МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Лунёв Алексей Михайлович

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

1.4.1 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Москва – 2022

Работа выполнена в лаборатории химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов кафедры неорганической химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Научный руководитель — **Белоусов Юрий Александрович**
кандидат химических наук

Официальные оппоненты

Лазоряк Богдан Иосипович
доктор химических наук, профессор, химический факультет, Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, профессор кафедры химической технологии

Савинкина Елена Владимировна
доктор химических наук, профессор, Институт тонкой химической технологии имени М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА, профессор кафедры неорганической химии

Любов Дмитрий Михайлович
кандидат химических наук, Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева, старший научный сотрудник

Защита диссертации состоится 23 декабря 2022 г. в 17:00 часов на заседании диссертационного совета МГУ.014.8 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские горы, д.1, стр.3, Химический факультет, аудитория 446.

E-mail: lunev94@yandex.ru (Лунёв А.М., соискатель), ea_er@mail.ru, (Еремина Е.А., ученый секретарь диссертационного совета МГУ.014.8).

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: https://istina.msu.ru/dissertations/497303780/

Автореферат разослан 21 ноября 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета МГУ.014.8,
кандидат химических наук — Еремина — Е.А. Еремина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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[1] (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.

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-

[1] Этот термин является устоявшимся русским аналогом англоязычного термина MOF, Metal-Organic Frameworks

дикарбоновой кислоты **(H_3TDA)** и 1-карбоксиметил-[1*H*]-пиразол-3,5-дикарбоновой кислоты **(H_3PzAc)**, а также смешаннометаллические комплексные соединения.

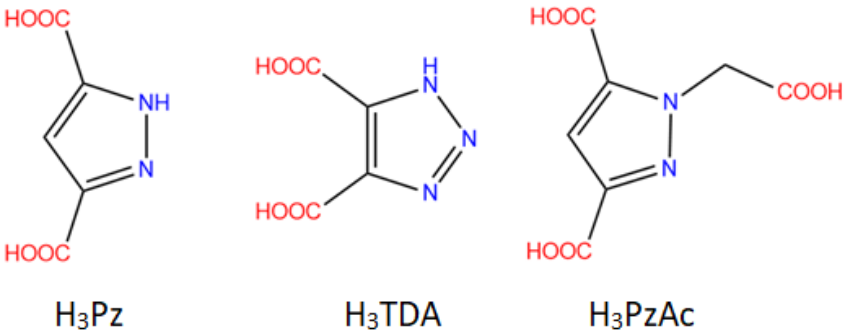

Рисунок 1. *Карбоновые кислоты, используемые в работе.*

Конкретные задачи работы

1. Синтез лигандов, включая ранее не описанный лиганд 1-карбоксиметил-[1*H*]-пиразол-3,5-дикарбоновоую кислоту, их характеризация 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 сенсибилизации 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 всесторонне исследовано семейство разнолигандных анионнных комплексов лантаноидов, содержащих анионы TDA^{3-} и $HCOO^-$, а также катионы диметиламмония, что позволило создать первый ратиометрический сенсорный материал для определения ионов Zn^{2+} в водных растворах.

Положения, выносимые на защиту

- Методики воспроизводимого гидротермального и сольвотермального синтеза комплексов лантаноидов с остатками азолкарбоновых кислот, а также выявленные области существования их различных структурных типов по ряду лантаноидов
- Результаты исследования люминесцентных свойств полученных соединений, в том числе выявленные эффекты подавления концентрационного тушения при «разбавлении» катионов Eu^{3+} ионами Gd^{3+} и сенсибилизации люминесценции ионов Eu^{3+} ионами Tb^{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.
- Результаты исследования сенсорного материала на основе комплекса $\{(NMe_2H_2)[(Ln(TDA)(HCOO)]\}_n$, $Ln=Eu_{0.1}Tb_{0.9}$, проявляющего селективный ратиометрический люминесцентный сенсорный отклик на катионы 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 OH-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. Монокристальный 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Введение

В данном разделе обоснована актуальность темы работы, её научная новизна и практическая значимость, а также сформулированы цели и задачи исследования.

2. Обзор литературы

В данном разделе обсуждаются основные сведения о люминесценции комплексов лантаноидов, строение и свойства комплексов лантаноидов, комплексов с анионами азолкарбоновых кислот, а также основные типы люминесцентных сенсорных материалов на основе комплексов Ln^{3+} и возможные механизмы сенсорного отклика. Рассмотрены основные достижения в разработке ратиометрических сенсоров на основе смешаннометаллических производных Ln^{3+}.

3. Экспериментальная часть

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов $NaH_2TPz{\cdot}2H_2O$, biPz-biPh и $\{(NMe_2H_2)[LnTDA(HCOO){\cdot}0.5H_2O]\}_n$ (Ln = Gd, Sm) проводили с использованием дифрактометра Bruker D8 Quest с детектором Photon III при температуре 100(2) К, использовалось MoKα излучение (λ = 0.71073 Å), 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, использовалось MoKα излучение (λ = 0.71073 Å), 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_α, λ = 1.54187 Å) 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 $см^{-1}$. ***Термогравиметрию*** с дифференциальным термическим анализом и масс-спектрометрией отходящих газов проводили на приборе Diamond Pyris TG/DTA 2002 на воздухе, скорость нагревания 10°С/мин. ***ЯМР-спектры*** на ядрах ^1H и ^{13}C регистрировали на спектрометре Avance-400 (Bruker).

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 помещали 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 ускоряющим напряжении 15 кВ с фокусным расстоянием 7 мм в режиме низкого вакуума (N_2, 40 Па). Соотношение лантаноидов определялось по 8 точкам образца.

Синтез лиганда **H_3Pz** проводили по стандартной методике окислением перманганатом калия метильных групп 3,5-диметил-1*H*-пиразола. Синтез лиганда **H_3TDA** проводили по стандартной методике окислением [1*H*]-1,2,3-бензотриазола перманганатом калия. Синтез **H_3PzAc** проводили по модифицированной методике для получения аналогичного производного имидазола в три стадии. Из ранее полученной **H_3Pz** синтезировали диметиловый эфир, вступающий в реакцию с метилхлорацетатом. Образующийся триметиловый эфир 1-карбоксиметил-[1*H*]-пиразол-3,5-дикарбоновой кислоты гидролизовали водной щёлочью с последующим подкислением для получения кристаллов **H_3PzAc**. Дигидрат мононатриевой соли [1H]-пиразол-3,4,5-трикарбоновой кислоты (**$NaH_2TPz{\cdot}2H_2O$**) получили при окислении 3,3',5,5'-тетраметил-4,4'-бипиразола пероксидом водорода в среде азотной кислоты (катализатор Fe^{3+}). 3,3',5,5'-тетраметил-1,1'-дифенил-1*H*,1'*H*-4,4'-бипиразол (**biPz-biPh**) получали по стандартной методике.

Синтез комплексных соединений проводили гидротермальным (для $\{[Ln_2(HPz)_3(H_2O)_6]\}_n$, , $\{[Ln_4(TDA)_4(H_2O)_{10}]\cdot 9H_2O\}_n$ и $\{[Ln(PzAc)(H_2O)_x]\}_n$, x=1, 2) и сольвотермальным (смесь ДМФ-вода, для $\{(NMe_2H_2)[LnTDA(HCOO)]\cdot 0.5H_2O\}_n$ и $[Ln(Pz)(H_2O)]\cdot 1.5H_2O$) методами. В тефлоновый контейнер объёмом 10 мл добавляли эквимолярные смеси нитрата лантаноида, карбоновой кислоты и необходимое количество NaOH, а также растворитель (степень заполнения 0,6-0,8). Контейнер помещали в стальной автоклав и нагревали при температурах 150-180°C в течение двух суток. Кристаллы комплексов, пригодные для РСА, формировались при медленном охлаждении (1-2°C/час).

Смешаннометаллические соединения получали по методикам, аналогичным комплексам индивидуальных металлов, используя соли лантаноидов в необходимом соотношении. При необходимости получения больших количеств (например, для сенсорных исследований), синтез масштабировался на тефлоновые контейнеры 25 и 85 мл.

Обезвоживание кристаллогидратов проводили нагреванием навески комплекса на масляной бане при температурах 150-200°C в течение 3-4 часов в динамическом вакууме.

Построение градуировочных зависимостей для ***содержания H_2O в D_2O*** и органических растворителях для комплексов состава $\{[(Eu_xTb_{1-x})_4(TDA)_4]\}_n$ и $\{[Eu_xTb_{1-x}(PzAc)]\}_n$ проводили следующим образом: 10 мг комплекса помещали в кварцевую ампулу с плотно прилегающей крышкой и суспендировали с аликвотой растворителя необходимого состава. Смеси растворителей были приготовлены из коммерческих препаратов и бидистиллированной воды.

Для построения градуировочной зависимости ***концентрации Zn^{2+} в H_2O*** к 15 мг комплекса в кварцевой ампуле добавляли аликвоту раствора нитрата цинка в ацетатном буфере (pH = 5.2) объёмом 500 мкл и разбавляли водой до объёма 3 мл.

4. Обсуждение результатов

4.1. Синтез лигандов

Лиганды **H_3Pz** и **H_3TDA** получаются по известным методикам. Лиганд **H_3PzAc** представляет собой продукт нуклеофильного замещения галогена в галогенуксусном эфире атомом азота пиразольного кольца. Общий выход по трём стадиям составляет 45%. Продукт охарактеризован методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, а также РСА монокристаллов (рисунок 2).

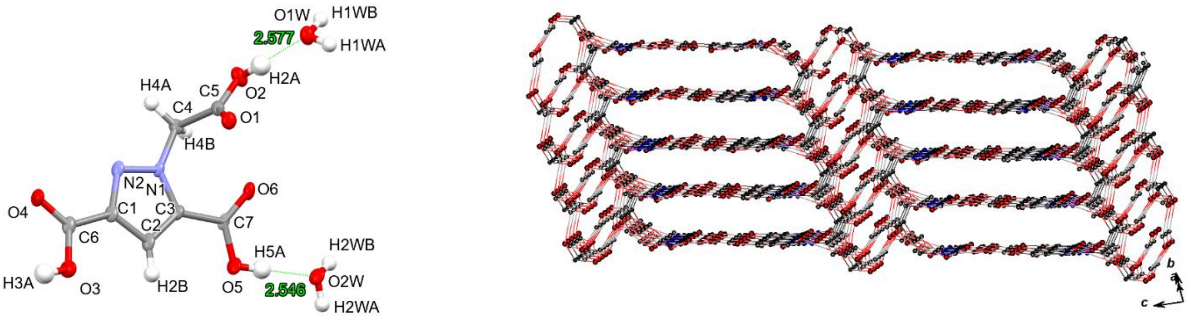

Рисунок 2. *Молекулярная структура (слева) и упаковка молекул в кристаллической структуре (справа) дигидрата 1-карбоксиметил-[1H]-пиразол-3,5-дикарбоновой кислоты.*

Кислота **H_3PzAc** кристаллизуется в виде дигидрата. Молекулы воды связаны с карбоксильными группами водородными связями. Для расширения круга объектов была предпринята попытка синтеза лиганда с фрагментом бипиразола, который получили по известным методикам в 2 стадии (рисунок 3, слева). На последней стадии синтеза предполагалось окислить метильные группы в карбоксильные, однако различные испробованные окислительные системы ($KMnO_4$ в H_2O или H_2SO_4, CrO_3/H_2SO_4 и др.) не позволили выделить ожидаемый продукт. Показано, что окисление 3,3',5,5'-тетраметил-4,4'-бипиразола надазотной кислотой в присутствии каталитических количеств Fe^{3+} приводит к разрушению одного из ароматических колец пиразола и позволяет получить ранее не описанную натриевую соль [1*H*]-пиразол-3,4,5-трикарбоновой кислоты, которая кристаллизуется в виде дигидрата. Координационный полиэдр иона натрия описывается редкой для него искажённой пентагональной пирамидой с включением атома азота в координационную сферу. В структуре реализуется стекинг-взаимодействие между

ароматическими кольцами пиразолов, а также водородные внутримолекулярные связи, образующие редкую систему из двух конденсированных водородно-связанных семичленных циклов (рисунок 3, справа). Низкий выход реакции окисления (17%) не позволил наработать достаточного количества NaH_2TPz для получения соединений с РЗЭ.

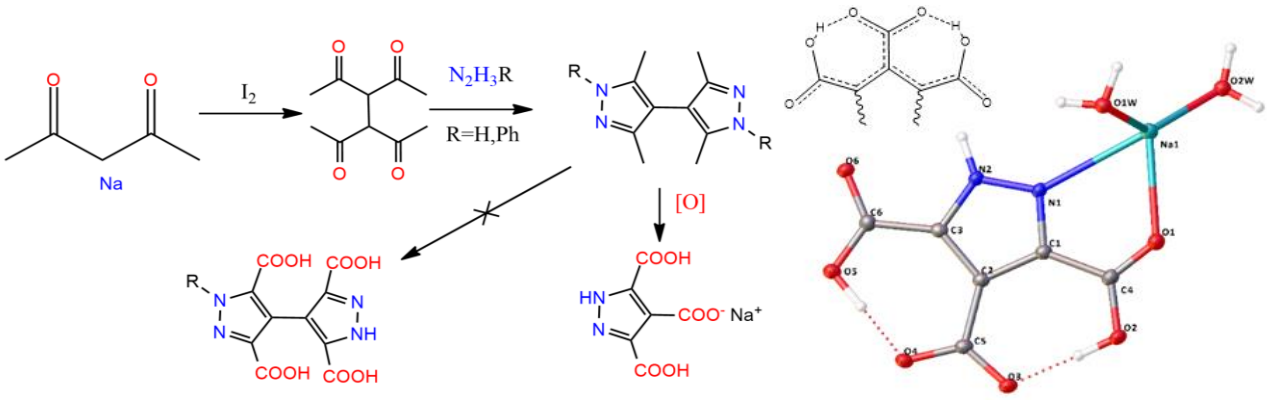

Рисунок 3. *Предполагаемая схема синтеза тетракарбоновой кислоты на основе бипиразола (слева) и молекулярная структура $NaH_2TPz \cdot 2H_2O$ – продукта стадии окисления.*

Конденсация фенилгидразина с 3,4-диацетилгексан-2,5-дионом приводит к образованию 3,3',5,5'-тетраметил-1,1'-дифенил-1*H*,1'*H*-4,4'-бипиразола (biPz-biPh). Перекристаллизация из горячего ДМСО позволила получить монокристаллы, пригодные для РСА, и впервые установить структуру biPz-biPh. В кристаллах отсутствуют молекулы растворителя, а также отсутствует стекинг-взаимодействие между ароматическими системами молекулы. Ароматические фрагменты лежат в разных плоскостях, что свидетельствует об отсутствии сопряжения между ними (рисунок 4).

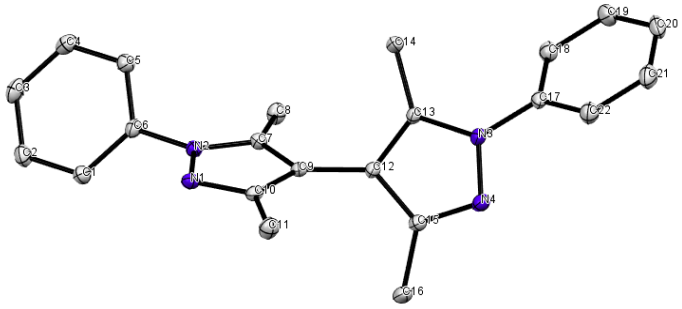

Рисунок 4. *Молекулярная структура biPz-biPh.*

Стадия окисления метильных групп различными реагентами ($KMnO_4$ в бензоле в присутствии 18-краун-6, CrO_3/H_2SO_4, HNO_3/H_2O_2 и др.) проходит с образованием смеси продуктов, не поддающихся разделению и идентификации, в связи с чем дальнейшее получение карбоксилатов РЗЭ не проводили.

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

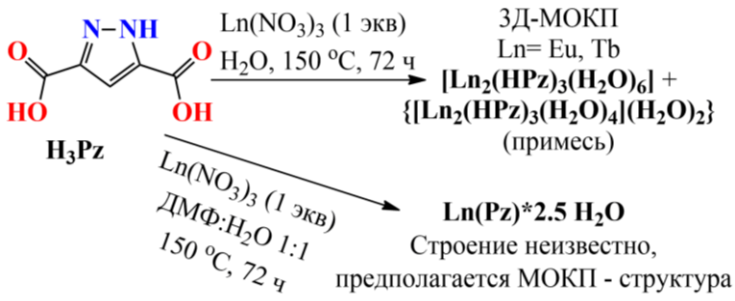

Схема 1. *Синтез комплексов с H_3Pz, полученных в настоящей работе.*

Воспроизведение литературных методик синтеза позволяет получать в гидротермальных условиях изоструктурные комплексы состава $\{[Ln_2(HPz)_3(H_2O)_6]\}_n$ (Ln = Eu, Tb), являющиеся координационными полимерами. Комплексы проявляют яркую люминесценцию под действием УФ-излучения при

комнатной температуре, что коррелирует с литературным значением энергии триплетного уровня лиганда в 23 900 $см^{-1}$.

Соединения $\{[(Eu_xTb_{1-x})_2(HPz)_3(H_2O)_6]\}_n$, содержащие ионы европия и тербия, перспективны для применения в качестве сенсоров на определение H_2O в D_2O и других растворителях, поскольку колебание О-Н связей вызывает тушение люминесценции Eu^{3+} значительнее, чем для Tb^{3+}. В МОКП предполагается статистическое распределение ионов, близких по радиусу, что должно приводить к получению смешаннометаллического однофазного продукта при использовании смеси солей лантаноидов в необходимом соотношении в качестве реагентов. Рентгенофазовый анализ смешаннометаллических порошков подтверждает изоструктурность соединений монометаллическим комплексам $\{[Ln_2(HPz)_3(H_2O)_6]\}_n$.

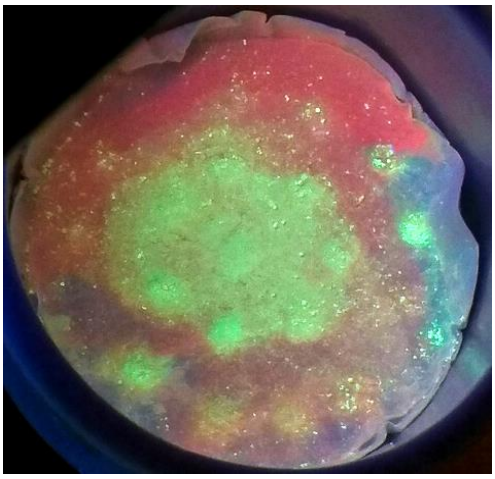

Рисунок 5. *Разнородная люминесценция соединений* $\{[(Eu_xTb_{1-x})_2(HPz)_3(H_2O)_6]\}_n$.

Однако при фотовозбуждении европий-тербиевых соединений УФ-излучением 254 нм продукт гидротермальной обработки проявляет разнородную люминесценцию, демонстрируя разделение на две фазы (рисунок 5). Варьирование условий синтеза (pH, время гидротермальной обработки, концентрации реагентов) не позволило получить равномерно люминесцирующих соединений. В качестве причины подобного разделения фаз можно предположить образование комплексных соединений с различным количеством молекул воды в координационной сфере лантаноида, что упоминается в литературе в качестве «несущественной примеси» и существенно влияет на люминесценцию смешаннометаллических соединений. Механическое разделение фаз позволило зарегистрировать их спектры люминесценции, в которых проявляются полосы испускания обоих ионов Tb^{3+} и Eu^{3+} (рисунок 6).

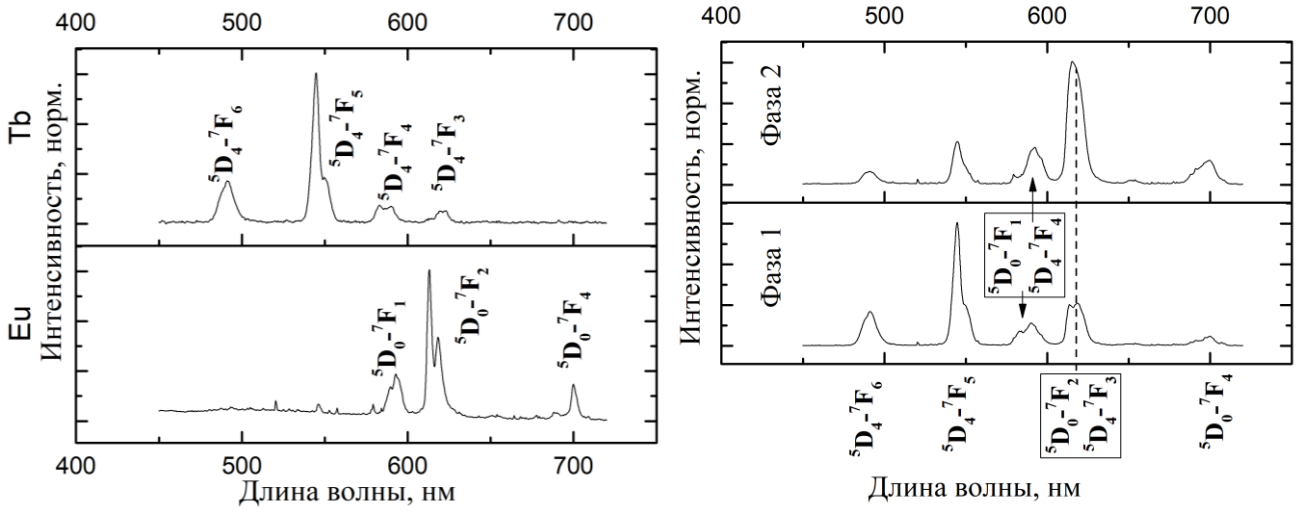

Рисунок 6. *Спектры люминесценции* $\{[Tb_2(HPz)_3(H_2O)_6]\}_n$ *и* $\{[Eu_2(HPz)_3(H_2O)_6]\}_n$ *(слева), а также двух фаз смешаннометаллических* $\{[(Eu_xTb_{1-x})_2(HPz)_3(H_2O)_6]\}_n$.

Переход от гидротермальных условий синтеза к сольвотермальным произведён заменой среды на смесь растворителей диметилформамид-вода в соотношении 1:1 с целью уменьшения количества координированных центральным атомом молекул воды и улучшению люминесцентных характеристик. Варьирование условий синтеза не позволило получить пригодных для РСА монокристаллов. Состав продуктов реакции $[Ln(Pz)(H_2O)]\cdot 1.5H_2O$ (Ln = Eu, Tb) установлен по данным термического анализа. Соотношение Ln^{3+}:Pz^{3-} в составе комплекса оказывается 1:1, что для соединений лантаноидов с H_3Pz ранее не наблюдалось в литературе. По-видимому, ДМФ или продукт его гидролиза – диметиламин – играют в реакционной смеси роль мягкого основания, способствующего образованию соединения с полностью депротонированным лигандом.

Дифрактограммы соединений $[Ln(Pz)(H_2O)]\cdot 1.5H_2O$ свидетельствуют о высокой степени аморфности образцов. По данным РФА, синтезированные образцы не содержат в качестве значительных примесей гидроксидов или формиатов лантаноидов, а также других известных соединений лантаноидов с **H_3Pz**. Комплексы европия и тербия оказываются изоструктурными. Нерастворимость полученных порошков в воде и множестве органических растворителей свидетельствуют о возможной полимерной структуре комплексов.

$[Ln(Pz)(H_2O)]\cdot 1.5H_2O$ (Ln = Eu^{3+}, Tb^{3+}) проявляют интенсивную люминесценцию под действием УФ-излучения 254 нм при комнатной температуре. Люминесценция обоих комплексов содержит типичные полосы испускания $^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ (j = 0 – 4) иона Eu^{3+} и $^5D_4 \rightarrow {}^7F_j$ (j = 6 – 3) иона Tb^{3+}. В спектрах люминесценции обоих комплексов не наблюдается полосы, связанной с фосфоресценцией лиганда, что свидетельствует об эффективной передаче возбуждения с триплетного уровня лиганда на возбуждённые уровни лантаноида.

Смешаннометаллические комплексы получены в аналогичных условиях при использовании в качестве реагентов смеси нитратов тербия и европия в необходимом соотношении. Данные РФА показывают изоструктурность $[Eu_xTb_{1-x}(Pz)(H_2O)]\cdot 1.5H_2O$ монометаллическим соединениям. В отличие от комплексов $\{[(Eu_xTb_{1-x})_2(HPz)_3(H_2O)_6]\}_n$, соединения проявляют равномерную люминесценцию под действием УФ-излучения.

В спектрах люминесценции $[Eu_xTb_{1-x}(Pz)(H_2O)]\cdot 1.5H_2O$ проявляются полосы излучения обоих ионов лантаноидов. С ростом доли Eu^{3+} в соединении цвет люминесценции переходит от зелёного через жёлтый к красно-оранжевому (рисунок 7). При этом соотношение полос люминесценции иона Tb^{3+} $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ к полосе иона Eu^{3+} $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ меняется линейно от

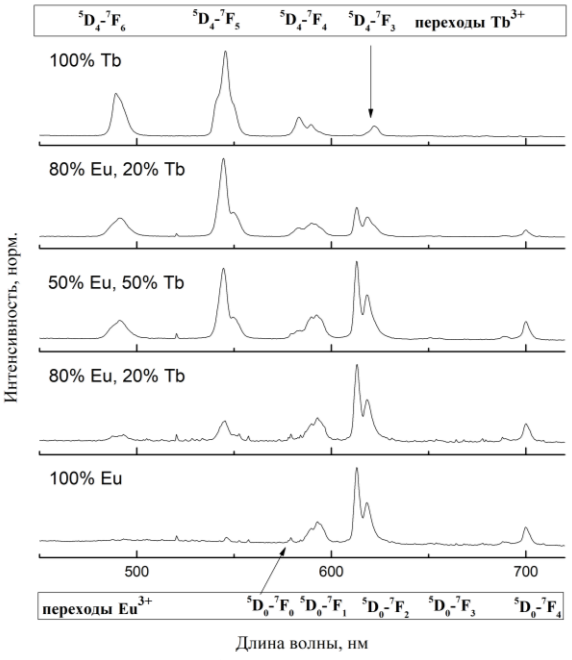

Рисунок 7. *Спектры люминесценции $[Ln(Pz)(H_2O)\cdot 1{,}5H_2O]$ (n = Eu^{3+}, Tb^{3+}, $(Eu_xTb_{1-x})^{3+}$) под действием 254 нм УФ-излучения.*

содержания европия. Подобное поведение люминесценции не типично для статистического распределения лантаноидов по кристаллической структуре, где обычно наблюдается перенос возбуждения с Tb^{3+} на Eu^{3+}, и интенсивность полос испускания иона европия выше, чем тербия.

Совокупность фактов (в первую очередь, окончательно не доказанная однофазность соединений с приписанным составом $[Ln(Pz)(H_2O)\cdot 1.5H_2O]$) не позволяет протестировать соединения, содержащие производные формы H_3Pz в своём составе, в качестве сенсорных материалов.

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

Кислота H_3TDA в полностью депротонированном виде не содержит связей-тушителей люминесценции O-H, N-H и C-H, что предполагает снижение колебательной релаксации возбуждённого состояния Ln^{3+}. В литературе комплексы лантаноидов с анионами H_3TDA в качестве лиганда изучены только для ряда La-Gd.

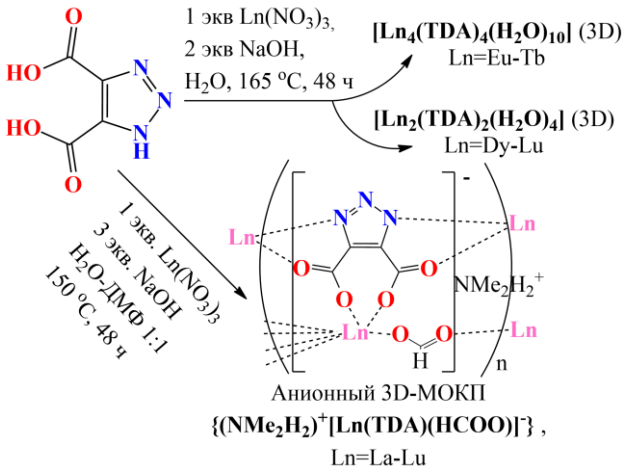

Схема 2. *Синтез комплексов лантаноидов с H_3TDA, изученных в настоящей работе.*

Гидротермальным методом синтеза по модифицированной литературной методике получены монокристаллы соединений $\{[Tb_4(TDA)_4(H_2O)_{10}]\cdot 9H_2O\}_n$ и $\{[Tm_2(TDA)_2(H_2O)_4]\cdot 5H_2O\}_n$, и впервые определена их структура. Комплекс Tb^{3+}, по данным РСА монокристалла, содержит 4 атома лантаноида с различным координационным окружением, 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 положения 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. Металлорганический каркас образует трёхмерную полимерную сетку (рисунок 8), поры которой заполнены молекулами воды. Термический анализ подтверждает состав полученного комплекса.

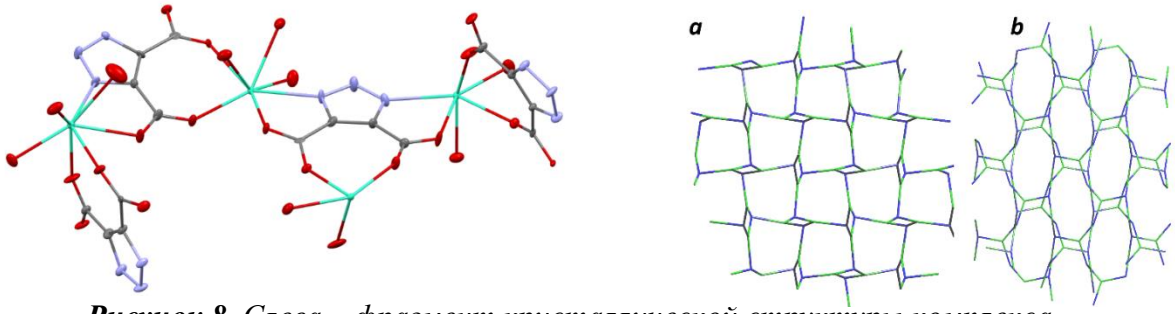

Рисунок 8. *Слева – фрагмент кристаллической структуры комплекса $\{[Tb_4(TDA)_4(H_2O)_{10}]\cdot 9H_2O\}_n$. Справа – топологическое представление структуры вдоль кристаллографических осей a и b.*

Комплекс тулия описывается составом $\{[Tm_2(TDA)_2(H_2O)_4]\cdot 5H_2O\}_n$ и представляет собой трёхмерный координационный полимер, содержащий два иона тулия с различным координационным окружением (рисунок 9). При этом оба неэквивалентных иона обладают к.ч. = 8, и содержат по две молекулы воды в координационной сфере, два атома азота кольца триазола, а также четыре атома кислорода карбоксильных групп. Всего к каждому иону Tm^{3+} координировано три аниона TDA^{3-}. Внешнесферные молекулы воды располагаются в каналах структуры и связаны с ней водородными связями. Термический анализ подтверждает данные РСА.

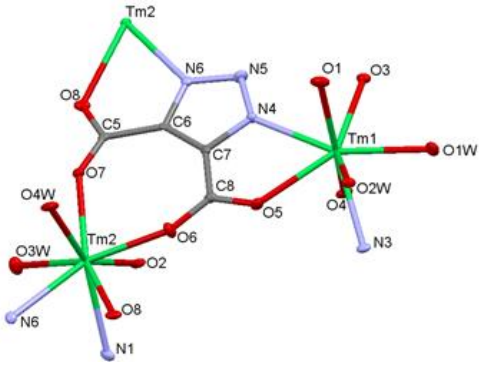

Рисунок 9. *Фрагмент кристаллической структуры комплекса $Tm_2(TDA)_2(H_2O)_4\cdot 5H_2O$.*

Теоретические рентгенограммы установленных структур оказываются похожими друг на друга. РФА показал, что комплекс Eu^{3+} обладает типом структуры $\{[Ln_4(TDA)_4(H_2O)_{10}]\cdot 9H_2O\}_n$, а комплексы Ho-Lu – типом структуры $\{[Tm_2(TDA)_2(H_2O)_4]\cdot 5H_2O\}_n$. Для образцов комплексов Tb и Dy наблюдается образование обеих фаз (рисунок 10). Несмотря на неоднофазность комплекса Tb^{3+}, смешаннометаллические соединения Eu-Tb получаются однофазными при использовании смеси двух солей в необходимом соотношении в качестве реагентов и изоструктурными $\{[Ln_4(TDA)_4(H_2O)_{10}]\cdot 9H_2O\}_n$ (рисунок 11). Вхождение заданного при смеси реагентов соотношения лантаноидов подтверждается методом ЭДРС (таблица 1).

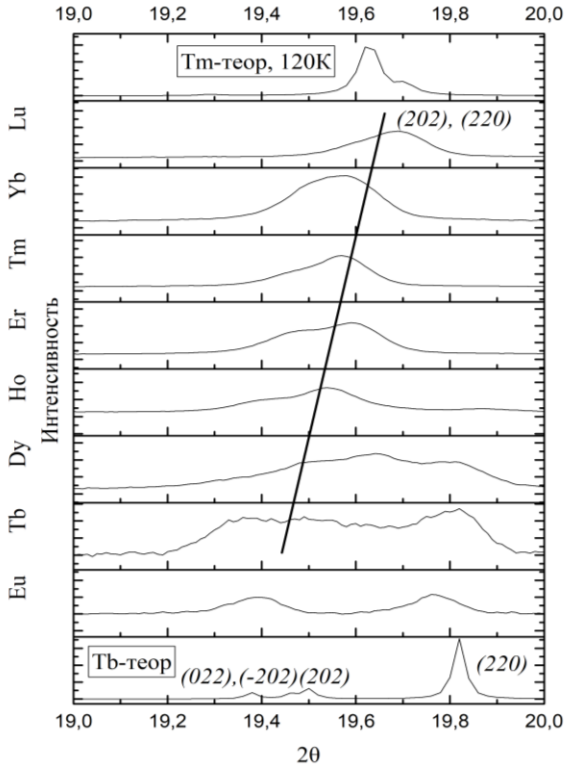

Рисунок 10. *Анализ положения дифракционных рефлексов для Ln-TDA в области 19-20 °2θ (CuKα, T = 295K).*

В спектрах возбуждения комплексов Eu и Tb с H_3TDA присутствуют как полосы собственного поглощения ионов лантаноидов, так и широкая полоса 250-325 нм, связанная с π→π* переходами в ароматической системе лиганда.

В спектрах люминесценции наблюдаются характерные полосы испускания, отвечающие переходам Tb^{3+} и Eu^{3+} (рисунок 11), а также

Таблица 1. *Мольные доли Eu^{3+} и Tb^{3+} в комплексах, определённых методом ЭДРС.*

Комплекс	Eu, мол. %	Tb, мол. %
Eu5Tb-TDA	5.3±0.6	94.7
Eu10Tb-TDA	11.1±0.3	88.9
Eu15Tb-TDA	15.4±0.3	84.6
Eu20Tb-TDA	19.6±0.7	80.4

отсутствует полоса фосфоресценции лиганда, что свидетельствует об эффективной сенсибилизации люминесценции лантаноидов. Наблюдаемые времена жизни для комплекса тербия составляет 0.72 мс, для комплекса европия – 0.28 мс.

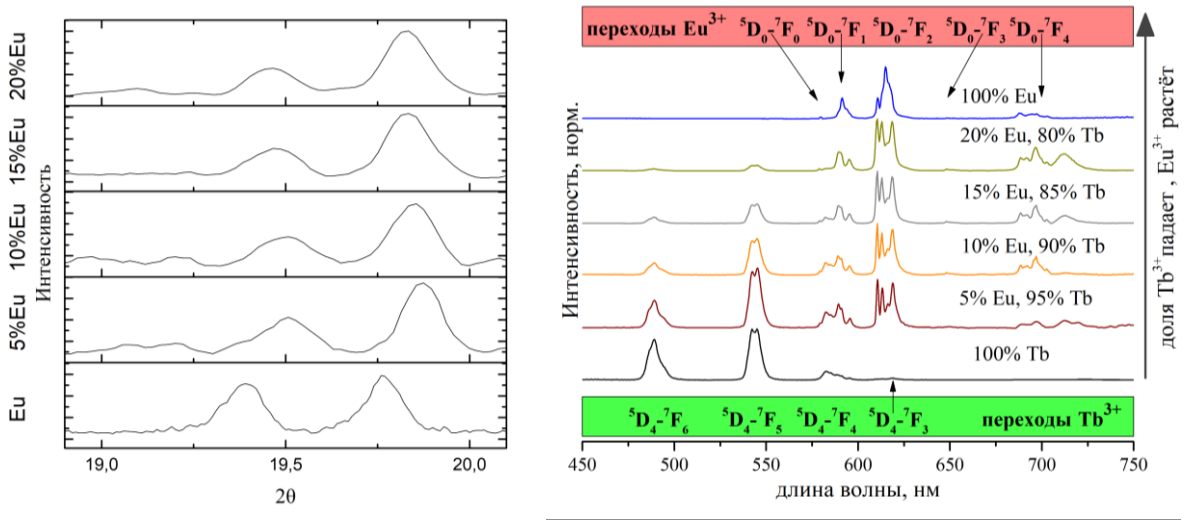

Рисунок 11. *Слева – положение рефлексов в области 19-20 °2θ (CuKα), подтверждающий изоструктурность смешаннометаллических соединений комплексу европия. Справа – спектры люминесценции* $\{[Ln_4(TDA)_4(H_2O)_{10}]\cdot 9H_2O\}_n$.

В спектрах люминесценции смешаннометаллических Tb-Eu комплексов с H_3TDA наблюдаются полосы испускания обоих ионов лантаноидов. Относительная интенсивность переходов Eu^{3+} растёт с ростом доли европия в составе комплекса. Изменение соотношения носит нелинейный характер: так, в образце, содержащем 30% мольных европия, интеграл полосы $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ меньше $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ в 70 раз, что свидетельствует о переносе возбуждённого состояния с тербия на европий. Дополнительно перенос энергии подтверждается видом кинетических кривых затухания люминесценции (рисунок 12): для Eu^{3+} наблюдается колоколообразная зависимость с ростом интенсивности люминесценции в первый момент времени, вызванным переносом возбуждения с Tb^{3+}.

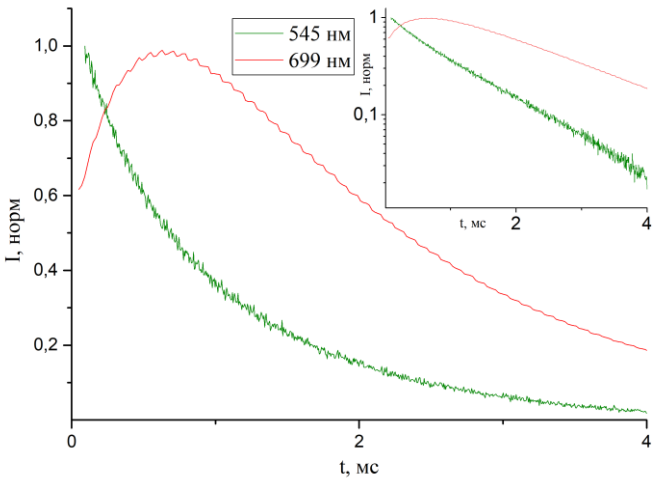

Рисунок 12. *Вид кинетических кривых затухания люминесценции, зарегистрированных на длинах волн 545 (Tb^{3+}) и 699 (Eu^{3+}) нм для комплекса с 10% Eu в составе.*

Удаление молекул воды при нагревании в динамическом вакууме из координационной сферы лантаноида приводит к увеличению интенсивности полос Eu^{3+} относительно полос Tb^{3+}, что вызвано исчезновением колебательного тушения люминесценции Eu^{3+} O-H связями. Дегидратированные порошки проявляют линейный ратиометрический сенсорный отклик в диапазоне концентраций 0-100% H_2O для всех исследуемых составов (рисунок 13).

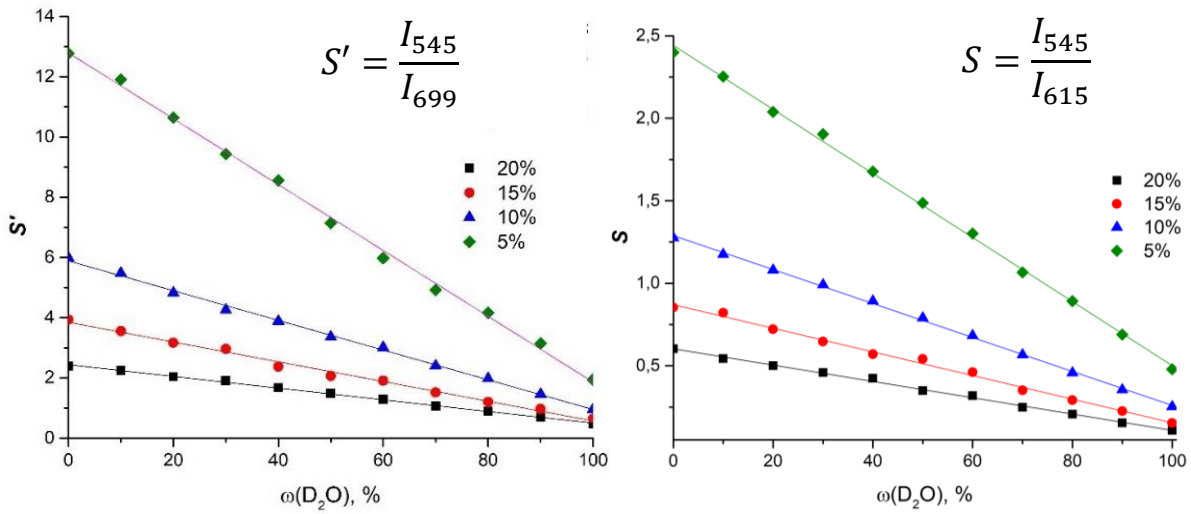

Рисунок 13. *Градуировочные зависимости сенсорного отклика от содержания D_2O в анализируемом растворе для смешаннометаллических комплексов с 5%, 10%, 15% и 20% Eu^{3+}.*

С ростом содержания воды цвет люминесценции сенсорного порошка меняется от красно-оранжевого к жёлто-зелёному, что вызвано тушением люминесценции Eu^{3+} колебаниями O-H связей. Сенсорным откликом выступает соотношение полос люминесценции иона Tb^{3+} $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ к одной из полос иона Eu^{3+}: $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ или $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$. При использовании полосы $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ коэффициент чувствительности возрастает в 5 раз (с 0.019/% до 0.109/% для состава с 5% содержанием Eu^{3+}), а предел обнаружения достигает 15 ppm, что перспективно для анализа коммерческих препаратов тяжёлой воды.

4.4 Смешаннолигандные комплексные соединения с [1*H*]-1,2,3-триазол-4,5-дикарбоновой кислотой и муравьиной кислотой

Переход к сольвотермальному методу синтеза в смеси ДМФ-вода позволил получить соединения состава $\{(NMe_2H_2)[LnTDA(HCOO)]\cdot 0.5H_2O\}_n$. Для комплексов Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+} данные РСА монокристаллов показывают образования полимерной структуры, каркас которой состоит из анионов TDA^{3-} и $HCOO^-$. Появление в структуре координационного полимера формиат-анионов вызвано гидролизом диметилформамида под действием высокой температуры. 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 – принадлежат двум кислородам мостиковых формиат-анионов. В центре поры расположен катион диметиламмония, компенсирующий заряд анионного каркаса (рисунок 14). Состав комплексов также подтверждается данными термического анализа.

Данные РСА исследованных соединений и результаты РФА комплексов, для которых не удалось получить монокристаллы удовлетворительного качества, показывают изоструктурность соединений в ряду от La до Yb. Образование изоструктурных соединений во всём ряду лантаноидов достаточно редкое явление для комплексов с азолкарбоновыми кислотами, проявляющих многообразие способов координации. При этом от La к Yb наблюдается закономерное уменьшение объёмов элементарной ячейки, связанное с лантаноидным сжатием.

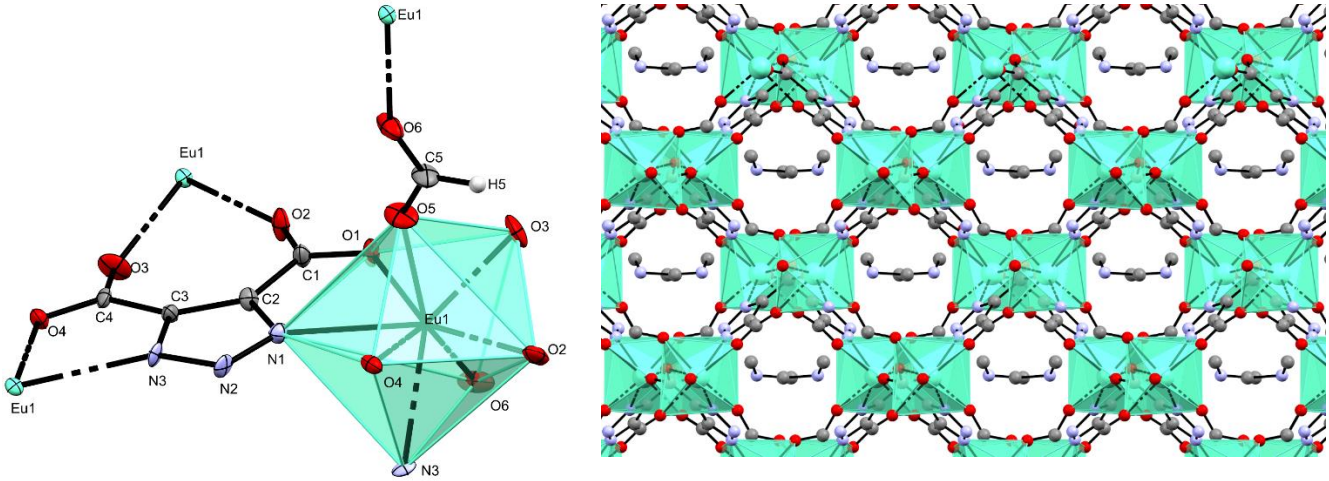

Рисунок 14. *Кристаллическая структура анионного фрагмента комплекса* $\{(NMe_2H_2)[Eu(TDA)(HCOO)]\}_n$ *и вид полимерной структуры вдоль кристаллографической оси.*

Комплексы европия и тербия проявляют яркую люминесценцию при комнатной температуре под действием УФ-излучения. В спектрах возбуждения присутствуют полосы собственного поглощения лантаноидов, а также полоса, связанная с π→π* переходами лиганда (250-310 нм). В спектрах люминесценции наблюдаются характерные полосы испускания. Из кинетических кривых затухания люминесценции определены времена жизни возбуждённого состояния: 0.64 мс для европиевого и 1.13 мс для тербиевого комплекса, что выше, чем для комплексов $\{[Ln_4(TDA)_4(H_2O)_{10}]\cdot 9H_2O\}_n$. Это закономерно в силу отсутствия молекул воды в координационной сфере лантаноида и низкого тушения колебаниями O-H, N-H и C-H связями.

Смешаннометаллические $\{(NMe_2H_2)[Ln^1_xLn^2_{1-x}TDA(HCOO)]\cdot 0.5H_2O\}_n$ получаются при использовании в качестве реагентов смеси двух солей лантаноидов в необходимом соотношении и оказываются изоструктурными по данным РФА. Серия смешаннометаллических комплексов Eu-Gd синтезирована для изучения влияния катиона Gd^{3+} в составе на концентрационное тушение люминесценции иона Eu^{3+}.

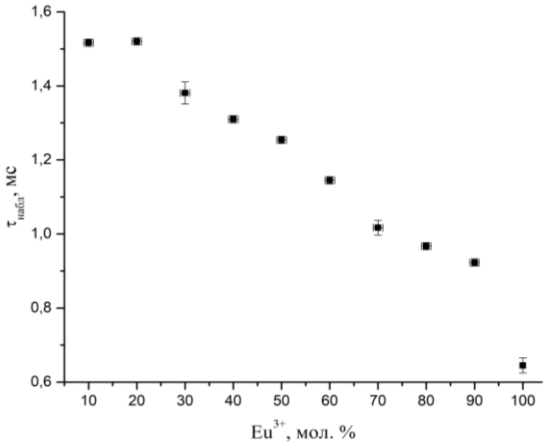

Рисунок 15. *Зависимость времени жизни возбуждённого состояния* Eu^{3+} *от мольной доли в комплексах* $\{(NMe_2H_2)[Eu_xGd_{1-x}(TDA)(HCOO)]\}$

Смешаннометаллические Eu-Gd соединения проявляют люминесценцию, характерную для соединений европия, во всём диапазоне составов (кроме x=0). Увеличение доли Gd^{3+} в составе вызывает рост τ_{obs} до 1.55-1.60 мс для составов с содержанием Eu^{3+} 10% и 20% (рисунок 15). Таким образом, наличие в составе Gd^{3+} минимизирует потери энергии на переизлучении.

Комплексы с Eu^{3+} и Tb^{3+} закономерно проявляют полосы излучения как тербия, так и европия. Красный цвет люминесценция приобретает уже при 10% мольного содержания европия, что свидетельствует о сенсибилизации

люминесценции европия через возбуждённое состояние Tb^{3+}. Дополнительно сенсибилизация подтверждается видом кривых затухания люминесценции, в которых при регистрации на длине волны 699 нм наблюдается рост интенсивности полосы люминесценции Eu^{3+}.

Анионный каркас $\{(NMe_2H_2)[Eu_xTb_{1-x}TDA(HCOO)]\cdot 0.5H_2O\}_n$ и наличие катиона диметиламмония в порах металлорганического каркаса делают эти соединения потенциальными ратиометрическими сенсорами на различные катионы. Сенсорные эксперименты на образце, содержащем 10% мольн. Eu^{3+}, показали наличие трёх типов катионов по влиянию на люминесценцию комплекса: не влияющих (ЩМ и ЩЗМ, а также Mg^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Ni^{2+}, Cr^{3+}), вызывающих полное тушение люминесценции (Cu^{2+}, Ag^{+} и Fe^{3+}), а также Zn^{2+}, который вызывает изменение цвета люминесценции с красного на зелёный. Смена цвета люминесценции продиктовала выбор сенсорного отклика как соотношение интегральных интенсивностей полос люминесценции $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ иона Tb^{3+} к $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ иона Eu^{3+}.

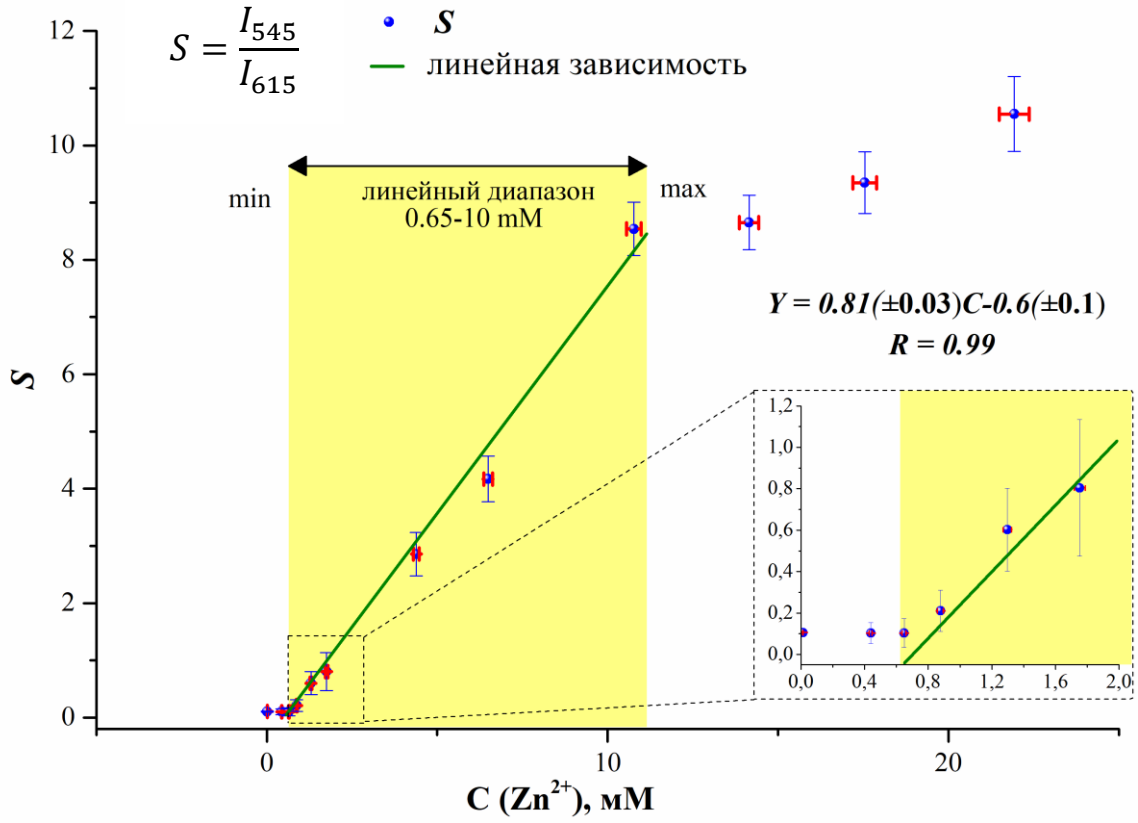

Рисунок 16. *Линейная градуировочная зависимость сенсорного отклика от содержания катионов цинка в воде для состава* $\{(NMe_2H_2)[Eu_{0.1}Tb_{0.9}TDA(HCOO)]\cdot 0.5H_2O\}_n$.

Сенсорный отклик показывает линейную зависимость в диапазоне концентраций $Zn(NO_3)_2$ 0.65-10 мМ, и значение его возрастает с 0.2 до 9 (рисунок 16). В области меньших и бóльших концентраций величина сенсорного отклика остаётся стабильной. Влияние кислотности среды исключается использованием при сенсорных измерениях ацетатного буфера с pH = 5.2. Методом ICP-MS после 10-кратной промывки образца

водой установлено вхождение катиона цинка в комплекс, а термический анализ позволил приписать состав $\{[Zn(NO_3)(H_2O)_5][Eu_{0.1}Tb_{0.9}(TDA)(HCOO)]\}_n$ образующемуся соединению. К настоящему моменту существует единственная работа[2], посвященная люминесцентному сенсору на основе комплекса европия (*turn-on* сенсор) для определения катионов Zn^{2+}. Работа не содержит информации о селективности, а диапазон линейности сенсорного отклика составляет 2-8 мМ.

Возникновение сенсорного отклика может быть связано с несколькими факторами:

1) Разрушением структуры комплекса. Данные РФА порошков после проведения сенсорных экспериментов показывают сохранение каркаса структуры в сравнении с исходным комплексом, не подвергшимся обработке.

2) Влиянием молекул воды, координированных Zn^{2+}, вызывающее тушение люминесценции Eu^{3+}. Такое влияние должно исчезать при замене молекул H_2O на D_2O. Проведение сенсорного эксперимента при замене H_2O на D_2O приводит к аналогичному значению сенсорного сигнала и идентичных спектрах люминесценции.

3) Ион цинка может влиять на передачу энергии в цепочке Tb→Eu. Это можно подтвердить расчётом константы переноса энергии k_{ET}, которая равна разнице наблюдаемых констант релаксации возбужденного состояния (k_{obs}) Tb^{3+} в соединениях $\{(NMe_2H_2)[Ln^1_{0.1}Tb_{0.9}TDA(HCOO)]\cdot 0.5H_2O\}_n$ с $Ln^1 = Eu^{3+}$ и $Ln^1 = Gd^{3+}$ (в соединении с Gd^{3+} вклад k_{ET} отсутствует). Определение k_{ET} при разных концентрациях нитрата цинка позволило установить падение эффективности переноса возбуждения с тербия на европий (рисунок 17), однако не достаточное для 40-кратного тушения люминесценции Eu^{3+}.

4) Влиянием $Zn(NO_3)(H_2O)_5^+$ на триплетный уровень лиганда. Регистрация фосфоресценции лиганда при 77К после суспендирования комплекса Gd^{3+} в растворе нитрата цинка показало существенное увеличение интенсивности компоненты 24 200 $см^{-1}$ в спектре (рисунок 18), что свидетельствует о резком повышении энергии триплетного уровня лиганда и, как следствие, неэффективной сенсибилизации люминесценции Eu^{3+} из-за увеличения разницы энергии между триплетным уровнем и возбуждённым уровнем Eu^{3+}.

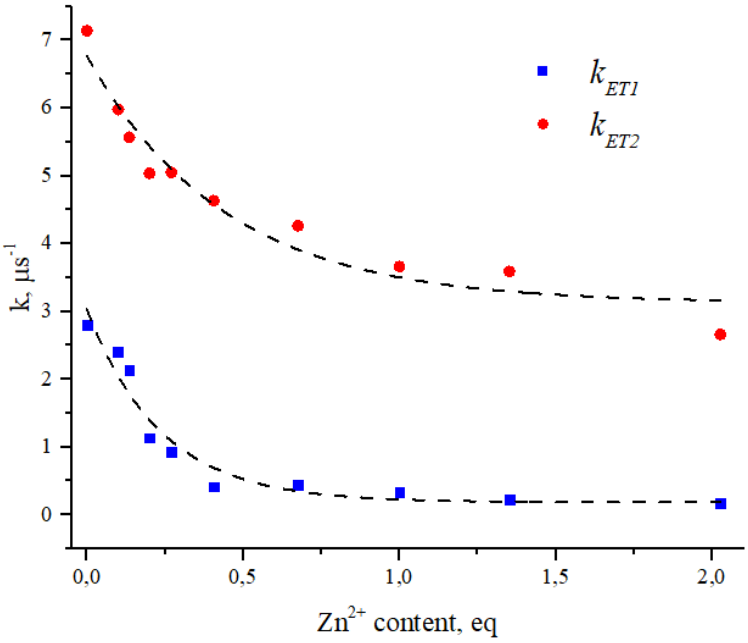

Рисунок 17. *Зависимость рассчитанных k_{ET} от концентрации Zn^{2+} в водном растворе.*

[2] Feng X. et al. //Inorganica Chimica Acta. 2017. V. 459. p. 87-94.

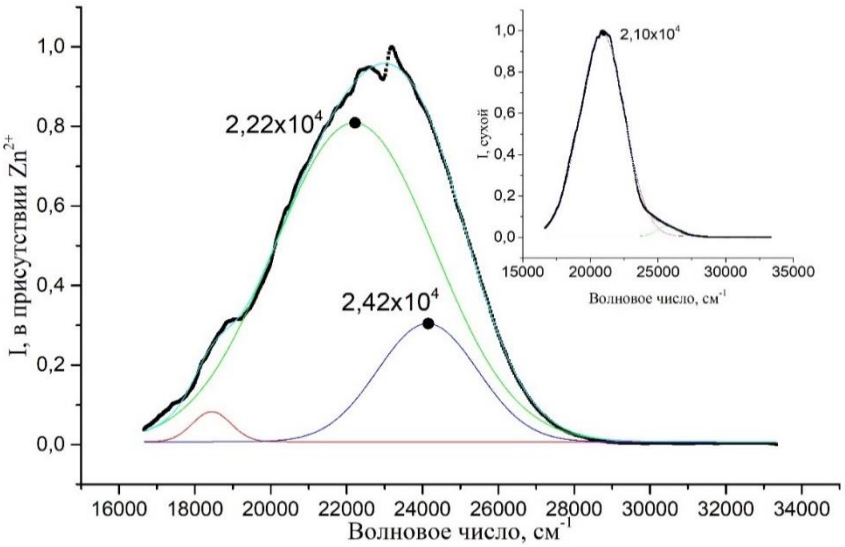

Рисунок 18. *Спектры фосфоресценции комплекса* $\{[Zn(NO_3)(H_2O)_5][Gd(TDA)(HCOO)]\}_n$ *и* $\{(NMe_2H_2)[GdTDA(HCOO)]\cdot 0.5H_2O\}_n$ *(врезка) при температуре 77К и длине волны возбуждения 254 нм.*

Как итог, ратиометрический сенсорный отклик на Zn^{2+} обусловлен двумя факторами, влияющими на люминесценцию сенсорного материала: изменение триплетного уровня лиганда и влияние на передачу возбуждения с Tb^{3+} на Eu^{3+}.

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

При использовании стандартной для H_3Pz методики синтеза координационных полимеров в гидротермальных условиях получены кристаллические порошки соединений $\{[Ln(PzAc)(H_2O)_x]\}_n$. Состав и структура установлены по данным РСА монокристаллов комплексов Eu^{3+}, Sm^{3+}, Dy^{3+} и Yb^{3+}. Получение монокристаллов оказалось возможным при добавлении в реакционную смесь $Zn(NO_3)_2$, который предположительно играет роль в образовании интермедиата, способствующего росту кристаллов.

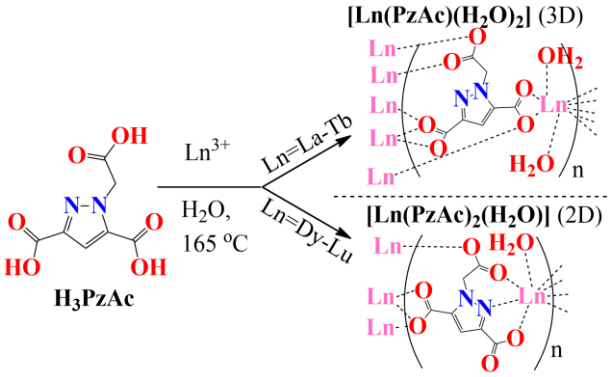

Схема 3. *Синтез комплексов лантаноидов с лигандом* H_3PzAc*, полученных в настоящей работе.*

Изоструктурные комплексы $\{[Ln(PzAc)(H_2O)_2]\}_n$ (Ln = Sm^{3+}, Eu^{3+}) кристаллизуются в триклинной сингонии. Координационное окружение металла включает семь атомов кислорода карбоксильных групп, два из которых являются хелатирующими, а три связаны с другими ионами лантаноида, т.е. мостиковые. Два атома кислорода координационной сферы лантаноида относятся к внутрисферным молекулам воды, которые образуют водородные связи с атомом азота пиразольного кольца. Всего ион металла оказывается координирован пятью молекулами лиганда (рисунок 19). Данные ДТА согласуются с составом, установленным методом РСА.

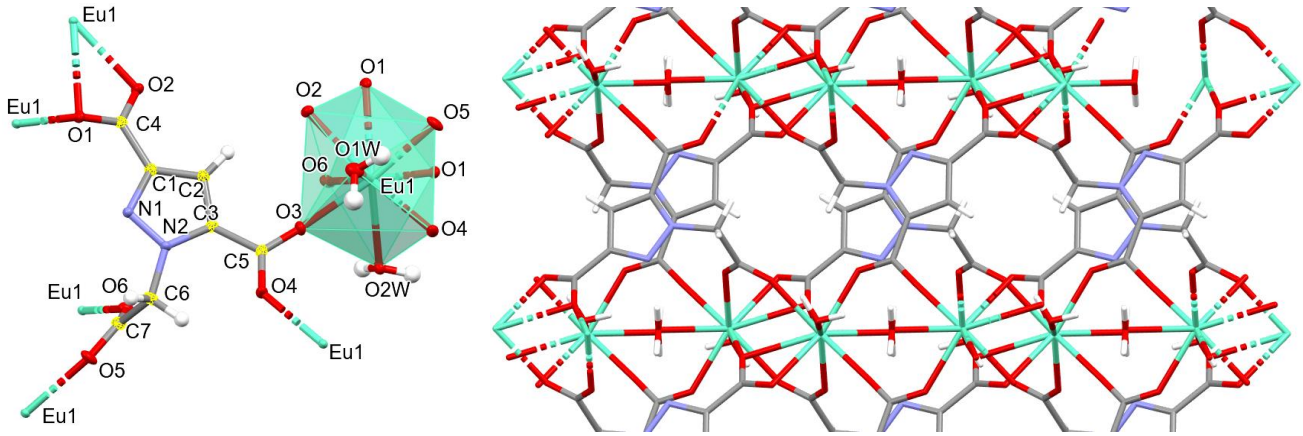

Рисунок 19. *Связь лиганда с окружением в комплексе {[Eu(PzAc)(H₂O)₂]}, а также фрагмент трёхмерной структуры.*

Для соединений Dy^{3+} и Yb^{3+} данные РСА также показывают их изоструктурность. Комплексы $\{[Ln(PzAc)(H_2O)]\}_n$ (Ln = Dy^{3+}, Yb^{3+}) кристаллизуются в моноклинной сингонии. Координационное число металла оказывается равным 8, одну из позиций занимает внутрисферная молекула воды (рисунок 20). Одна молекула лиганда включает в координационную сферу три донорных атома: один атом кислорода карбоксильной группы в 3 положении пиразольного кольца, атом азота пиразольного кольца, а также атом кислорода карбокисльной группы ацетатного фрагмента. Карбоксильная группа 5-го положения пиразольного кольца хелатирует катион лантаноида. Ещё один атом кислорода координируется от карбоксиметильного фрагмента соседнего аниона $PzAc^{3-}$. Состав дополнительно подтверждается термическим анализом.

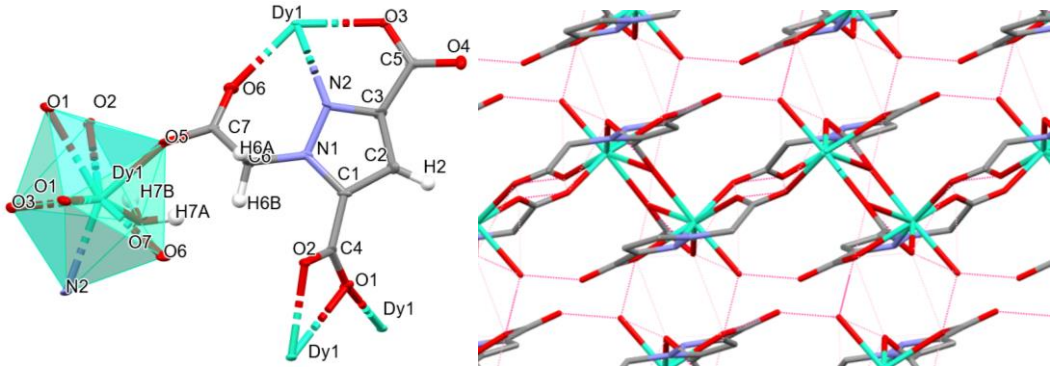

Рисунок 20. *Связь лиганда с окружением в комплексе {[Dy(PzAc)(H₂O)]}ₙ, а также фрагмент слоистой структуры.*

Данные РФА показывают образование ряда комплексов La-Tb, изоструктурных комплексу европия, и Dy-Lu, изоструктурных комплексам Dy и Yb.

Среди синтезированных комплексов люминесценцию проявляют соединения Sm^{3+}, Eu^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+} в видимой области спектра, а также Nd^{3+} в ИК-области. По низкотемпературным спектрам фосфоресценции лиганда в комплексе Gd^{3+} триплетный уровень оценивается в 24 600 $см^{-1}$. Эта оценка подтверждается спектрами люминесценции комплексов европия и тербия, в которых присутствуют только полосы, характерные излучению лантаноидов, и отсутствует полоса фосфоресценции лиганда, что

свидетельствует об эффективной сенсибилизации лигандом люминесценции. Спектры возбуждения содержат собственные полосы поглощения иона европия, а также широкую полосу возбуждения, связанную с π→π* переходами лиганда до 290 нм. ремена жизни возбуждённого состояния составляют 0.434 мс для Eu-PzAc и 1.115 мс для Tb-PzAc.

Смешаннометаллические комплексы $\{[Eu_xTb_{1-x}(PzAc)(H_2O)_2]\}_n$ синтезированы по аналогичной методике с использованием смеси солей лантаноидов в качестве реагентов, и, по данным РФА, изоструктурны монометаллическим комплексам с H_3PzAc. В спектрах люминесценции соединений Tb-Eu закономерно наблюдаются полосы излучения и европия, и тербия (рисунок 21), причём переход от зелёной люминесценции к красно-оранжевой происходит уже для состава с 15% мольным содержанием Eu^{3+}, приводя к нелинейному росту соотношения интегральных интенсивностей полос люминесценции тербия и европия. Это, а также вид кривых затухания люминесценции, свидетельствует о переносе возбуждения по пути Tb→Eu.

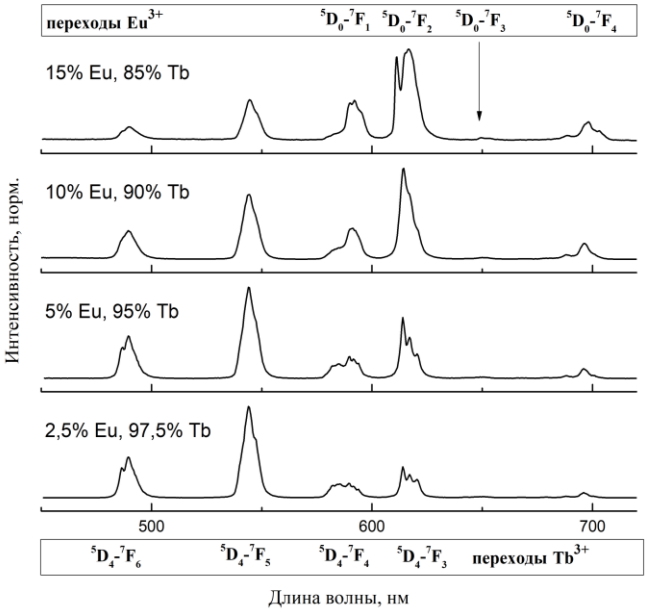

Рисунок 21. *Спектры люминесценции $\{[Eu_xTb_{1-x}(PzAc)(H_2O)_2]\}_n$ (x = 0.025; 0.05; 0.1; 0.15).*

Удаление координированных молекул воды при нагревании смешаннометаллических соединений в вакууме, по данным термического анализа, возможно без разрушения органического каркаса комплекса: разница между температурами дегидратации и разложения составляет 100ºC. Данные РФА также показывают сохранность структуры после удаления воды из комплекса. Дегидратация приводит к закономерному усилению относительной интенсивности полос люминесценции Eu^{3+} в силу исчезновения колебательного тушения О-Н связями. Это позволило протестировать вещество в качестве сенсорного материала на молекулы H_2O в D_2O.

Для смесей H_2O-D_2O соединение с 5% мольн. Eu^{3+} демонстрирует линейную градуировочную зависимость во всём диапазоне концентраций (рисунок 22, слева). Цвет люминесценции при увеличении содержания H_2O в D_2O меняется с красного на жёлто-зелёный, 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 тяжёлой воды (от 99.7 до 99.9%), что делает комплекс $\{[Eu_{0.05}Tb_{0.95}(PzAc)(H_2O)_2]\}_n$ перспективным для определения H_2O.

Для смеси H_2O-CH_3CN отношение интегральных интенсивностей полос лантаноидов также линейно зависит от концентрации H_2O в смеси во всём диапазоне

содержаний (рисунок 22, справа). Предел обнаружения молекул воды в ацетонитриле оценивается на уровне 1000 ppm (0.1%).

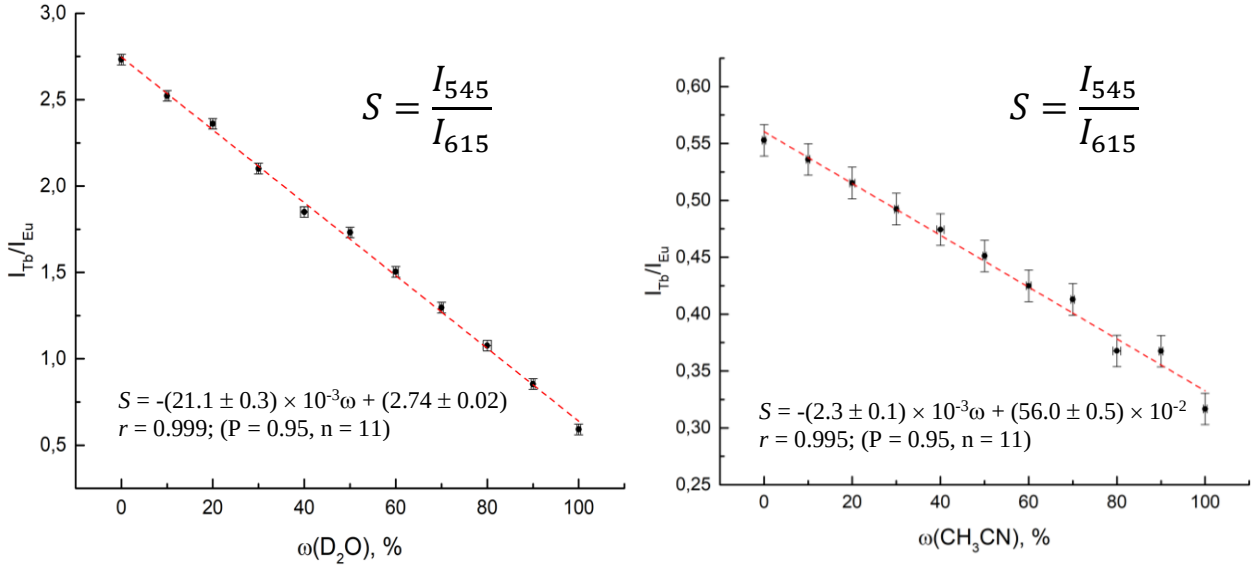

Рисунок 22. *Градуировочные зависимости для определения H_2O в D_2O (слева) и H_2O в CH_3CN (справа).*

Таблица 2. *Сенсорные характеристики изученных в работе материалов (курсивом), и их сравнение с аналогами.*

Материал	Аналит	Среда	Коэфф. чувствитель-ности	Предел обнаруж.	Линей-ность
{[$(Eu_{0.05}Tb_{0.95})_4(TDA)_4$] }$_n$	H_2O	D_2O	0.109±0.002	15 ppm	0-100%
{[$Eu_{0.05}Tb_{0.95}$(PzAc)]}$_n$	H_2O	D_2O	0.0211±0.003	300 ppm	0-100%
	H_2O	CH_3CN	0.0023±0.003	1000 ppm	0-100%
$Eu_{0.022}Tb_{0.978}L$ * L = 4, 4', 4''-нитрилотрибензойная кислота	H_2O	EtOH		160 ppm	0-0.67%
{$(NMe_2H_2)[Eu_{0.1}Tb_{0.9}TDA(HCOO)]$}$_n$	Zn^{2+}	H_2O	0.81±0.03	1 мМ	1-10 мМ
Ион-селективный электрод ХС-Zn-001 **	Zn^{2+}	H_2O		0.05 мМ	0,1-100 мМ

*Zhai X. et al. Dual-functional ratiometric fluorescent sensor based on mixed-lanthanide metal–organic frameworks for the detection of trace water and temperature //Inorganic Chemistry Frontiers. 2022. Т. 9. №. 7. С. 1406-1415.

** Татаева С.Д. и др. Потенциометрический сенсор для определения ионов цинка // Аналитика и контроль. 2021. Т. 25. №. 3. С. 205-211.

ВЫВОДЫ

1. Гидротермальным и сольвотермальным методами синтезированы комплексы азолкарбоновых кислот индивидуальных лантаноидов, а также впервые получены смешаннометаллические комплексы состава $Ln^1_xLn^2_{1-x}L$ (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 $\{(NMe_2H_2)[LnTDA(HCOO)]\cdot 0.5H_2O\}_n$, обладающие анионным каркасным строением.

2. Установлено, что для комплексов с H_3TDA образуется семейство Ln-содержащих 3D МОКП с родственными структурами. Изучены кристаллические структуры $\{[Tb_4(TDA)_4(H_2O)_{10}]\cdot 9H_2O\}_n$ и $\{[Tm_2(TDA)_2(H_2O)_4]\cdot 5H_2O\}_n$, различающиеся координационными числами. Для соединений с H_3PzAc 3D-МОКП образуются в ряду La-Tb, тогда как в ряду Dy-Lu образуются двухмерные каркасы. Для разнолигандных комплексов с H_3TDA и формиат-ионом соединения изоструктурны для Ln = La-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 сенсибилизацией люминесценции Eu^{3+}.

4. Установлено, что соединения $\{[(Eu_{0.05}Tb_{0.95})_4(TDA)_4(H_2O)_{10}]\cdot 9H_2O\}_n$ и $\{[Eu_{0.05}Tb_{0.95}(PzAc)(H_2O)_2]\}_n$ 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+} O-H связями.

5. Комплекс $\{(NMe_2H_2)[Eu_xTb_{1-x}TDA(HCOO)]\cdot 0.5H_2O\}_n$, 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.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Научные статьи, опубликованные в журналах Scopus, WoS, RSCI, а также в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности:

1. V.E. Gontcharenko, **A.M. Lunev**, I.V. Taydakov, V.M. Korshunov, A.A. Drozdov, Yu.A. Belousov. Luminescent lanthanide-based sensor for H_2O detection in aprotic solvents and D_2O // IEEE Sensors Journal, 2019, Vol. 19, № 17. P. 7365–7372. DOI: 10.1109/JSEN.2019.2916498. Импакт-фактор Web of Science: 4.34 (30%).
2. Ю.А. Белоусов, В.Е. Гончаренко, **А.М. Лунёв**, А.В. Сидорук, С.И. Беззубов, И.В Тайдаков. Новые смешанолигандные формиаттриазолдикарбоксилаты европия и гадолиния: синтез, структура и люминесцентные свойства // Координационная химия, 2020, Т. 46, № 6, С. 349–356. DOI: 10.31857/s0132344x20050011 Импакт-фактор РИНЦ: 1.168 (60%).
3. **A.M. Lunev**, A.V. Sidoruk, V.E. Gontcharenko, M.A. Kiskin, I.V. Taydakov, Yu.A. Belousov, A.A. Drozdov. 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 Импакт-фактор Web of Science: 2.593 (60%).
4. **А.М. Лунёв**, Ю.А. Белоусов. Люминесцентные сенсорные материалы на основе комплексов редкоземельных элементов для детектирования катионов, анионов и малых молекул //Известия Академии наук. Серия химическая, 2022, Т. 2022, №5, с. 825-857. DOI: 10.1007/s11172-022-3485-3 Импакт-фактор РИНЦ: 1.292 (50%).
5. В.Е. Гончаренко, А.О. Гудованный, **А.М. Лунёв**, Ю.А. Белоусов, К.А. Лысенко. Кислая натриевая соль 1H-пиразол-3,4,5-трикарбоновой кислоты: синтез, кристаллическая структура и особенности внутримолекулярных связей // Журнал структурной химии, 2022, Т. 63 № 4, с. 483–492. DOI: 10.26902/JSC_id90718 Импакт-фактор РИНЦ: 1.071 (40%).
6. A.A. Ivanova, V.E. Gontcharenko, **A.M. Lunev**, A.V Sidoruk, I.A. Arkhipov, I.V. Taydakov, Yu.A. Belousov. New carboxylate anionic Sm-mof: Synthesis, structure and effect of the isomorphic substitution of Sm^{3+} with Gd^{3+} and Tb^{3+} ions on the luminescent properties // Inorganics, 2022, V. 10, № 8, p. 104. DOI: 10.3390/inorganics10080104. Импакт-фактор Web of Science: 3.149 (30%).
7. М.А. Лаврова, **А.М. Лунёв**, В.Е. Гончаренко, И.В. Тайдаков, В.Д. Долженко, Ю.А. Белоусов. Циклометаллированный комплекс рутения с 3,3',5,5'-тетраметил-1,1'-дифенил-1*H*,1'*H*-4,4'-бипиразола и 2,2'-дикарбоксибипиридином: синтез, оптические свойства и квантово-химическое моделирование // Координационная химия, 2022, Т. 48 № 6, с. 343-351. Импакт-фактор РИНЦ: 1.168 (10%)

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает сердечную благодарность своему научному руководителю Белоусову Юрию Александровичу за всестороннюю поддержку, обсуждение идей и помощь в реализации диссертационной работы. Автор благодарен Тайдакову Илье Викторовичу, Долженко Владимиру Дмитриевичу и Цымбаренко Дмитрию Михайловичу за ценные замечания и конструктивное обсуждение результатов работы, а также Беззубову С.И., Гончаренко В.Е. и Кискину М.А. за весомый вклад в кристаллографические исследования. Отдельную благодарность автор выражает своей подопечной Сидорук А.В. за неоценимую помощь в проведении синтетической работы и всех своих соавторов за реализацию идей. Автор также благодарит весь коллектив кафедры и химический факультет за предоставленные материалы, оборудование и помощь в физико-химических исследованиях, а также всех родных и близких за терпение и моральную поддержку на всём протяжении подготовки диссертации.