M.D., Sessler J.L., Bradley J., Humphrey S.M., Nun A.J., Moore M.D., Steiner A., Lynch V.M. A Sensor for Trace H₂O Detection in D₂O // *Chem*, 2017. V. 2. № 4. P. 579–589.
27. Yang Y., Huang H., Wang Y., Qiu F., Feng Y., Song X., Tang X., Zhang G., Liu W. A family of mixed-lanthanide metal–organic framework thermometers in a wide temperature range // *Dalt. Trans.* 2018. Vol. 47, № 38. P. 13384–13390.
28. Grebenyuk D., Martynova I., Tsymbarenko D. Self-Assembly of Hexanuclear Lanthanide Carboxylate Clusters of Three Architectures // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2019. Vol. 2019, № 26. P. 3103–3111.
29. Li B., Wang W., Hong Z., El-Sayed E.S.M., Yuan D. Ratiometric fluorescence detection of trace water in an organic solvent based on bimetallic lanthanide metal-organic frameworks // *Chem. Commun. Royal Society of Chemistry*, 2019. Vol. 55, № 48. P. 6926–6929.
30. Zhai X., Feng P., Song N., Zhao G., Liu Q., Liu L., Tang M., Tang Y. Dual-functional ratiometric fluorescent sensor based on mixed-lanthanide metal–organic frameworks for the detection of trace water and temperature // *Inorg. Chem. Front.* 2022. Vol. 9, № 7. P. 1406–1415.
31. Li S.M., Zheng X.J., Yuan D.Q., Ablet A., Jin L.P. In situ formed white-light-emitting lanthanide-zinc-organic frameworks // *Inorg. Chem.* 2012. Vol. 51, № 3. P. 1201–1203.

32. Feng X., Feng Y., Guo N., Sun Y., Zhang T., Ma L., Wang L. Series d-f Heteronuclear Metal-Organic Frameworks: Color Tunability and Luminescent Probe with Switchable Properties // *Inorg. Chem. American Chemical Society*, 2017. Vol. 56, № 3. P. 1713–1721.
33. Li H., Han W., Lv R., Zhai A., Li X.L., Gu W., Liu X. Dual-Function Mixed-Lanthanide Metal-Organic Framework for Ratiometric Water Detection in Bioethanol and Temperature Sensing: research-article // *Anal. Chem. American Chemical Society*, 2019. Vol. 91, № 3. P. 2148–2154.
34. Tanner P.A., Wang J. Energy transfer from Gd³⁺ to Tb³⁺ in solution // *Chem. Phys. Lett.* 2008. Vol. 455, № 4–6. P. 335–338.
35. Gontcharenko V.E., Kiskin M.A., Dolzhenko V.D., Korshunov V.M., Taydakov I. V., Belousov Y.A. Mono- and Mixed Metal Complexes of Eu³⁺, Gd³⁺, and Tb³⁺ with a Diketone, Bearing Pyrazole Moiety and CHF₂-Group: Structure, Color Tuning, and Kinetics of Energy Transfer between Lanthanide Ions // *Molecules*. 2021. Vol. 26, № 9. P. 2655.
36. Utochnikova V.V., Grishko A.Y., Koshelev D.S., Averin A.A., Lepnev L.S., Kuzmina N.P. Lanthanide heterometallic terephthalates: Concentration quenching and the principles of the “multiphotonic emission” // *Opt. Mater. (Amst)*. 2017. Vol. 74. P. 201–208.
37. Su Q., Lin J., Li B. A study on the luminescence properties of Eu³⁺ and Dy³⁺ in M₂RE₈(SiO₄)₆O₂ (M = Mg, Ca; RE = Y, Gd, La) // *J. Alloys Compd.* 1995. Vol. 225, № 1–2. P. 120–123.
38. Alaparthy S.B., Lu L., Tian Y., Mao Y. Europium doped lanthanum zirconate nanoparticles with high concentration quenching // *Mater. Res. Bull.* 2014. Vol. 49. P. 114–118.
39. Huang H., Bu Y. Effect of Paramagnetic Open-Shell Gadolinium(III) Texaphyrin on Its Kinetics and Electronic Structures in Fluorescence and Phosphorescence Emission States // *J. Phys. Chem. C*. 2019. Vol. 123, № 46. P. 28327–28335.
40. Varaksina E.A., Taydakov I.V., Ambrozevich S.A., Selyukov A.S., Lyssenko K.A., Jesus L.T., Freire R.O. Influence of fluorinated chain length on luminescent properties of Eu³⁺+β-diketonate complexes // *J. Lumin.* 2018. Vol. 196. P. 161–168.
41. Binnemans K. Rare-earth beta-diketonates. 2005. P. 107–272.
42. Belousov Y.A., Drozdov A.A. Lanthanide acylpyrazolonates: synthesis, properties and structural features // *Russ. Chem. Rev.* 2012. Vol. 81, № 12. P. 1159–1169.
43. Safronova A. V., Bochkarev L.N., Malysheva I.P., Baranov E. V. Facile synthesis of rare-earth pyrazolonates by the reaction of rare-earth metals with 1-phenyl-3-methyl-4-isobutyryl-5-pyrazolone. Crystal structures of [Ln(PMIP)₃]₂ (Ln=Y, Gd, Tb, Er, Tm) // *Inorganica Chim. Acta*. 2012. Vol. 392. P. 454–458.
44. Zhang S., Shi W., Cheng P. The coordination chemistry of N-heterocyclic carboxylic acid: A comparison of the coordination polymers constructed by 4,5-imidazoledicarboxylic acid and 1H-1,2,3-triazole-4,5-dicarboxylic acid // *Coord. Chem. Rev.* 2017. Vol. 352. P. 108–150.
45. Janicki R., Mondry A., Starynowicz P. Carboxylates of rare earth elements // *Coord. Chem. Rev.* 2017. Vol. 340. P. 98–133.
46. Reddy M.L.P., Sivakumar S. Lanthanide benzoates: a versatile building block for the construction of efficient light emitting materials // *Dalt. Trans.* 2013. Vol. 42, № 8. P. 2663–2678.

47. Bredol M., Kynast U., Ronda C. Designing Luminescent Materials // *Adv. Mater.* 1991. Vol. 3, № 7–8. P. 361–367.
48. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР и масс-спектропии в органической химии. 2-е изд. Москва, 1979. 240 с.
49. Sato S., Wada M. Relations between Intramolecular Energy Transfer Efficiencies and Triplet State Energies in Rare Earth β -diketone Chelates // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1970. Vol. 43, № 7. P. 1955–1962.
50. Arnaud N., Georges J. Influence of pH, surfactant and synergic agent on the luminescent properties of terbium chelated with benzoic acid derivatives in aqueous solutions // *Analyst.* 2000. Vol. 125, № 8. P. 1487–1490.
51. Qian D.-J., Leng W.-N., Zhang Y., Chen Z., Van Houten J. A study of the fluorescence of some newly synthesized europium complexes with pyrazolone derivatives // *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2000. Vol. 56, № 14. P. 2645–2651.
52. Liao W.-M., Shi H.-T., Shi X.-H., Yin Y.-G. Pyrolytic cavitation, selective adsorption and molecular recognition of a porous Eu(III) MOF // *Dalt. Trans.* 2014. Vol. 43, № 41. P. 15305–15307.
53. Belousov Y.A., Korshunov V.M., Metlin M.T., Metlina D.A., Kiskin M.A., Aminev D.F., Datskevich N.P., Drozdov A.A., Pettinari C., Marchetti F., Taydakov I. V. Towards bright dysprosium emitters: Single and combined effects of environmental symmetry, deuteration, and gadolinium dilution // *Dye. Pigment.* 2022. Vol. 199. P. 110078.
54. Tsvirko M., Meshkova S., Kiriak G., Gorodnyuk V. Detection of dysprosium (III) in the presence of terbium (III) by using the time-resolved luminescence // *J. Phys. Conf. Ser.* 2007. Vol. 79. P. 012007.
55. Belousov Y.A., Drozdov A.A., Taydakov I. V., Marchetti F., Pettinari R., Pettinari C. Lanthanide azolecarboxylate compounds: Structure, luminescent properties and applications // *Coord. Chem. Rev. Elsevier B.V.*, 2021. Vol. 445. P. 214084.
56. Neier R. Vol. 12: Five-Membered Hetarenes with Two Nitrogen or Phosphorus Atoms // *Hetarenes and Related Ring Systems* / ed. Neier, Bellus. Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 2002.
57. Buchner E. Acetylendicarbonsäureäther und Phenylhydrezin // *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft.* 1889. Vol. 22, № 2. P. 2929–2932.
58. Diels O., König H. Zur Kenntnis der Dien-Synthesen, XXXI. Mitteil.: Über das Verhalten des Azibutanons gegen ungesättigte Systeme // *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft (A B Ser.)* 1938. Vol. 71, № 6. P. 1179–1185.
59. Curtius T. Hydrazide und Azide organischer Säuren. XXX. Abhandlung. Bildung von Hydrazihydraziden und Hydraziaziden dreibasischer Säuren // *J. für Prakt. Chemie.* 1915. Vol. 91, № 1. P. 39–102.
60. Cheng M., Tao F., Chen L., Wang L., Liu Q. Lanthanide(III)-based coordination monomers and polymers of 3,4-pyrazoledicarboxylate: Extended synergy within the ligand, structures and magnetic properties // *Inorganica Chim. Acta.* 2015. Vol. 429. P. 22–29.
61. Lahoud M.G., Marques L.F., da Silva P.B., de Jesus C.A.S., da Silva C.C.P., Ellena J., Freitas R.S., Davolos M.R., Frem R.C.G. Synthesis, crystal structure and photoluminescence of a

- binuclear complex of europium(III) containing 3,5-dicarboxypyrazolate and succinate // *Polyhedron*. 2013. Vol. 54. P. 1–7.
62. Liu S.-J., Huang Y., Lin Z.-J., Li X.-F., Cao R. Syntheses, structures and photoluminescent properties of lanthanide coordination polymers based on pyridyl functionalized imidazole dicarboxylic acid // *RSC Adv*. 2013. Vol. 3, № 24. P. 9279.
 63. Tong W.-Q., Liu T.-T., Li G.-P., Liang J.-Y., Hou L., Wang Y.-Y. Three new super water-stable lanthanide–organic frameworks for luminescence sensing and magnetic properties // *New J. Chem*. 2018. Vol. 42, № 11. P. 9221–9227.
 64. Ay B., Yildiz E., Protasiewicz J.D., Rheingold A.L. Hydrothermal synthesis, crystal structure and heterogeneous catalytic activity of a novel inorganic–organic hybrid complex, possessing infinite La–O–La linkages // *Inorganica Chim. Acta*. 2013. Vol. 399. P. 208–213.
 65. Rodrigues C. V., Luz L.L., Dutra J.D.L., Junior S.A., Malta O.L., Gatto C.C., Streit H.C., Freire R.O., Wickleder C., Rodrigues M.O. Unusual photoluminescence properties of the 3D mixed-lanthanide–organic frameworks induced by dimeric structures: a theoretical and experimental approach // *Phys. Chem. Chem. Phys*. 2014. Vol. 16, № 28. P. 14858–14866.
 66. Xia J., Zhao B., Wang H.-S., Shi W., Ma Y., Song H.-B., Cheng P., Liao D.-Z., Yan S.-P. Two- and Three-Dimensional Lanthanide Complexes: Synthesis, Crystal Structures, and Properties // *Inorg. Chem*. 2007. Vol. 46, № 9. P. 3450–3458.
 67. Meshkova S.B., Kuz'min V.E., Kiriyak A. V., Ognichenko L.N., Gorodnyuk V.P. Terbium and dysprosium complexes with pyrazole-5-carboxylic acids. A relation of the luminescent properties to the characteristics of the ligands // *Russ. J. Coord. Chem*. 2008. Vol. 34, № 11. P. 858–863.
 68. Li Z.-Y., Zhang Z.-M., Dai J.-W., Huang H.-Z., Li X.-X., Yue S.-T., Liu Y.-L. Three novel lanthanide complexes with imidazole-4,5-dicarboxylate ligand: Hydrothermal syntheses, structural characterization, and properties // *J. Mol. Struct*. 2010. Vol. 963, № 1. P. 50–56.
 69. Zheng S.-R., Cai S.-L., Yang Q.-Y., Xiao T.-T., Fan J., Zhang W.-G. Two novel porous luminescent lanthanide-organic frameworks with new four-nodal (3,4)-connected network topology // *Inorg. Chem. Commun*. 2011. Vol. 14, № 6. P. 826–830.
 70. Peica N., Kostova I., Kiefer W. Theoretical and experimental studies on binding mode of 3,5-pyrazoledicarboxylic acid in its new La(III) complex // *Chem. Phys*. 2006. Vol. 325, № 2–3. P. 411–421.
 71. Long Pan, Xiaoying Huang, Jing Li, Yonggang Wu N.Z. Novel Single- and Double-Layer and Three-Dimensional Structures of Rare-Earth Metal Coordination Polymers: The Effect of Lanthanide Contraction and Acidity Control in Crystal Structure Formation // *Angew. Chemie - Int. Ed*. 2000. Vol. 112, № 3. P. 537–540.
 72. Li X.H. Poly[hexaaquatrakis(μ 3-3-carboxypyrazole-5-carboxylato) (3-carboxypyrazole-5-carboxylato- κ O)(μ 2-pyrazole-3, 5-dicarboxylato)dicerium(III)] // *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online*. 2005. Vol. 61, № 11. P. 2329–2331.
 73. Song J., Wang J.J., Hu H.M., Wu Q.R., Xie J., Dong F.X., Yang M.L., Xue G.L. Syntheses, structures and properties of four 3D microporous lanthanide coordination polymers based on 3,5-pyrazoledicarboxylate and oxalate ligands // *J. Solid State Chem. Elsevier*, 2014. Vol. 212. P. 185–190.

74. Wu H.Y., Yue S.T., Wang N., Liu Y.L. Two lanthanide luminescent coordination compounds based on 3,5-Pyrazoledicarboxylate and oxalic acid // *J. Coord. Chem.* 2010. Vol. 63, № 5. P. 785–793.
75. Zhang G.X., Zhang W., Han Z.B. Synthesis, structures, and photoluminescent properties of 3D lanthanide coordination polymers with rare (4,5)-connected topology // *Inorg. Chem. Commun. Elsevier B.V.*, 2009. Vol. 12, № 10. P. 982–985.
76. Zhao J., Long L.S., Huang R. Bin, Zheng L.S. A lanthanide-based metal–organic framework with a dynamic porous property // *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* 2008. № 35. P. 4714–4716.
77. Lahoud M.G., Muniz E.C., Arroyos G., Fávares M.A., Davolos M.R., D’Vries R.F., Ellena J., Freitas R.S., Arrighi E., Frem R.C.G. Rare earth coordination dinuclear compounds constructed from 3,5-dicarboxypyrazolate and succinate intermetallic bridges // *New J. Chem. Royal Society of Chemistry*, 2016. Vol. 40, № 6. P. 5338–5346.
78. Liu C.B., Ferreira R.A.S., Almeida Paz F.A., Cadiou A., Carlos L.D., Fu L.S., Rocha J., Shi F.-N. Highly emissive Zn–Ln metal–organic frameworks with an unusual 3D inorganic subnetwork // *Chem. Commun.* 2012. Vol. 48, № 64. P. 7964.
79. Yang T.H., Ferreira R.A.S., Carlos L.D., Rocha J., Shi F.N. Crystal structure, topology, tiling and photoluminescence properties of 4d-4f hetero-metal organic frameworks based on 3,5-pyrazoledicarboxylate // *RSC Adv.* 2014. Vol. 4, № 15. P. 7818–7825.
80. Chen C., Zhang S., Song H., Shi W., Zhao B., Cheng P. *Inorganica Chimica Acta* One-dimensional lanthanide coordination polymers as promising luminescent materials // *Inorganica Chim. Acta. Elsevier B.V.*, 2009. Vol. 362, № 8. P. 2749–2755.
81. Zhang X., Xu N., Zhang S., Zhao X., Cheng P. From 1D zigzag chains to 3D chiral frameworks: synthesis and properties of praseodymium(III) and neodymium(III) coordination polymers // *RSC Adv.* 2014. Vol. 4, № 76. P. 40643–40650. 2014. *RSC Adv.* P. 40643–40650.
82. Shi W., Chen X., Xu N., Song H., Zhao B., Cheng P. Synthesis, Crystal Structures, and Magnetic Properties of 2D Manganese (II) and 1D Gadolinium (III) Coordination Polymers with 1H-1,2,3-Triazole-4,5-dicarboxylic Acid. 2006. № 11. P. 4931–4937.
83. Chen C., Gao J., Zhao X., Chang L., Liu Y. 3D coordination polymers with chiral structures, [Ln₂(tda)₂(H₂O)₃]·5H₂O: hydrothermal synthesis, structural characterization, and luminescent properties. 2012. Vol. 2, № 14. P. 2324–2328.
84. Yuan G., Shao K.-Z., Wang X.-L., Lan Y.-Q., Du D.-Y., Su Z.-M. A series of novel chiral lanthanide coordination polymers with channels constructed from 16Ln-based cage-like building units // *Cryst. Eng. Comm.* 2010. Vol. 12, № 4. P. 1147–1152.
85. Chen C., Wang N., Long Y., Gao J., Xie W., Ran X., Yue S. Series of novel 3D microporous heterometallic 3d–4f coordination frameworks with (5,6)-connected topology: synthesis, crystal structure and magnetic properties // *Cryst. Eng. Comm.* 2013. Vol. 23. P. 4611–4616.
86. Jiang X., Han S., Zhao R., Xu J., Bu X. Ln(III) ion dependent magnetism in heterometallic Cu–Ln complexes based on an azido group and 1,2,3-triazole-4,5-dicarboxylate as co-ligands // *RSC Advances.* 2015. Vol. 77. №5. P. 62319–62324
87. Zou J.Y., Xu N., Shi W., Gao H.L., Cui J.Z., Cheng P. A new family of 3d-4f heterometallic coordination polymers assembled with 1H-1,2,3-triazole-4,5-dicarboxylic acid: Syntheses, structures and magnetic properties // *RSC Adv.* 2013. Vol. 3, № 44. P. 21511–21516.

88. Zou J., Shi W., Xu N., Gao H. Cobalt (II)–Lanthanide (III) Heterometallic Metal–Organic Frameworks with Unique (6,6)-Connected Nia Topologies with 1H-1,2,3-Triazole-4,5-dicarboxylic Acid : Syntheses ,. 2014. № Ii. P. 407–412.
89. Lee S.Y., Lin M., Lee A., Park Y. II. Lanthanide-doped nanoparticles for diagnostic sensing // *Nanomaterials*. 2017. Vol. 7, № 12. P. 1–14.
90. Aulsebrook M.L., Graham B., Grace M.R., Tuck K.L. Lanthanide complexes for luminescence-based sensing of low molecular weight analytes // *Coord. Chem. Rev. Elsevier B.V.*, 2018. Vol. 375. P. 191–220.
91. Aletti A.B., Gillen D.M., Gunnlaugsson T. Luminescent/colorimetric probes and (chemo-) sensors for detecting anions based on transition and lanthanide ion receptor/binding complexes // *Coord. Chem. Rev.* 2018. Vol. 354. P. 98–120.
92. Xu H., Cao C.S., Kang X.M., Zhao B. Lanthanide-based metal-organic frameworks as luminescent probes // *Dalt. Trans.* 2016. Vol. 45, № 45. P. 18003–18017.
93. Zhao S.N., Wang G., Poelman D., Van Der Voort P. Luminescent lanthanide MOFs: A unique platform for chemical sensing // *Materials (Basel)*. 2018. Vol. 11, № 4. P. 1–26.
94. Sun Z., Li Y., Ma Y., Li L. Dual-functional recyclable luminescent sensors based on 2D lanthanide-based metal-organic frameworks for highly sensitive detection of Fe³⁺ and 2,4-dinitrophenol // *Dye. Pigment. Elsevier Ltd*, 2017. Vol. 146. P. 263–271.
95. Shi B., Zhong Y., Guo L., Li G. Two dimethylphenyl imidazole dicarboxylate-based lanthanide metal-organic frameworks for luminescence sensing of benzaldehyde // *Dalt. Trans. Royal Society of Chemistry*, 2015. Vol. 44, № 9. P. 4362–4369.
96. Einkauf J.D., Ortega R.E., Mathivathanan L., De Lill D.T. Nitroaromatic sensing with a new lanthanide coordination polymer [Er₂(C₁₀H₄O₄S₂)₃(H₂O)₆]:N assembled by 2,2'-bithiophene-5,5'-dicarboxylate // *New J. Chem. Royal Society of Chemistry*, 2017. Vol. 41, № 19. P. 10929–10934.
97. Zhou Z., Gu J., Qiao X., Wu H., Fu H., Wang L., Li H., Ma L. Double protected lanthanide fluorescence core@shell colloidal hybrid for the selective and sensitive detection of ClO⁻ // *Sensors Actuators, B Chem. Elsevier B.V.*, 2019. Vol. 282. P. 437–442.
98. Lu S.Q., Liu Y.Y., Duan Z.M., Wang Z.X., Li M.X., He X. Improving Water-Stability and Porosity of Lanthanide Metal-Organic Frameworks by Stepwise Synthesis for Sensing and Removal of Heavy Metal Ions // *Cryst. Growth Des.* 2018. Vol. 18, № 8. P. 4602–4610.
99. Mi X., Sheng D., Yu Y., Wang Y., Zhao L., Lu J., Li Y., Li D., Dou J., Duan J., Wang S. Tunable Light Emission and Multiresponsive Luminescent Sensitivities in Aqueous Solutions of Two Series of Lanthanide Metal-Organic Frameworks Based on Structurally Related Ligands // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2019. Vol. 11, № 8. P. 7914–7926.
100. Li J.M., Huo R., Li X., Sun H.L. Lanthanide-Organic Frameworks Constructed from 2,7-Naphthalenedisulfonate and 1H-Imidazo[4,5-f][1,10]-phenanthroline: Synthesis, Structure, and Luminescence with Near-Visible Light Excitation and Magnetic Properties // *Inorg. Chem.* 2019. Vol. 58, № 15. P. 9855–9865.
101. Xu Q.W., Dong G., Cui R., Li X. 3D lanthanide-coordination frameworks constructed by a ternary mixed-ligand: Crystal structure, luminescence and luminescence sensing // *CrystEngComm. Royal Society of Chemistry*, 2020. Vol. 22, № 4. P. 740–750.

102. He J., Wang J., Xu Q., Wu X., Dutta A., Kumar A., Muddassir M., Alowais A., Abduh N.A.Y. Syntheses and crystal structures of new dinuclear lanthanide complexes based on 3-(4-hydroxyphenyl)propanoic acid: Hirshfeld surface analyses and photoluminescence sensing // *New J. Chem. Royal Society of Chemistry*, 2019. Vol. 43, № 34. P. 13499–13508.
103. Liu B., Huang Y., Zhu X., Hao Y., Ding Y., Wei W., Wang Q., Qu P., Xu M. Smart lanthanide coordination polymer fluorescence probe for mercury(II) determination // *Anal. Chim. Acta. Elsevier Ltd*, 2016. Vol. 912. P. 139–145.
104. Dang H., Li Y., Zou H., Liu S. Tunable white-light emission hybrids based on lanthanide complex functionalized poly (ionic liquid): Assembly and chemical sensing // *Dye. Pigment. Elsevier*, 2020. Vol. 172, № August 2019. P. 107804.
105. Moscoso F.G., Almeida J., Sousaraei A., Lopes-Costa T., Silva A.M.G., Cabanillas-Gonzalez J., Cunha-Silva L., Pedrosa J.M. A lanthanide MOF immobilized in PMMA transparent films as a selective fluorescence sensor for nitroaromatic explosive vapours // *J. Mater. Chem. C*. 2020. Vol. 8, № 11. P. 3626–3630.
106. Zhang D., Zhou Y., Cuan J., Gan N. A lanthanide functionalized MOF hybrid for ratiometric luminescence detection of an anthrax biomarker // *Cryst. Eng. Comm.* 2018. Vol. 20, № 9. P. 1264–1270.
107. Sahoo J., Arunachalam R., Subramanian P.S., Suresh E., Valkonen A., Rissanen K., Albrecht M. Coordinatively Unsaturated Lanthanide(III) Helicates: Luminescence Sensors for Adenosine Monophosphate in Aqueous Media // *Angew. Chemie. Wiley*, 2016. Vol. 128, № 33. P. 9777–9781.
108. Liu B., Huang Y., Shen Q., Zhu X., Hao Y., Qu P., Xu M. Turn-on fluorescence detection of ciprofloxacin in tablets based on lanthanide coordination polymer nanoparticles // *RSC Adv.* 2016. Vol. 6, № 103. P. 100743–100747.
109. Yao Y., Delgado-Rivera L., Samareh Afsari H., Yin L., Thatcher G.R.J., Moore T.W., Miller L.W. Time-Gated Luminescence Detection of Enzymatically Produced Hydrogen Sulfide: Design, Synthesis, and Application of a Lanthanide-Based Probe // *Inorg. Chem.* 2018. Vol. 57, № 2. P. 681–688.
110. Feng X., Li R., Guo N., Sun Y., Ng S.W., Liu X., Wang L. Two unique hydroxyl bridged lanthanide polymers incorporating mixed carboxylate ligands: Syntheses, structures, luminescence and magnetic property // *Inorganica Chim. Acta. Elsevier B.V.*, 2017. Vol. 459. P. 87–94.
111. Runowski M., Woźny P., Martín I.R. Optical pressure sensing in vacuum and high-pressure ranges using lanthanide-based luminescent thermometer-manometer // *J. Mater. Chem. C*. 2021. Vol. 9, № 13. P. 4643–4651.
112. Coppeta J., Rogers C. Dual emission laser induced fluorescence for direct planar scalar behavior measurements // *Exp. Fluids*. 1998. Vol. 25, № 1. P. 1–15.
113. Wang S., Jiang J., Lu Y., Liu J., Han X., Zhao D., Li C. Ratiometric fluorescence temperature sensing based on single- and dual-lanthanide metal-organic frameworks // *J. Lumin.* 2020. Vol. 226. P. 117418.

114. Pan Y., Su H.Q., Zhou E.L., Yin H.Z., Shao K.Z., Su Z.M. A stable mixed lanthanide metal-organic framework for highly sensitive thermometry // *Dalt. Trans. Royal Society of Chemistry*, 2019. Vol. 48, № 11. P. 3723–3729.
115. Brites C.D.S., Balabhadra S., Carlos L.D. Lanthanide-Based Thermometers: At the Cutting-Edge of Luminescence Thermometry // *Adv. Opt. Mater.* 2019. Vol. 7, № 5.
116. Nonat A., Liu T., Jeannin O., Camerel F., Charbonnière L.J. Energy Transfer in Supramolecular Heteronuclear Lanthanide Dimers and Application to Fluoride Sensing in Water // *Chem. - A Eur. J.* 2018. Vol. 24, № 15. P. 3784–3792.
117. Gao Y., Yu G., Liu K., Wang B. Luminescent mixed-crystal Ln-MOF thin film for the recognition and detection of pharmaceuticals // *Sensors Actuators, B Chem.* Elsevier B.V., 2018. Vol. 257. P. 931–935.
118. Chen D., Sun C., Peng Y., Zhang N., Si H., Liu C., Du M. Ratiometric fluorescence sensing and colorimetric decoding methanol by a bimetallic lanthanide-organic framework // *Sens. Actuators B. Chem.* 2018. Vol. 265. P. 104-109.
119. Qin S.J., Qu X.L., Yan B. A self-calibrating bimetallic lanthanide metal-organic luminescent sensor integrated with logic gate operation for detecting N-methylformamide // *Inorg. Chem. Front.* 2018. Vol. 5, № 11. P. 2971–2977.
120. Xia T., Zhu F., Jiang K., Cui Y., Yang Y., Qian G. A luminescent ratiometric pH sensor based on a nanoscale and biocompatible Eu/Tb-mixed MOF // *Dalt. Trans.* 2017. Vol. 46, № 23. P. 7549–7555.
121. Xia T., Cui Y., Yang Y., Qian G. Highly stable mixed-lanthanide metal-organic frameworks for self-referencing and colorimetric luminescent pH sensing // *ChemNanoMat.* 2017. Vol. 3, № 1. P. 51–57.
122. Cheng Y., Zhang H., Yang B., Wu J., Wang Y., Ding B., Huo J., Li Y. Highly efficient fluorescence sensing of phosphate by dual-emissive lanthanide MOFs // *Dalt. Trans. Royal Society of Chemistry*, 2018. Vol. 47, № 35. P. 12273–12283.
123. Smith D., Mitchell J. *Aquametry: A Treatise on Methods for the Determination of Water.* John Wiley & Sons, 1984. 1366 p.
124. Young J.C., Neill J.M., Houston D.H., Beyster J.R. Neutron-Spectrum Measurements in H₂O and D₂O // *Nucl. Sci. Eng.* 1965. Vol. 23, № 1. P. 34–44.
125. Tcelykh L., Khudoleeva V., Goloveshkin A., Lepnev L., Popelensky T., Utochnikova V. Sensing of H₂O in D₂O: Is there an easy way? // *Analyst.* 2020. Vol. 145, № 3. P. 759–763.
126. Yu L., Zheng Q., Xiong L., Feng L., Xiao Y. Dual-lanthanide urea metal-organic framework based fluorescent traffic light microsensor for solvent decoding and visual trace water assay // *Sens. Actuators B Chem.* 2022. Vol. 356. P. 131328.
127. Xia D., Li J., Li W., Jiang L., Li G. Lanthanides-based multifunctional luminescent films for ratiometric humidity sensing, information storage, and colored coating // *J. Lumin.* Elsevier B.V., 2021. Vol. 231, № November 2020. P. 117784.
128. Yang D., Wang Y., Liu D., Li Z., Li H. Luminescence modulation: Via cation- π interaction in a lanthanide assembly: Implications for potassium detection // *J. Mater. Chem. C.* 2018. Vol. 6, № 8. P. 1944–1950.

129. Wang X.Y., Yao X., Huang Q., Li Y.X., An G.H., Li G.M. Triple-Wavelength-Region Luminescence Sensing Based on a Color-Tunable Emitting Lanthanide Metal Organic Framework // *Anal. Chem.* 2018. Vol. 90, № 11. P. 6675–6682.
130. Wang X., Jiang Z., Yang C., Zhen S., Huang C., Li Y. Facile synthesis of binary two-dimensional lanthanide metal-organic framework nanosheets for ratiometric fluorescence detection of mercury ions // *J. Hazard. Mater.* 2022. Vol. 423. P. 126978.
131. Lin J., Cheng Q., Zhou J., Lin X., Reddy R.C.K., Yang T., Zhang G. Five 3D lanthanide-based coordination polymers with 3,3,6T13 topology: Structures and luminescent sensor for Hg²⁺ and Pb²⁺ ions // *J. Solid State Chem.* 2019. Vol. 270. P. 339–345.
132. Sun Y.L., Feng X., Guo N., Wang L.Y., Li R.F., Bai R.F. A novel europium coordination polymer based on mixed carboxylic acid ligands: Synthesis, structure and luminescence // *Inorg. Chem. Commun. Elsevier B.V.*, 2016. Vol. 67. P. 90–94.
133. Zheng K., Liu Z., Jiang Y., Guo P., Li H., Zeng C., Ng S.W., Zhong S. Ultrahigh luminescence quantum yield lanthanide coordination polymer as a multifunctional sensor // *Dalt. Trans. Royal Society of Chemistry*, 2018. Vol. 47, № 48. P. 17432–17440.
134. Mellor J.M., Pathirana R. Transformations of 4,9-dimethyl-2,3,7,8-tetraazatetracyclo[7.3.1.0.4,12 06,10]trideca-1,6-diene, a bishydrazone having two bridgehead double bonds // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1.* 1983. P. 2545.
135. Plaut G.W.E. The Preparation of 1,5,6-Trimethylbenzotriazole and 1-Methyl-V-triazole-4,5-dicarboxylic Acid // *J. Am. Chem. Soc.* 1954. Vol. 76, № 22. P. 5801–5802.
136. Mosby W.L. Reactions of Some 1 : 4-Dicarbonyl Systems with Hydrazine. 3997 793. The Reactions // *J. Chem. Soc.* 1957. P. 3997–4003.
137. Boldog I., Rusanov E.B., Chernega A.N., Sieler J., Domasevitch K. V. One- and two-dimensional coordination polymers of 3,3',5,5'-tetramethyl-4,4'-bipyrazolyl, a new perspective crystal engineering module // *Polyhedron.* 2001. Vol. 20, № 9–10. P. 887–897.
138. Tulchinsky Y., Kozuch S., Saha P., Mauda A., Nisnevich G., Botoshansky M., Shimon L.J.W., Gandelman M. Coordination Chemistry of N-Heterocyclic Nitrenium-Based Ligands // *Chem. - A Eur. J.* 2015. Vol. 21, № 19. P. 7099–7110.
139. Imai Y., Nakajima T., Ueda M. Preparation and properties of aromatic polypyrazoles from branched bis- β -diketones and aromatic dihydrazines // *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 1981. Vol. 19, № 6. P. 1421–1426.
140. Lee H.H., Cain B.F., Denny W.A., Buckleton J.S., Clark G.R. Synthesis and characterization of masked aminopyrazolecarboxylic acid synthons // *J. Org. Chem.* 1989. Vol. 54, № 2. P. 428–431.
141. Myles L., Gathergood N., Connon S.J. An Organocatalytic Process for the Hydrolytic Cleavage of Dithianes Mediated by Imidazolium Ions: No Harsh Agents Required // *European J. Org. Chem.* 2015. Vol. 2015, № 1. P. 188–194.
142. Hartner F.W., Cvetovich R.J., Tsay F.-R., Amato J.S., Pipik B., Grabowski E.J.J., Reider P.J. A Highly Convergent Synthesis of a Fibrinogen Receptor Antagonist // *J. Org. Chem.* 1999. Vol. 64, № 21. P. 7751–7755.

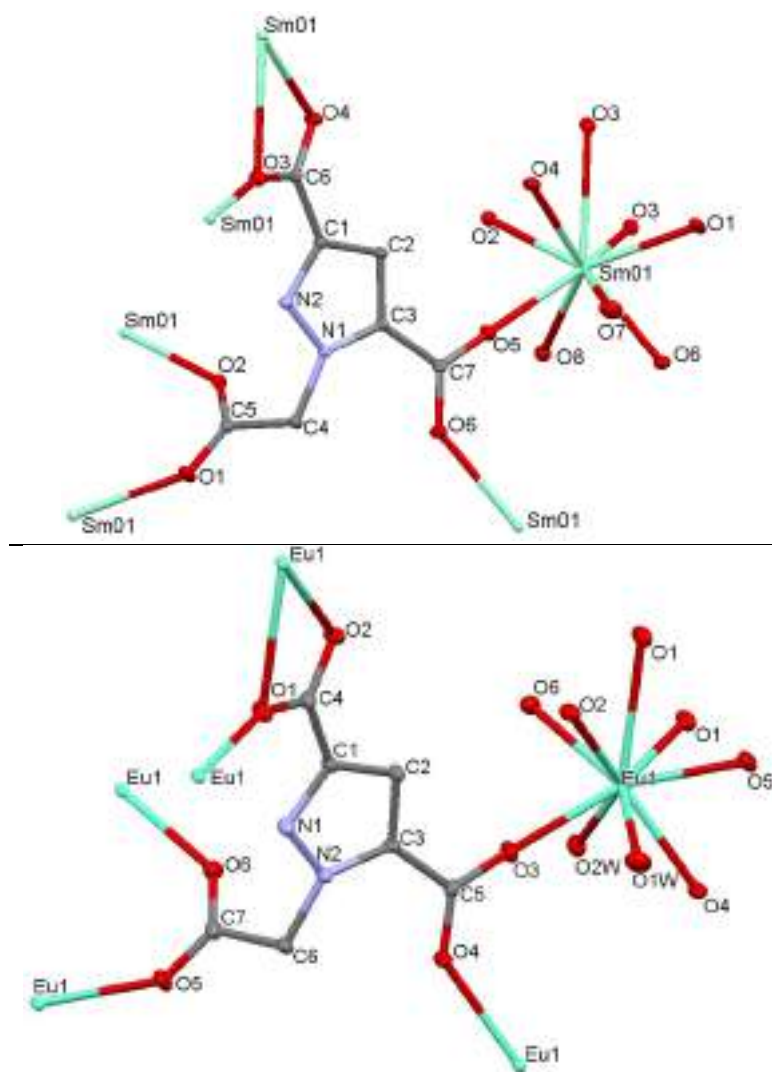
143. Micallef L.S., Loughrey B.T., Healy P.C., Parsons P.G., Williams M.L. Synthesis, spectroscopic characterization, and cytotoxic evaluation of pentasubstituted ruthenocenyl esters // *Organometallics*. 2010. Vol. 29, № 23. P. 6237–6244.
144. Yang T.-H., Silva A.R., Shi F.-N. Six new 3d–4f heterometallic coordination polymers constructed from pyrazole-bridged Cu(II)Ln(III) dinuclear units // *Dalt. Trans.* 2013. Vol. 42, № 38. P. 13997.
145. Ding L., Liu L.H., Shi Q., Sun Y.Q., Wang Y.J., Chen Y.P. Luminescent 3D Lanthanide-Cadmium Heterometal-Organic Frameworks with Chemical Stability and Selective Luminescent Sensing // *Inorg. Chem.* 2017. Vol. 56, № 24. P. 14850–14858.
146. Feng X., Guo N., Li R., Chen H., Ma L., Li Z., Wang L. A facile route for tuning emission and magnetic properties by controlling lanthanide ions in coordination polymers incorporating mixed aromatic carboxylate ligands // *J. Solid State Chem. Elsevier Inc.*, 2018. Vol. 268. P. 22–29.
147. Wang Q., Fan Y., Song T., Xu J., Wang J., Chai J., Liu Y., Wang L., Zhang L. In situ synthesis of a series of lanthanide coordination polymers based on N-heterocyclic carboxylate ligands: Crystal structure and luminescence // *Inorganica Chim. Acta. Elsevier S.A.*, 2015. Vol. 438. P. 128–134.
148. Zhou X.-H., Peng Y.-H., Du X.-D., Wang C.-F., Zuo J.-L., You X.-Z. New 3d–4f Heterometallic Coordination Polymers Based on Pyrazole-Bridged Cu II Ln III Dinuclear Units and Sulfate Anions: Syntheses, Structures, and Magnetic Properties // *Cryst. Growth Des.* 2009. Vol. 9, № 2. P. 1028–1035.
149. Isaeva V.I., Kustov L.M. The application of metal-organic frameworks in catalysis (Review) // *Pet. Chem.* 2010. Vol. 50, № 3. P. 167–180.
150. Ay B., Yildiz E., Protasiewicz J.D., Rheingold A.L. Hydrothermal synthesis, crystal structure and heterogeneous catalytic activity of a novel inorganic-organic hybrid complex, possessing infinite La-O-La linkages // *Inorganica Chim. Acta.* 2013. Vol. 399. P. 208–213.

7. Приложение

Приложение III. Некоторые параметры уточнения кристаллических структур H_3PzAc и комплексов с ней.

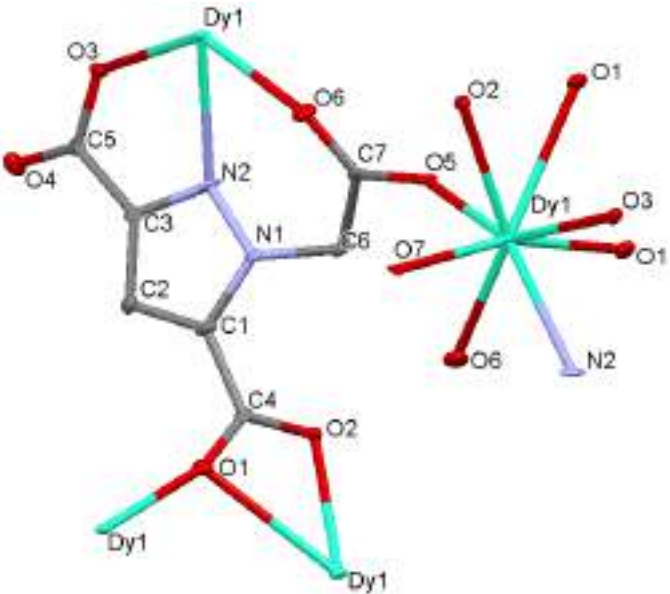
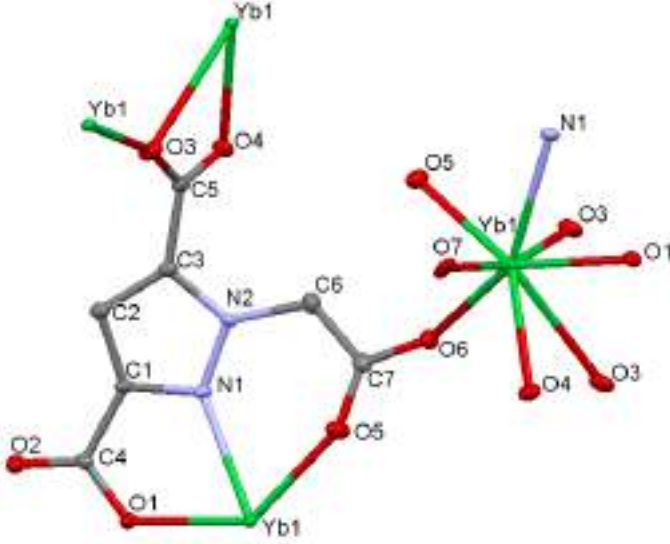
	$\text{H}_3\text{PzAc} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Sm}(\text{PzAc})(\text{H}_2\text{O})_2$	$\text{Eu}(\text{PzAc})(\text{H}_2\text{O})_2$	$\text{Dy}(\text{PzAc})(\text{H}_2\text{O})$	$\text{Yb}(\text{PzAc})(\text{H}_2\text{O})$
Формула	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_8$	$\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_8\text{Sm}$	$\text{C}_7\text{H}_7\text{EuN}_2\text{O}_8$	$\text{C}_7\text{H}_5\text{DyN}_2\text{O}_7$	$\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_7\text{Yb}$
M	250.17	397.50	399.11	391.63	402.17
T (K)	100(2)	293(2)	150(2)	100(2)	296(2)
Сингония, пр. группа	триклинная, $P-1$	триклинная, $P-1$	триклинная, $P-1$	моноклинная, $P2_1/c$	моноклинная, $P2_1/c$
a (Å)	5.1788(17)	8.087(3)	8.1127(6)	7.5288(3)	7.5052(4)
b (Å)	6.596(3)	8.573(4)	8.5722(6)	8.6051(4)	8.5561(4)
c (Å)	16.728(6)	8.793(6)	8.8590(9)	14.6394(6)	14.4742(7)
α (°)	82.689(13)	68.58(3)	68.424(4)	90	90
β (°)	88.748(12)	67.03(3)	66.649(4)	104.415(2)	104.0040(10)
γ (°)	68.365(11)	83.820(17)	83.496(3)	90	90
V (Å ³)	526.7(3)	522.1(5)	525.61(8)	918.57(7)	901.84(8)
Z	2	2	2	4	4
μ (mm ⁻¹)	0.147	5.663	6.006	8.165	10.401
F(000)	260	378	380	732	748
R_{int}	0.0661	0.0136	0.0629	0.0346	0.0225
θ_{max}	30.574	30.574	30.660	30.522	28.281
Число отражений	4533	5375	8327	9813	8293
Независимых отражений ($I >$ $2\sigma(I)$)	2298	3126	2884	2406	2228
Добротность по F^2	1.099	1.114	1.056	1.034	1.127
$R_1 (I > 2\sigma(I))$	0.1008	0.0149	0.0194	0.0233	0.0167
$wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.2690	0.0355	0.0469	0.0452	0.0410
R_1 (все данные) wR_2 (все данные)	0.1190 0.2809	0.0153 0.0356	0.0317 0.0488	0.0304 0.0478	0.0171 0.0412

Приложение П2. Некоторые межатомные расстояния, характеризующие координационный полиэдр кристаллических структур $[Ln(PzAc)(H_2O)_2]_n$.



Sm-X	d, Å
Sm01—O1	2.397(2)
Sm01—O2	2.406(2)
Sm01—O3	2.406(2)
Sm01—O4	2.495(2)
Sm01—O5	2.338(2)
Sm01—O6	2.386(2)
Sm01—O7	2.475(3)
Sm01—O8	2.584(2)
Sm01— μ O3	2.730(2)
Eu-X	d, Å
Eu1—O1	2.399(2)
Eu1—O2	2.478(2)
Eu1—O3	2.334(2)
Eu1—O4	2.373(2)
Eu1—O5	2.400(2)
Eu1—O6	2.400(2)
Eu1— μ O1	2.734(2)
Eu1—O1w	2.486(3)
Eu1—O2w	2.577(2)

Приложение П3. Некоторые межатомные расстояния, характеризующие координационный полиэдр кристаллических структур $[Ln(PzAc)(H_2O)]_n$.

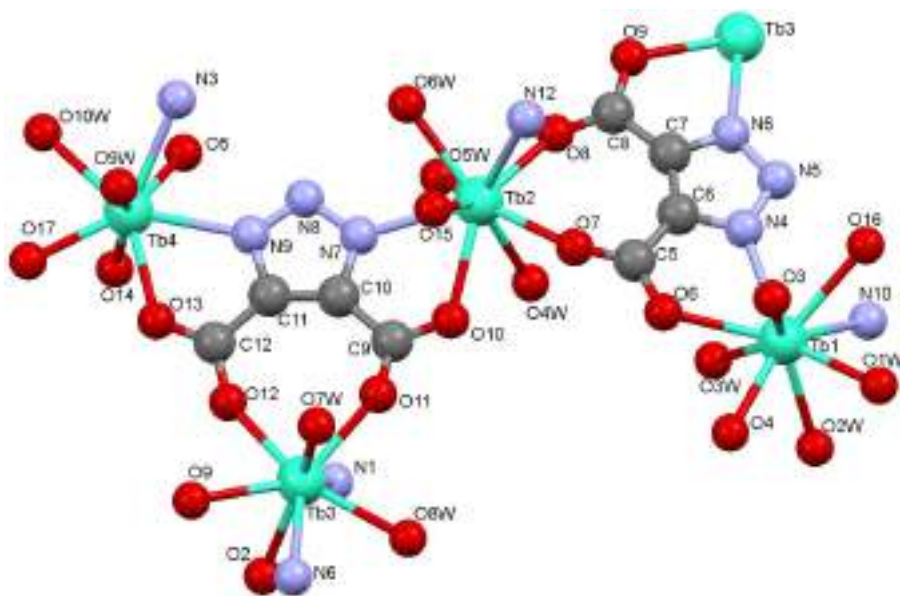
	Dy-X	d, Å
	Dy1—O1	2.309(6)
	Dy1—O2	2.428(5)
	Dy1—O3	2.301(6)
	Dy1—O5	2.240(7)
	Dy1—O6	2.293(6)
	Dy1—O7	2.281(7)
	Dy1— μ O1	2.670(5)
	Dy1—N2	2.480(7)
	Yb-X	d, Å
	Yb1—O1	2.269(2)
	Yb1—O3	2.257(2)
	Yb1—O4	2.383(2)
	Yb1—O5	2.255(2)
	Yb1—O6	2.222(2)
	Yb1—O7	2.224(3)
	Yb1— μ O3	2.714(2)
Yb1—N1	2.449(2)	

Приложение П4. Некоторые параметры уточнения кристаллических структур $\{\text{Tb}_4(\text{TDA})_4(\text{H}_2\text{O})_{10}\cdot 9\text{H}_2\text{O}\}_n$ и $\{\text{Tm}_2(\text{TDA})_2(\text{H}_2\text{O})_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$.

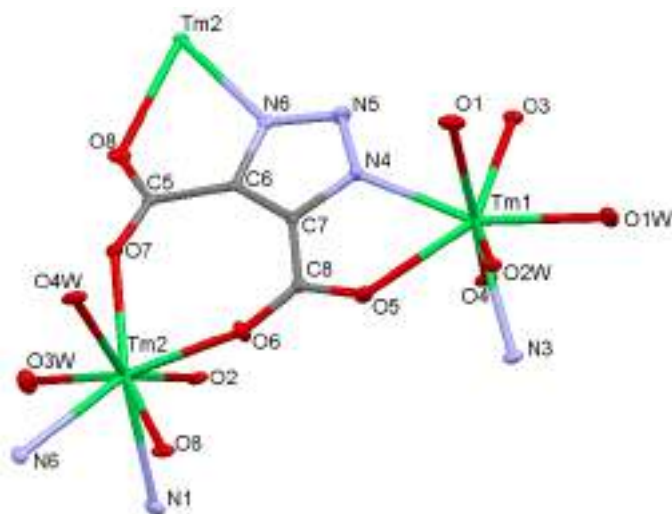
Формула	$\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{Tb}_4\text{N}_{12}\text{O}_{35}$	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_{17}\text{Tm}_2$
<i>M</i>	1526.3	808.14
Сингония	моноклинная	орторомбическая
Пр. гр.	$P2_1$	$P2_12_12_1$
<i>a</i> , Å	12.5956(5)	12.5244(10)
<i>b</i> , Å	12.7245(5)	12.9516(11)
<i>c</i> , Å	13.1780(5)	13.0553(10)
β (°)	90.108(2)	90
<i>V</i> , Å ³	2112.07(14)	2117.7(3)
<i>Z</i>	4	4
μ , мм ⁻¹	6.352	8.419
<i>F</i> (000)	1448	1528
Область θ , град	2.22 – 33.70	2.26 – 32.58
Всего отражений	53894	16496
Независимых отражений	17551	7186
Кол-во переменных	650	301
Добротность по F^2	0.999	1.031
R_1 по $I > 2\sigma(I)$	0.0315	0.0303
wR_2 (все данные)	0.0492	0.0524
$\Delta\rho_{\text{макс}} / \Delta\rho_{\text{мин}}$, e/Å ³	1.147/-1.630	1.08/-1.56

Приложение П5.1. Некоторые межатомные расстояния, характеризующие координационный полиэдр кристаллической структуры $\{[\text{Tb}_4(\text{TDA})_4(\text{H}_2\text{O})_{10}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}\}_n$.

Ln-X	d, Å
Tb1—O3	2.330(5)
Tb1—O4	2.318(4)
Tb1—O6	2.489(5)
Tb1—O16	2.543(4)
Tb1—O1W	2.405(5)
Tb1—O2W	2.567(5)
Tb1—O3W	2.546(7)
Tb1—N4	2.503(6)
Tb1—N10	2.451(7)
Tb2—O7	2.318(5)
Tb2—O8	2.331(5)
Tb2—O10	2.493(5)
Tb2—O15	2.440(5)
Tb2—O4W	2.580(5)
Tb2—O5W	2.481(6)
Tb2—O6W	2.411(5)
Tb2—N7	2.496(6)
Tb2—N12	2.513(6)
Tb3—O2	2.379(5)
Tb3—O9	2.429(4)
Tb3—O11	2.327(5)
Tb3—O12	2.299(5)
Tb3—O7W	2.352(5)
Tb3—O8W	2.428(5)
Tb3—N1	2.495(6)
Tb3—N6	2.473(6)
Tb4—O5	2.410(6)
Tb4—O13	2.420(5)
Tb4—O14	2.258(6)
Tb4—O17	2.298(4)
Tb4—O9W	2.427(5)
Tb4—O10W	2.412(5)
Tb4—N3	2.489(6)
Tb4—N9	2.492(6)



Приложение П5.2. Некоторые межатомные расстояния, характеризующие координационные полиэдры кристаллической структуры $\{[\text{Tm}_2(\text{TDA})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$.



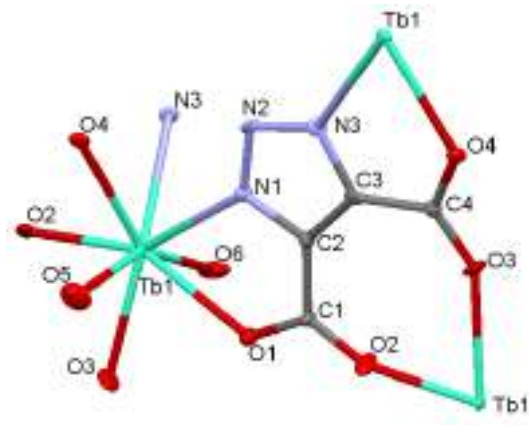
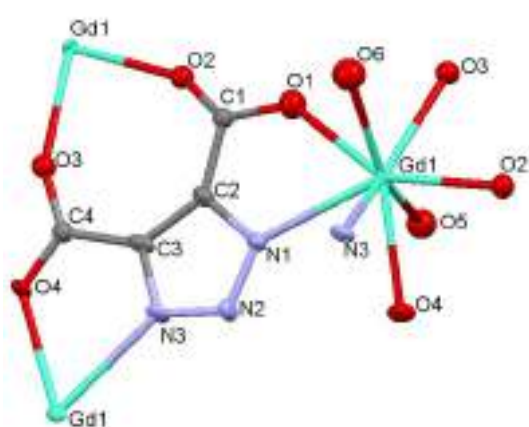
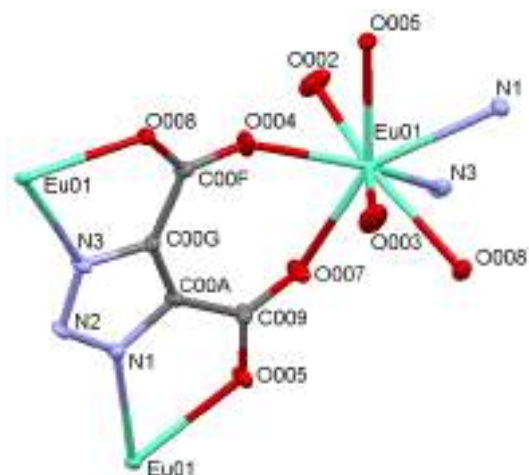
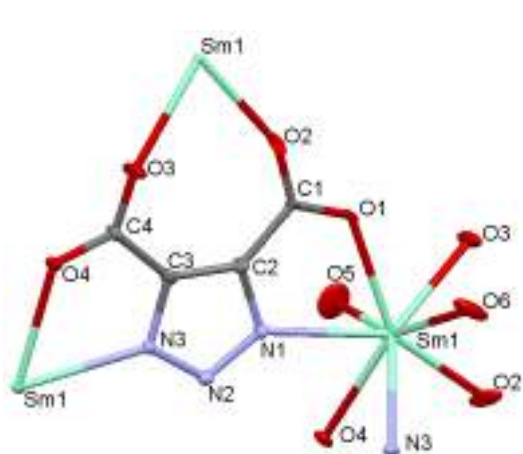
Ln-X	d, Å
Tm2—O2	2.376(4)
Tm2—O6	2.241(5)
Tm2—O7	2.275(4)
Tm2—O8	2.391(5)
Tm2—O3w	2.320(5)
Tm2—O4w	2.321(4)
Tm2—N1	2.432(5)
Tm2—N6	2.437(6)
Tm1—O1	2.221(5)
Tm1—O5	2.338(5)
Tm1—O3	2.371(5)
Tm1—O4	2.415(4)
Tm1—O1W	2.313(4)
Tm1—O2W	2.300(5)
Tm1—N3	2.427(5)
Tm1—N4	2.423(5)

Приложение П6. Некоторые параметры уточнения кристаллической структуры $\{(NMe_2H_2)[Ln(TDA)(HCOO)]\}$.

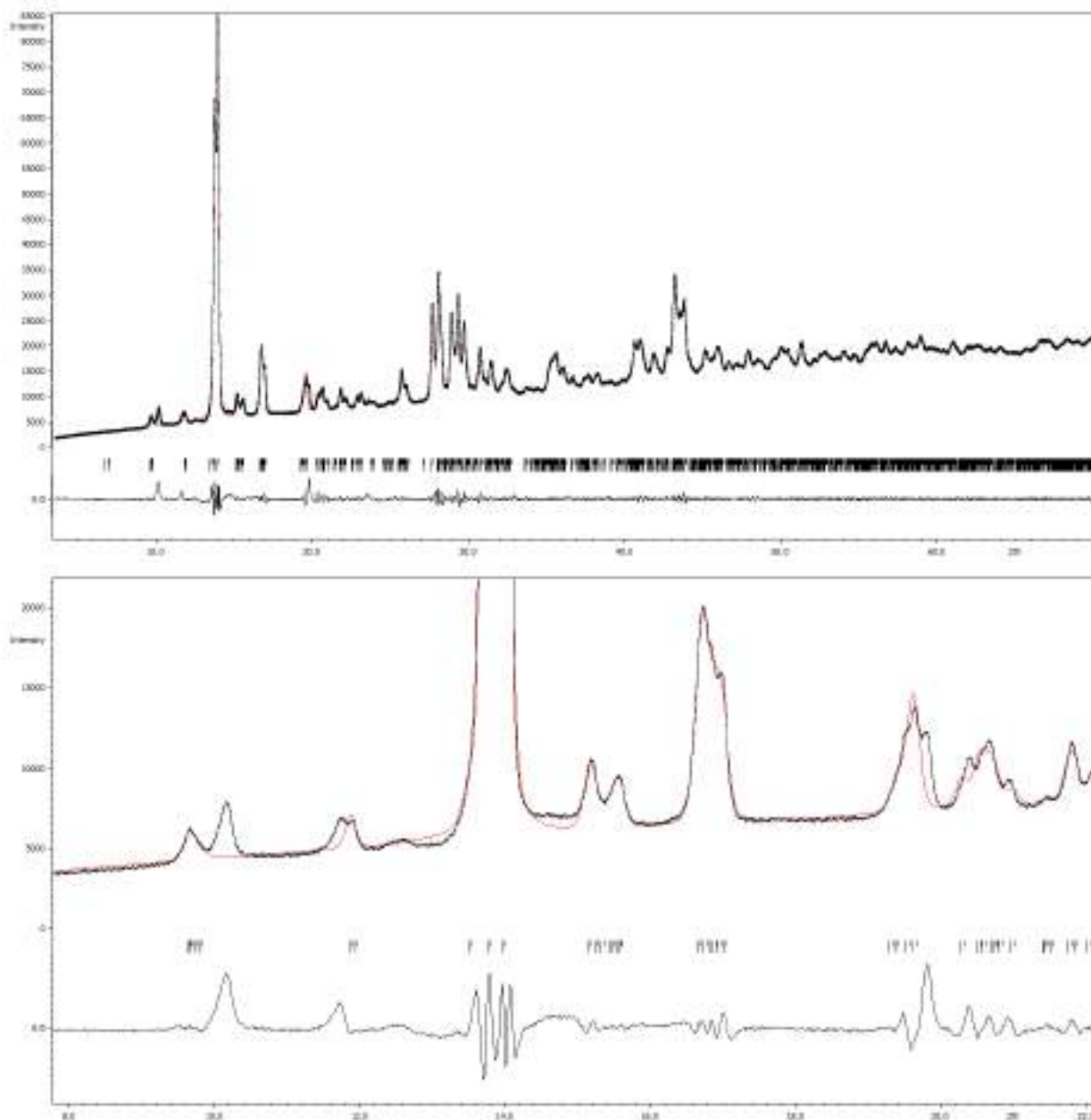
Формула	$C_7H_9N_4O_6Ln \cdot 0.5H_2O$			
	Sm	Eu	Gd	Tb
Ln =				
<i>M</i>	404.54	406.15	411.44	413.11
Сингония	Орторомбическая			
Пр. гр.	Pna2 ₁			
<i>a</i> , Å	12.8521(5)	12.7834(4)	12.8145(9)	12.698(3)
<i>b</i> , Å	10.0035(5)	10.0323(3)	9.9105(6)	9.938(2)
<i>c</i> , Å	8.9281(7)	8.8998(4)	8.8666(6)	8.8513(18)
<i>V</i> , Å ³	1147.85(12)	1141.37(7)	1126.04(13)	1117.0(4)
<i>Z</i>	4			
μ , мм ⁻¹	5.149	5.529	5.924	6.37
<i>F</i> (000)	776	780	784	788
Область θ , град	2.58 – 30.00	2.08 – 30.00	2.60 – 30.50	3.21 – 29.99
Всего отражений	9670	22062	10981	31693
Независимых отражений	3309	3315	3060	3254
Кол-во переменных / ограничений	196	197 / 7	193	197
Добротность по <i>F</i> ²	1.235	1.151	1.132	1.003
<i>R</i> ₁ по $I > 2\sigma(I)$	0.0303	0.0281	0.0460	0.038
<i>wR</i> ₂ (все данные)	0.0616	0.0568	0.0852	0.056
$\Delta\rho_{\text{макс}} / \Delta\rho_{\text{мин}}$, e/Å ³	1.91/-2.645	1.36 / -1.51	2.29/-2.44	1.67/-2.01

Приложение П7. Некоторые межатомные расстояния, характеризующие координационный полиэдр кристаллической структуры комплексов $\{(NMe_2H_2)[Ln(TDA)(HCOO)]\}$.

Параметр	d, Å	Параметр	d, Å
Sm1—O1	2.443(7)	Eu01—O002	2.331(9)
Sm1—O2	2.33(1)	Eu01—O003	2.32(1)
Sm1—O3	2.370(4)	Eu01—O004	2.374(4)
Sm1—O4	2.435(4)	Eu01—O005	2.441(8)
Sm1—O5	2.36(1)	Eu01—O007	2.36(1)
Sm1—O6	2.334(9)	Eu01—O008	2.432(5)
Sm1—N1	2.580(5)	Eu01—N1	2.571(6)
Sm1—N3	2.555(5)	Eu01—N3	2.552(6)
Tb1—O1	2.412(7)	Gd1—O1	2.44(1)
Tb1—O2	2.312(9)	Gd1—O2	2.33(1)
Tb1—O3	2.355(5)	Gd1—O3	2.379(6)
Tb1—O4	2.412(5)	Gd1—O4	2.438(8)
Tb1—O5	2.310(9)	Gd1—O5	2.36(1)
Tb1—O6	2.306(7)	Gd1—O6	2.32(2)
Tb1—N1	2.549(6)	Gd1—N1	2.58(1)
Tb1—N3	2.534(6)	Gd1—N3	2.54(1)



Приложение П8. Профильный анализ комплекса Dy-TDA при помощи ПО Jana2006.

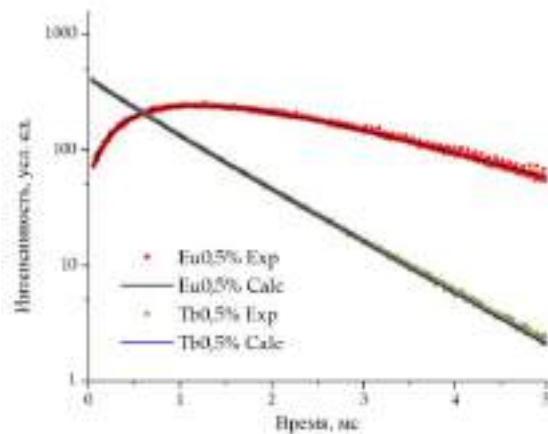
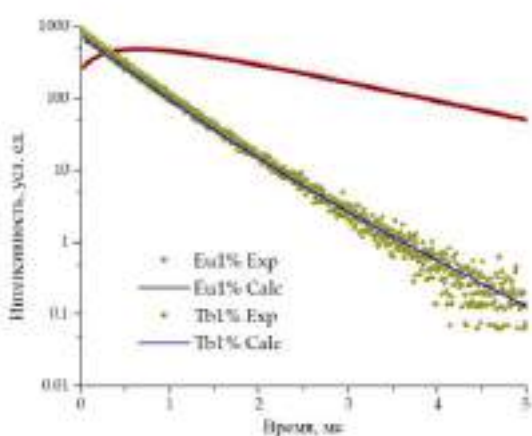
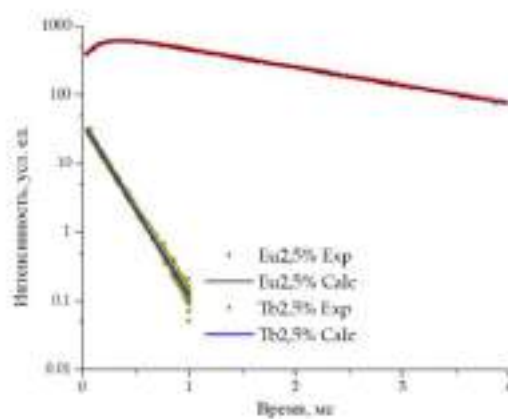
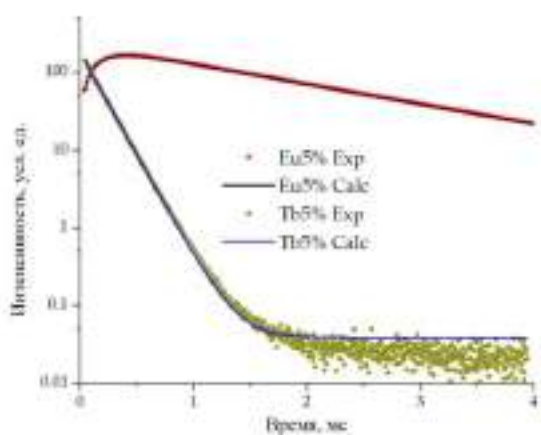
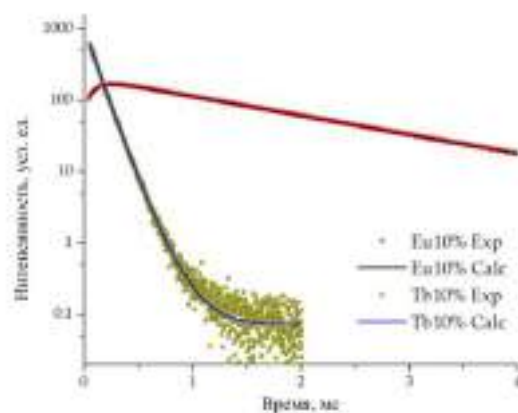
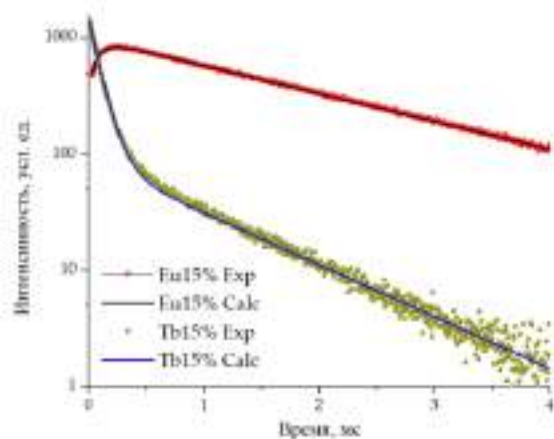


	Dy
<i>a</i>	12.74056(3)
<i>b</i>	12.92160(3)
<i>c</i>	13.1971(4)
β	90.43(1)
<i>V</i>	2107.2(1)
<i>GOF</i>	2.95
<i>R_p</i>	1.19
<i>R_{wp}</i>	2.49

Приложение П9. Некоторые параметры уточнения кристаллических структур соединений $\text{NaH}_2\text{TPz}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и biPz-biPh .

Формула	$\text{NaO}_8\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_7$	$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_4$
M	258.13	342.43
Сингония	триклинная	моноклинная
Пр. гр.	$P-1$	$P2_1$
$a, \text{Å}$	3.4922(4)	10.258(2)
$b, \text{Å}$	9.8537(11)	7.8910(16)
$c, \text{Å}$	14.6508(15)	11.334(2)
$\alpha, ^\circ$	70.450(4)	90
$\beta(^\circ)$	87.247(4)	99.02(3)
$\gamma, ^\circ$	88.551(5)	90
$V, \text{Å}^3$	474.51(9)	906.1(3)
Z	2	2
$\mu, \text{мм}^{-1}$	0.206	0.076
$F(000)$	264	364
Область θ , град	2.193 – 29.975	2.491–29.999
Всего отражений	4951	6872
Независимых отражений	2715	5087
Кол-во переменных	182	240
Добротность по F^2	1.008	1.058
R_1 по $I > 2\sigma(I)$	0.0529	0.0500
wR_2 (все данные)	0.1413	0.1151
$\Delta\rho_{\text{макс}} / \Delta\rho_{\text{мин}}, e/\text{Å}^3$	0.419 / -0.380	0.342/-0.336

Приложение П10. Экспериментальные кинетические кривые затухания люминесценции комплексов $\{(NMe_2H_2)[Eu_xTb_{1-x}(TDA)(HCOO)]\}$, $x=0.15, 0.10, 0.05, 0.025, 0.01, 0.05$ и их теоретическая аппроксимация. λ_{Ex} 280 нм, λ_{Em} (Tb^{3+}) 545 нм, λ_{Em} (Eu^{3+}) 699 нм, $T = 298$ К.



Приложение П11. Параметры элементарных ячеек, рассчитанных по порошковым рентгенограммам, для комплексов $\{[\text{Ln}(\text{PzAc})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$ (Ln = La-Tb).

	La	Ce	Pr	Nd	Gd	Tb
<i>a</i>	8.2488(8)	8.2216(7)	8.1699(8)	8.1770(4)	8.1058(8)	8.1179(7)
<i>b</i>	8.6196(9)	8.6090(7)	8.5612(4)	8.5850(5)	8.5151(6)	8.5127(7)
<i>c</i>	9.0671(7)	9.0314(6)	8.9571(7)	8.9540(4)	8.8624(4)	8.8833(5)
<i>α</i>	68.37(1)	68.44(1)	68.50(1)	68.50(1)	68.61(1)	68.63(1)
<i>β</i>	66.63(1)	66.61(1)	66.64(1)	66.56(1)	66.36(1)	66.18(1)
<i>γ</i>	83.94(1)	83.89(1)	83.87(1)	83.74(1)	83.60(1)	83.54(1)
<i>V</i>	549.54(5)	545.12(8)	534.64(7)	536.09(4)	521.4(4)	522.57(4)
<i>GOF</i>	1.36	1.12	1.38	1.25	1.16	1.48
<i>Rp</i>	8.80	9.93	5.57	5.92	7.48	6.83
<i>Rwp</i>	11.83	11.06	8.60	10.05	12.05	11.65

Параметры элементарных ячеек, рассчитанных по порошковым рентгенограммам, для комплексов $\{[\text{Ln}(\text{PzAc})(\text{H}_2\text{O})]\}_n$ (Ln = Dy-Lu).

	Ho	Er	Tm	Lu
<i>a</i>	7.5659(2)	7.5471(4)	7.5555(4)	7.5180(4)
<i>b</i>	8.6100(3)	8.5855(5)	8.5943(4)	8.5421(7)
<i>c</i>	14.7271(5)	14.6734(4)	14.6887(7)	14.5695(9)
<i>β</i>	105.88(1)	105.99(1)	105.99(1)	106.02(1)
<i>V</i>	922.74(3)	913.99(12)	916.8(8)	899.3(1)
<i>GOF</i>	1.75	2.03	1.66	2.02
<i>Rp</i>	1.76	3.00	7.44	8.21
<i>Rwp</i>	2.76	4.06	10.63	11.09

Приложение П12. Мольные доли Eu^{3+} и Tb^{3+} в комплексах $\{(\text{NMe}_2\text{H}_2)[\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}\text{TDA}(\text{HCOO})] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}\}_n$, определённых методом ЭДРС.

Комплекс	Eu, мол. %	Tb, мол. %
Eu1Tb99-TDA	0.88±0.08	99.12
Eu2.5Tb97.5-TDA	4.15±0.4	95.85
Eu5Tb95-TDA	6.1±0.3	93.9
Eu10Tb90-TDA	10.1±0.6	89.9
Eu15Tb85-TDA	14.9±0.4	85.1

Приложение П13. Полосы ИК-спектров на пропускание и выходы некоторых полученных в работе комплексных соединений.

<i>Соединение</i>	<i>Полосы</i>	<i>Выход</i>
Ln =	{[Ln₄(TDA)₄(H₂O)₁₀]·9H₂O}_n	
Eu	3700-3000 (ш.), 3592, 1604 (оч.с), 1561 (оч.с), 1423 (с), 1377 (оч.сл), 1284 (ср), 1207 (ср), 1152 (с), 1014 (сл), 871 (сл), 827 (сл), 799 (сл), 714 (сл), 667 (сл), 650 (сл), 527 (сл)	85%
Gd	3800-2600 (ш), 1607 (оч.с), 1569 (оч.с), 1427 (с), 1386 (оч.сл), 1289 (ср), 1207 (ср), 1166 (с), 873 (сл), 830 (сл), 799 (сл), 714 (сл), 532 (сл), 445 (сл)	76%
Tb	3700-3000 (ш), 3650, 3592, 1607 (оч.с), 1560 (оч.с), 1425 (с), 1377 (оч.сл), 1287 (ср), 1207 (ср), 1166(с), 1153 (сл), 874 (сл), 837 (сл), 800 (сл), 715 (сл), 668 (сл), 530 (сл)	72%
Er	3800-2800 (ш., сл), 2308 (оч.сл), 1632 (оч.с), 1570 (оч.с), 1432 (оч.с), 1292 (ср), 1169 (с), 834 (с), 799 (ср)	68%
Tm	3700-2800 (ш., сл), 1622 (сл), 1571 (ср), 1431 (оч. с), 1293 (ср), 1168 (с), 839 (с), 799 (ср)	74%
Ln =	{(NMe₂H₂)[LnTDA(HCOO)·0.5H₂O]}_n	
Sm	2828 (оч.сл), 2438 (оч.сл), 1568 (оч.с), 1422 (оч.с), 1370 (ср), 1271 (сл), 1157 (оч.с), 858 (ср), 821 (оч.с), 798 (с), 721 (сл), 662 (оч.сл), 530 (с), 432 (ср)	66%
Eu	3600-2800 (с), 2730 (оч. сл), 2539 (оч. сл), 2436 (оч. сл), 1571 (оч.с.), 1422 (ср), 1369 (ср), 1272 (ср), 1157 (оч.с), 1027 (оч.сл), 1014 (оч.сл), 859 (с), 821 (оч.с), 798 (ср), 783 (ср), 712 (сл), 530 (с), 435 (с)	72%
Gd	3600-2800 (с), 2779 (оч. сл), 2543 (оч. сл), 2443 (оч. сл), 1574 (оч.с.), 1425 (ср), 1370 (ср), 1276 (ср), 1159 (оч.с), 1028 (оч.сл), 1015 (сл), 860(с), 822 (оч.с), 798 (с), 785 (с), 713 (сл), 533 (с), 438 (с)	74%
Tb	3281 (сл), 3104 (ср), 2828 (оч.сл), 2442 (оч. сл), 1564 (оч.с), 1425 (ср.), 1370 (ср), 1276 (ср), 1159 (с), 1015 (сл), 860 (ср), 821 (с), 798 (ср), 712 (ср), 659 (сл), 532 (ср), 437 (ср)	71%
Ln =	{[Ln(PzAc)(H₂O)₂]}_n	
Ce	3573 (сл); 3522 (ср); 3384 (сл); 3142 (ср); 2967 (сл); 1616 (оч. с); 1566 (сл); 1543 (оч. с); 1433 (ср); 1408 (оч. с); 1375 (оч. с); 1296 (с); 1126 (ср); 1019 (ср); 988 (сл); 953 (сл); 934 (сл); 870 (ср); 785 (ср); 706 (сл); 671 (сл); 641 (ср); 611 (ср); 509 (ср)	84%
Pr	3573 (сл); 3514 (ср); 3384 (сл); 3143 (ср); 3003 (сл); 2966 (сл); 1615 (оч. с); 1564 (сл); 1541vs; 1432 (ср); 1410 (оч. с); 1374 (оч. с); 1293 (с); 1125 (ср); 1021 (ср); 988 (сл); 872 (ср); 821 (сл); 785 (ср); 704(сл); 672 (сл); 637 (ср); 611 (ср); 509 (ср).	72%
Nd	3579 (сл); 3512 (ср); 3384 (сл); 3142 (ср); 3010 (сл); 2943 (сл); 1614 (оч. с); 1566 (сл); 1534 (оч. с); 1434 (ср); 1409 (оч. с); 1374 (оч. с); 1293 (с); 1125 (ср); 1021 (ср); 988 (сл); 954 (сл); 870 (ср); 822 (сл); 785 (ср); 704 (сл); 669 (сл); 641 (ср); 611 (ср); 509 (ср)	81%
Sm	3580 (сл); 3512 (ср); 3385 (сл); 3141 (ср); 3007 (сл); 2963 (сл); 1613 (оч. с); 1566 (сл); 1535 (оч. с); 1434 (ср); 1410 (оч. с); 1380 (оч. с); 1293 (с); 1125 (ср); 1021 (ср); 954 (сл); 934 (сл); 870 (ср); 822 (сл); 769 (ср); 705 (сл); 669 (сл); 637 (ср); 611 (ср); 529 (сл); 512 (ср)	69%
Eu	3582 (сл); 3513 (ср); 3386 (сл); 3141 (ср); 3003 (сл); 2963 (сл); 1614 (оч. с); 1567 (сл); 1538 (оч. с); 1434 (ср); 1408 (оч. с); 1374 (оч. с); 1293 (с); 1201 (сл); 1125 (ср); 1021 (ср); 988 (сл); 954 (сл); 934 (сл); 870 (ср); 822 (сл); 785 (ср); 705 (сл); 671 (сл); 637 (ср); 611 (ср); 529 (сл); 509 (ср)	78%
Gd	3584 (сл); 3513 (ср); 3388 (сл); 3141 (ср); 3003 (сл); 2963 (сл); 1616 (оч. с); 1567 (сл); 1545 (оч. с); 1434 (ср); 1400 (оч. с); 1369 (оч. с); 1293 (с); 1125 (ср); 1021 (ср); 988 (сл); 956 (сл); 936 (сл); 870 (ср); 705 (сл); 671 (сл); 637 (ср); 611 (ср); 529 (сл); 509 (ср)	72%
Tb	3582 (сл); 3513 (ср); 3386 (сл); 3141 (ср); 3003 (сл); 2963 (сл); 1614 (оч. с); 1567 (сл); 1538 (оч. с); 1434 (ср); 1408 (оч. с); 1374 (оч. с); 1293 (с);	73%

Приложение П13. Полосы ИК-спектров на пропускание и выходы некоторых полученных в работе комплексных соединений.

Соединение	Полосы	Выход
	1201 (сл); 1125 (сп); 1021 (сп); 988 (сл); 954 (сл); 934 (сл); 870 (сп); 822 (сл); 785 (сп); 705 (сл); 671 (сл); 636 (сп); 611 (сп); 529 (сл); 509 (сп)	
Dy	3500-2500 (ш. оч. с); 1649 (с); 1579 (с); 1528 (с); 1480 (сп); 1461 (сп); 1443 (сп); 1415 (сп); 1395 (с); 1359 (с); 1338 (с); 1309 (сл); 1278 (с); 1224 (сл); 1117 (сп); 1019 (с); 979 (с); 956 (сл); 885 (с); 843 (сп); 791 (сп); 769 (сл); 720 (сп); 685 (сл); 648 (сл); 562 (сп); 526 (сп)	69%
Ho	3500-2500 (ш. оч. с); 1649 (с); 1579 (с); 1528 (с); 1480 (сп); 1461 (сп); 1443 (сп); 1415 (сп); 1395 (с); 1359 (с); 1338 (с); 1309 (сл); 1278 (с); 1224 (сл); 1122(сп); 1015s; 979 (с); 955 (сл); 886 (с); 843 (сп); 791 (сп); 769 (сл); 720 (сп); 685 (сл); 648 (сл); 562 (сп); 528 (сп); 495 (сп)	84%
Er	3500-2500 (ш. оч. с); 1649 (с); 1579 (с); 1528 (с); 1480 (сп); 1461 (сп); 1443 (сп); 1415 (сп); 1395 (с); 1359 (с); 1337 (с); 1309 (сл); 1278 (с); 1224 (сл); 1117 (сп); 1019 (с); 979 (с); 956 (сл); 885 (с); 843 (сп); 791 (сп); 769 (сл); 720 (сп); 685 (сл); 648 (сл); 562 (сп); 528 (сп); 494 (сп)	75%
Tm	3500-2500 (ш. оч. с); 1649 (с); 1579 (с); 1528 (с); 1480 (сп); 1461 (сп); 1443 (сп); 1415 (сп); 1395 (с); 1359 (с); 1338 (с); 1310 (сл); 1278 (с); 1224 (сл); 1117 (сп); 1020 (с); 983 (с); 885 (с); 843 (сп); 791 (сп); 769 (сл); 720 (сп); 685 (сл); 648 (сл); 562 (сп); 530 (сп); 493 (сп)	84%
Yb	3500-2500 (ш. оч. с); 2400 (ш. сп); 1649 (с); 1579 (с); 1531 (с); 1481 (сп); 1462 (сп); 1443 (сп); 1415 (сп); 1395 (с); 1359 (с); 1338 (с); 1309 (сл); 1278 (с); 1224 (сл); 1117 (сп); 1019 (с); 979 (с); 885 (с); 843 (сп); 791 (сп); 721 (сп); 684 (сл); 648 (сл); 562 (сп); 528 (сп); 495 (сп)	84%
Lu	3500-2500 (ш. оч. с); 1649 (с); 1579 (с); 1528 (с); 1478 (сп); 1461 (сп); 1443 (сп); 1415 (сп); 1395 (с); 1359 (с); 1338 (с); 1309 (сл); 1278 (с); 1223 (сл); 1117 (сп); 1019 (с); 979 (с); 956 (сл); 885 (с); 843 (сп); 791 (сп); 769 (сл); 720 (сп); 685 (сл); 648 (сл); 562 (сп); 528 (сп); 495 (сп)	80%