

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМЕНИ А.В. НИКОЛАЕВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
МИНОБРНАУКИ РОССИИ

На правах рукописи

Юй Сяолинъ

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ
МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ Eu(III) И
Tb(III) С ПОЛИКАРБОКСИЛАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ**

1.4.1. Неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор, чл.-к. РАН
Федин Владимир Петрович

Новосибирск – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	7
1. Литературный обзор.....	13
1.1. Дизайн, структура и люминесцентные свойства лантанидных металл-органических координационных полимеров	13
1.1.1. Лантанидные металл-органические координационные полимеры.....	13
1.1.2. Основные свойства комплексов лантанидов(III) и их люминесцентные свойства	15
1.1.3. Выбор органических лигандов.....	19
1.2. Области применения люминесцентных лантанидных металл-органических координационных полимеров.....	29
1.2.1. Ln-MOF как сенсоры на катионы металлов	30
1.2.2. Ln-MOF как сенсоры на антибиотики	33
1.2.3. Ln-MOF как сенсоры на токсичные и опасные вещества.....	35
1.2.4. Ln-MOF как сенсоры на госсипол.....	37
1.2.5. Применение для получения излучения белого света	39
1.2.6. Применение Ln-MOF для борьбы с подделками	41
1.3. Заключение к литературному обзору	42
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	45
2.1. Реактивы.....	45
2.2. Синтез координационных соединений	45
2.3. Оборудование и методы исследования	48
2.3.1. Рентгеноструктурный анализ	48
2.3.2. Исследование люминесцентных свойств	48
2.3.3. Расчетные методы.....	49
2.3.4. Люминесцентное детектирование	49
2.3.5. Приготовление люминесцентных чернил для защиты от подделок.....	52
3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	54
3.1. Синтез, структура и люминесцентные свойства координационных	

соединений серии НИС-1-Ln.....	54
3.1.1. Синтез НИС-1-Tb и НИС-1-Eu	54
3.1.2. Строение НИС-1-Tb и НИС-1-Eu	55
3.1.3. РФА, ИК спектры и термическая стабильность НИС-1-Tb и НИС-1-Eu.....	59
3.1.4. Люминесцентные свойства лиганда H_6L^1 и соединений НИС-1-Tb и НИС-1-Eu.....	60
3.2. Синтез, структура и люминесцентные свойства МОКП серии НИС-2-Ln.....	64
3.2.1. Синтез и структура МОКП НИС-2-Tb и НИС-2-Eu	64
3.2.2. ИК спектры, стабильность в водных растворах и термическая стабильность НИС-2-Tb и НИС-2-Eu	66
3.2.3. Люминесцентные свойства и сенсорные свойства МОКП НИС-2-Tb и НИС-2-Eu.....	69
3.2.4. Адсорбция диоксида углерода и ацетилена на НИС-2-Eu.....	92
3.2.5. Адсорбция воды и протонная проводимость	95
3.3. Синтез, структура и люминесцентные свойства МОКП серии НИС-3-Ln.....	97
3.3.1. Синтез НИС-3-La, НИС-3-Tb и НИС-3-Eu	97
3.3.2. Строение НИС-3-La, НИС-3-Tb и НИС-3-Eu.....	98
3.3.3. ИК спектры, стабильность в водных растворах и термическая стабильность НИС-3-La, НИС-3-Tb и НИС-3-Eu	101
3.3.4. Люминесцентные свойства соединений НИС-3-La, НИС-3-Tb и НИС-3-Eu.....	106
3.3.5. Люминесцентные свойства биметаллических МОКП $НИС-3-Eu_xTb_{1-x}$	110
3.3.6. Люминесцентное детектирование железа(III), офлоксацина и госсипола в воде	114
3.3.7. Механизм тушения люминесценции НИС-3-Tb в присутствии Fe^{3+} , OFX и госсипола.....	122
3.3.8. Разработка способа антиконтрафактной маркировки с использованием НИС-3-Ln.....	127
Заключение.....	131
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	132

БЛАГОДАРНОСТИ.....	133
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	134
ПРИЛОЖЕНИЕ	157

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

AZM – азитромицин

CHN – элементный C, H, N-анализ

CIE – международная комиссия по освещению

CIP – ципрофлоксацин

CRI – индекс цветопередачи

FRET – флуоресцентно-резонансный перенос энергии

HOMO – низшая свободная молекулярная орбиталь (НСМО)

ICP-AES – атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой

IFE – конкурентное поглощение (эффект внутреннего фильтра)

LC – лиганд-центрированная люминесценция

LLCT – перенос заряда лиганд-лиганд

LMCT – перенос заряда лиганд-металл

Ln-MOF – лантанидный металл-органический координационный полимер

LOD – предел обнаружения

LUMO – высшая занятая молекулярная орбиталь (ВЗМО)

MC – металл-центрированная люминесценция

MLCT – перенос заряда металл-лиганд

MOF – металл-органический каркас

NIIC – Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry

MTZ – метронидазол

NFN – нитрофурантоин

NOR – норфлоксацин

NTZ – нитрофуразон

OFX – офлоксацин

PET – фотоиндуцированный перенос электронов

RXM – рокситромицин

SDI – сульфадiazин

TAP – тиамфеникол

WLED – белые люминесцентные источники света

БЭТ – модель адсорбции Брунауэра-Эммета-Теллера

ДМФА – диметилформамид

ИК – инфракрасный

МОКП – металл-органический координационный полимер

РСА – рентгеноструктурный анализ

РФА – рентгенофазовый анализ

ТГА – термогравиметрический анализ

H₆L¹ – 4,4',4''-(бензол-1,3,5-триилтрис(окси))трифталева кислота

H₄L² – 4-(3,5-дикарбоксифеноксид)изофталева кислота

H₄L³ – 5,5'-(пиридин-2,6-диилбис(окси))диизофталева кислота

НПС-1-Ln – серия координационных соединений лантанидов с
4,4',4''-(бензол-1,3,5-триилтрис(окси))трифталева кислота

НПС-1-Eu – координационный полимер европия(III) с
4,4',4''-(бензол-1,3,5-триилтрис(окси))трифталева кислота

НПС-1-Tb – координационное соединение тербия(III) с
4,4',4''-(бензол-1,3,5-триилтрис(окси))трифталева кислота

НПС-2-Ln – серия координационных полимеров лантанидов с
4-(3,5-дикарбоксифеноксид)изофталева кислота

НПС-2-Eu – координационный полимер европия(III) с
4-(3,5-дикарбоксифеноксид)изофталева кислота

НПС-2-Tb – координационный полимер тербия(III) с
4-(3,5-дикарбоксифеноксид)изофталева кислота

НПС-3-Ln – серия координационных полимеров лантанидов с
5,5'-(пиридин-2,6-диилбис(окси))диизофталева кислота

НПС-3-Eu – координационный полимер европия(III) с
5,5'-(пиридин-2,6-диилбис(окси))диизофталева кислота

НПС-3-Tb – координационный полимер тербия(III) с
5,5'-(пиридин-2,6-диилбис(окси))диизофталева кислота

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Лантанидные металл-органические координационные полимеры (Ln-MOF) представляют собой класс соединений, являющийся объектом активных исследований в области неорганической, супрамолекулярной химии и науки о материалах [1–3]. Высокое координационное число лантанидов, сильная координационная способность по отношению к карбоксильным группам обеспечивают структурное разнообразие этого класса соединений, а характерные спектры люминесценции позволяют использовать Ln-MOF в таких областях, как обнаружение и определение вредных веществ, производство люминофоров, защита от подделок. Ежегодно появляется большое количество научных результатов, основанных на исследованиях Ln-MOF. В частности, применение Ln-MOF в люминесцентных сенсорах делает обнаружение опасных веществ легкодоступным, не требующим дорогостоящих приборов, специальных помещений и высококвалифицированного лабораторного персонала. В связи с этим развитие методов синтеза новых Ln-MOF, а также разработка эффективных методик люминесцентного детектирования различных веществ с их помощью имеют большое значение в области промышленного производства, медицины, здравоохранения и безопасности пищевых продуктов.

Несмотря на появление целого ряда люминесцентных сенсоров на основе Ln-MOF, до сих пор существуют такие проблемы, как недостаточно низкий предел обнаружения, недостаточно высокая селективность и недостаточно быстрое время отклика, что ограничивает практическое применение Ln-MOF [4, 5]. Кроме того, применение Ln-MOF в красителях для защиты от подделок все еще имеет такие проблемы, как слабый уровень защиты и сложность практической реализации [6, 7].

В ходе развития методов синтеза металл-органических координационных полимеров (МОКП) в практику вводятся все новые типы органических строительных блоков, одним из которых являются ароматические поликарбоновые кислоты, дополнительно содержащие эфирные мостики, придающие лигандам конформационную подвижность [8–10]. Наличие нескольких карбоксильных групп часто приводит к тому, что некоторые из них после образования МОКП остаются в

протонированной форме и не участвуют в координации ионами металлов. Благодаря их кислотности, высокой полярности и способности к связыванию как органических соединений, так и ионов металлов, свободные карбоксильные группы в составе МОКП заметным образом изменяют их свойства, увеличивая протонную проводимость, повышая селективность адсорбции газов или люминесцентный отклик на различные вещества [11]. Вместе с тем, координационная химия лантанидов с такими лигандами практически не изучена и в основном описаны соединения с ионами переходных металлов 3d ряда [8, 12].

Степень разработанности темы исследования

Несмотря на достаточно большое количество опубликованных примеров сенсоров для определения вредных веществ, многие из них имеют ограниченное применение из-за нестабильности в воде и низкой устойчивости при хранении. Более того, существующие Ln-MOF сенсоры имеют недостаточно низкий предел обнаружения Fe^{3+} в воде; не существует эффективного сенсора, способного определять фторхинолоновые антибиотики с высокой селективностью и низким пределом обнаружения; а Ln-MOF сенсоры для быстрого обнаружения очень малых количеств госсипола в воде и пищевом хлопковом масле не были представлены.

Целью данной диссертационной работы является разработка подходов к синтезу МОКП на основе ионов лантанидов и поликарбоксилатных лигандов, обладающих способностью к люминесцентному детектированию различных вредных веществ.

Для достижения данной цели были поставлены следующие **задачи**:

- 1) разработка методик синтеза новых МОКП на основе ионов лантанидов, прежде всего – европия(III) и тербия(III) как обладающих наиболее яркой люминесценцией, установление их строения методом рентгеноструктурного анализа (РСА);
- 2) исследование физико-химических свойств полученных МОКП, включая рентгенофазовый анализ, ИК спектроскопию, термический анализ, элементный анализ и другие методы;
- 3) исследование стабильности синтезированных МОКП в воде, в растворах с различным значением pH и при высоких температурах;
- 4) исследование фотофизических свойств синтезированных МОКП, а также

отклика их люминесценции на присутствие различных аналитов – ионов металлов, антибиотиков, других токсичных веществ;

5) для пористых МОКП – исследование адсорбционных свойств.

Научная новизна

1. Синтезированы первые примеры координационных соединений с анионами 4,4',4''-(бензол-1,3,5-триилтрис(окси))трифталевой кислоты (H_6L^1) в качестве лиганда и установлено, что в зависимости от природы иона лантанида могут быть получены молекулярные координационные соединения или цепочечные МОКП.

2. Впервые синтезирован ряд МОКП на основе ионов лантанидов и тетракарбоновых кислот с эфирными фрагментами – 4-(3,5-дикарбоксифеноксид)изофталевой кислоты (H_4L^2) и 5,5'-(пиридин-2,6-диил-бис(окси))диизофталевой кислоты (H_4L^3), структура синтезированных соединений была установлена методом РСА, также они были охарактеризованы комплексом современных физико-химических методов.

3. Впервые для МОКП на основе тетракарбоновых кислот H_4L^2 и H_4L^3 продемонстрирована возможность люминесцентного детектирования вредных веществ в воде, таких как солей железа(III), антибиотика офлоксацина, фитотоксиканта госсипола.

4. Продемонстрирован пример редкой обратной селективности адсорбции на МОКП НИС-2-Еи для пары газов CO_2/C_2H_2 с сорбционной емкостью по диоксиду углерода превышающей емкость по ацетилену.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Разработаны методики синтеза новых координационных соединений лантанидов с одним из самых высоких для МОКП квантовым выходом фотолюминесценции до 93 %.

2. Полученные структурные данные депонированы в Кембриджской базе структурных данных и стали доступными для научного сообщества.

3. Показано, что МОКП серии НИС-2-Лп возможно использовать для обнаружения фитотоксиканта госсипола в воде и пищевом хлопковом масле с самым низким из опубликованных пределов обнаружения 0.76 нмоль/л.

4. Показана возможность использования смешаннометаллического МОКП

НПС-2-Eu_{0.03}Tb_{0.03}La_{0.94} в качестве белого люминофора с высоким коэффициентом цветопередачи CRI 90.

5. Показано, что МОКП НПС-3-Tb может быть использован для селективного обнаружения ионов Fe³⁺, офлоксацина или госсипола в воде или физиологических жидкостях с пределами обнаружения в области наномолярных концентраций 2-8 нмоль/л и коротким временем отклика.

6. Предложено использование биметаллических МОКП серии НПС-3-Eu_xTb_{1-x} в качестве люминесцентных красителей с цветом эмиссии, модулируемым в зависимости от состава МОКП, длины волны возбуждения и задержки времени перед регистрацией спектра люминесценции. Предложено применение данных красителей для нанесения двумерных QR-кодов для защиты от подделок.

Методология и методы диссертационного исследования

Работа относится к области изучения металл-органических координационных полимеров. Методология исследования включает в себя разработку методик синтеза индивидуальных координационных соединений лантанидов с поликарбоксилатными лигандами, оптимизация методик синтеза с целью получения монокристаллов, пригодных для РСА, изучение состава, строения и физико-химических свойств полученных МОКП. Для характеристики синтезированных соединений использованы следующие физико-химические методы анализа: монокристалльный рентгеноструктурный анализ, рентгенофазовый анализ, инфракрасная спектроскопия, электронная спектроскопия в УФ и видимой области, термический анализ и элементный анализ (СНН). Для исследования фотофизических свойств МОКП регистрировались их спектры возбуждения фотолюминесценции и спектры эмиссии в твердой фазе и в виде суспензий в воде или органических растворителях, определялись абсолютные квантовые выходы, времена жизни возбужденных состояний. Состав смешаннометаллических МОКП устанавливался методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Адсорбционные свойства МОКП изучались путем записи изотерм адсорбции газов (азота, диоксида углерода, ацетилена) при различных температурах. Для исследования протонной проводимости МОКП измеряли электрическое сопротивление образцов при различной температуре и относительной влажности.

Положения, выносимые на защиту

1. Методики синтеза и данные о строении новых МОКП на основе ионов лантанидов и ароматических поликарбоновых кислот.
2. Результаты исследования термической стабильности и устойчивости в воде и органических растворителях синтезированных МОКП.
3. Результаты исследования люминесцентных свойств серий новых МОКП NIIC-1-Ln, NIIC-2-Ln, NIIC-3-Ln.
4. Результаты исследования газoadсорбционных свойств NIIC-2-Eu.

Степень достоверности результатов исследований

Экспериментальные данные получены с использованием современных физико-химических методов исследования с использованием сертифицированного оборудования. Данные, полученные различными методами, согласуются между собой и воспроизводимы. Результаты работы опубликованы в рецензируемых отечественных и зарубежных журналах, что свидетельствует о признании их достоверности научным сообществом.

Апробация работы

Результаты, полученные в рамках работы по теме диссертации, докладывались автором на 3 конференции: II Международная научно-практическая конференция «Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов» (2022 г., Томск), доклад отмечен дипломом за глубину научного исследования; XXIII Международная научно-практическая конференция «Химия и химическая технология в XXI веке» (2022 г., Томск); XV Симпозиум с международным участием «Термодинамика и материаловедение» (2023 г., Новосибирск).

Публикации по теме диссертации

Результаты работы представлены в 5 статьях в рецензируемых журналах, индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science и рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований. Опубликованы тезисы 3 докладов на международных научных конференциях.

Личный вклад автора

Диссертантом самостоятельно проводились все описанные в экспериментальной части синтеза, интерпретация результатов РФА, ТГА, элементного анализа,

ИК-спектров, спектров поглощения и люминесценции. Решение и уточнение структур соединений на основе дифракционных данных проводились диссертантом самостоятельно. Исследование люминесцентных свойств выполнено автором совместно с к.ф.-м.н. Рядуном А.А.. Определение содержания редкоземельных элементов выполнено к.х.н. Гусельниковой Т.Я., запись изотерм адсорбции газов выполнена к.х.н. Коваленко К.А., измерение протоной проводимости выполнено д.х.н. Пономаревой В.Г. (ИХХТ СО РАН), квантово-химические расчеты проводились д.х.н. Потаповым А.С. Обсуждение результатов и подготовка публикаций велись совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Соответствие специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Диссертационная работа соответствует направлениям: 2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами; 6. Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные; 7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов научной специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Объем и структура диссертации

Диссертация изложена на 168 страницах, содержит 112 рисунков и 12 таблиц. Работа состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), экспериментальной части (гл. 2), обсуждения результатов (гл. 3), заключения, выводов, списка литературы (223 ссылки) и приложения.

Работа проводилась по плану НИР Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск), а также в рамках проекта РФФ 23-43-00017 (руководитель В.П. Федин). Исследование было поддержано стипендиальным советом Китая (China Scholarship Council, CSC 202008090088).

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Дизайн, структура и люминесцентные свойства лантанидных металл-органических координационных полимеров

1.1.1. Лантанидные металл-органические координационные полимеры

Дизайн, синтез новых соединений и разработка на их основе новых функциональных материалов является общей целью для исследователей в ведущих областях науки, техники и производства. В самом начале XXI века в области химии и материаловедения появились объекты совершенного нового типа, привлекающие активное внимание исследователей, так называемые металл-органические координационные полимеры (МОКП; metal-organic framework, MOF).

Металл-органические координационные полимеры – это гибридные материалы с одно-, двух- или трехмерной полимерной структурой, образованной полидентатными органическими лигандами, связывающими ионы металлов или кластеры ионов металлов координационными связями. Их структура и свойства легко регулируются, поэтому в последние годы они привлекли большое внимание исследователей. МОКП широко используются в хранении газов [13–16], адсорбции и разделении газов [17–20], катализе [21–24], люминесцентных приложениях [25–28], таргетной доставке лекарств и других областях благодаря своим уникальным свойствам, таким как структурное разнообразие, часто перманентная пористость и возможности настройки функциональных свойств [29–31].

Особое место занимают металл-органические координационные полимеры на основе лантанидов, которые в литературе на английском языке имеют обозначают как Ln-MOF. Они широко применяются не только в вышеупомянутых областях, но и в качестве люминесцентных агентов, люминесцентных термометров [32–35] и показали выдающиеся свойства при разработке сенсоров на различные аналиты, в том числе вредные и опасные вещества [5, 36–39], для нанесения QR-кодов для защиты от подделок [7, 40–43], разработки оптических материалов для хранения информации [44–47]. (рис. 1) [3, 48–51]. Анализ литературных данных (Web of Science) показывает, что число публикаций по Ln-MOF сильно выросло, и в последние годы публикуется около 300 статей, а ежегодный уровень цитирования составляет около 17000 (рис. 2).

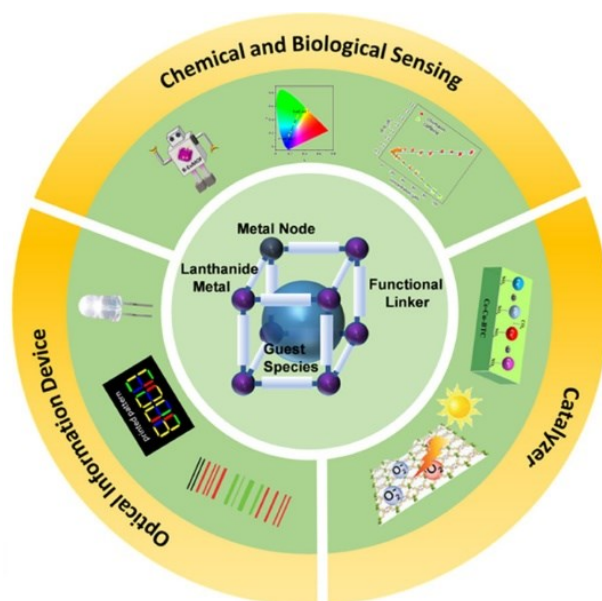


Рис. 1. Некоторые области применения многофункциональных лантанидных металл-органических координационных полимеров [49].

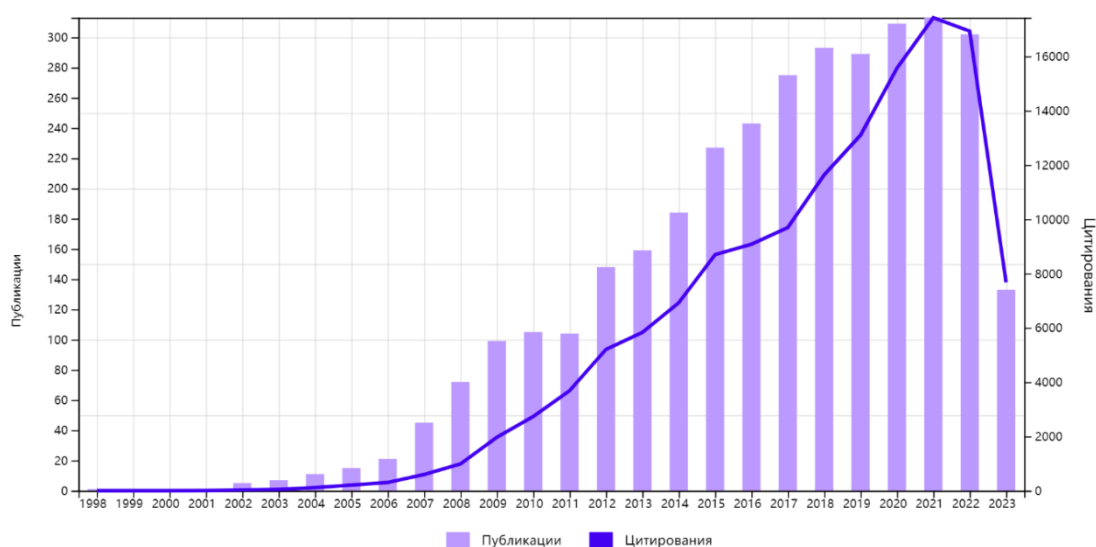


Рис. 2. Публикационная активность в области Ln-MOF по данным Web of Science на август 2023 г. (поиск по теме metal-organic framework AND lanthanide).

Таким образом, область изучения Ln-MOF является чрезвычайно обширной. Опубликовано несколько фундаментальных обзоров, рассматривающих различные аспекты этого раздела химии и наук о материалах [1, 52–56]. В настоящем обзоре рассматриваются, в первую очередь, литературные данные по методам получения, структурным особенностям Ln-MOF и их функциональным свойствам, прежде всего связанным с фотолюминесцентными свойствами этого класса МОКП.

1.1.2. Основные свойства комплексов лантанидов(III) и их люминесцентные свойства

Группа лантанидов (Ln) включает в себя 14 элементов, следующих в Периодической системе за лантаном (La) от церия (Ce) до лютеция (Lu). В отличие от координационных соединений, синтезированных на основе переходных металлов, особенности строения ионов Ln^{3+} позволяют им иметь большие координационные числа [57, 58]. Согласно теории жестких и мягких кислот и оснований, ионы Ln^{3+} имеют большее сродство к жестким, прежде всего, кислородсодержащим фрагментам органических лигандов по сравнению с другими функциональными группами [59]. Именно из-за более высокого координационного числа ионов Ln^{3+} , в координационных соединениях, в том числе в МОКП, могут реализоваться разнообразные типы координации, что, с одной стороны затрудняет предсказание структуры (дизайн), но, с другой стороны, открывает широкие возможности для построения Ln-MOF с самыми разнообразными структурными мотивами [60].

Коэффициенты молярного поглощения ионов лантанидов Ln^{3+} очень низкие из-за запрещенных f-f переходов, что приводит к низким квантовым выходам их люминесценции в чисто неорганических системах (рис. 3а). Однако, зачастую органические лиганды обладают сильным поглощением в ближней ультрафиолетовой области, поэтому при координации органического лиганда и иона Ln^{3+} органический лиганд может поглощать энергию, которая затем передается иону Ln^{3+} , что в свою очередь заставляет ион Ln^{3+} излучать свет. Таким образом, «эффект антенны» значительно усиливает люминесценцию лантанидов в их комплексах (рис. 3б) [61].

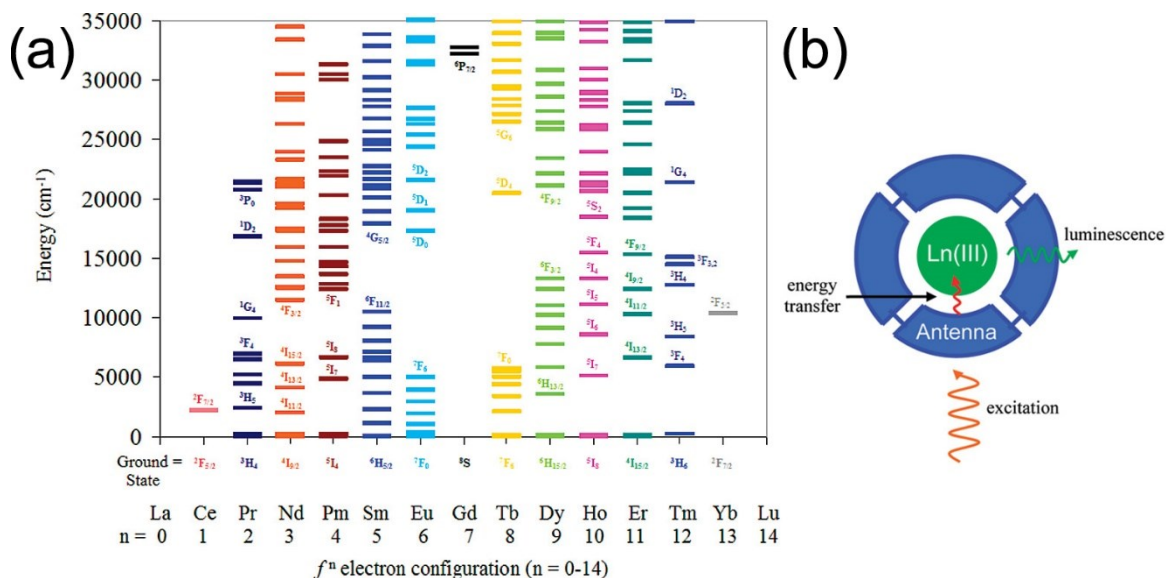


Рис. 3. (a) Уровни энергии электронного возбужденного состояния для серии Ln³⁺. (b) Схематичное представление антенного эффекта сенсбилизации Ln³⁺ [62].

Благодаря особой электронной структуре ионов лантанидов, Ln-MOF имеют следующие основные характеристики люминесценции:

- поскольку 4f орбитали ионов лантанидов экранированы внешними 5d и 6s орбиталями, длина волны их излучения не зависит от внешней среды, то есть эмиссия ионов лантанидов является узкополосной с чрезвычайно высокой чистотой цвета и легко идентифицируется;
- переходы из триплетного возбужденного состояния в основное синглетное состояние запрещены, поэтому время жизни люминесценции редкоземельных ионов велико и может достигать миллисекундного уровня (фосфоресценция);
- характерная эмиссия Ln-MOF связана только с самим ионом лантанида и не зависит от органических лигандов. Это значит, что, заменив ионы тербия в структуре на ионы, например, европия, можно получить аналогичное по строению соединение с другими люминесцентными свойствами;
- Стоксов сдвиг Ln-MOF относительно велик (обычно более 150 нм), что позволяет избежать самопоглощения органическими лигандами, устраняя тем самым влияние фоновой флуоресценции.

Отметим, что из-за различного расположения электронов в слое 4f ионы лантанидов также обладают разным люминесцентным эффектом [63–65]. Уровни энергии возбужденных состояний Eu³⁺ и Tb³⁺ относительно близки к уровню энергии лиганда, а эффективность переноса энергии высока, что значительно снижает

вероятность безызлучательного перехода. Следовательно, МОКП на основе этих лантанидов имеют выраженные люминесцентные свойства, а в спектре люминесценции наблюдается несколько узких полос в видимом диапазоне света. В случае Sm^{3+} и Dy^{3+} интенсивность люминесценции заметно меньше по сравнению с Eu^{3+} и Tb^{3+} поскольку энергетический зазор между основным и возбужденным состоянием становится меньше, и увеличивается вероятность безызлучательного перехода. Энергетический зазор становится еще меньше для Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} и Yb^{3+} , их энергетические уровни склонны к безызлучательным переходам, что в конечном итоге приводит к люминесценции в важном ИК диапазоне, однако с достаточно низкой интенсивностью. В отличие от этого, 4f-электронные оболочки La^{3+} , Gd^{3+} и Lu^{3+} представляют собой пустые, наполовину заполненные или полностью заполненные стабильные конфигурации, которые нелегко перевести в возбужденное состояние, и они не имеют уровней энергии эмиссии, близких к уровню энергии триплетного состояния лиганда. [66–68].

Основной механизм фотолюминесценции заключается в поглощении фотона электроном из основного состояния и его переходе в возбужденное состояние с более высокой энергией, с последующим излучением фотона при возвращении в основное состояние (рис. 4) [69]. Поскольку возбужденное состояние (включая первое электронно-возбужденное синглетное состояние и второе электронно-возбужденное синглетное состояние) нестабильно, электрон в высоковозбужденном синглетном состоянии возвращается на самый низкий колебательный энергетический уровень первого электронно-возбужденного синглетного состояния посредством безызлучательного перехода (внутренний перенос и колебательная релаксация), после чего происходит излучение квантов света с переходом электрона в основное состояние за короткий период 10^{-9} - 10^{-7} с. Этот процесс известен как флуоресценция. Самый низкий колебательный энергетический уровень первого электронно-возбужденного синглетного состояния может переходить в возбужденное триплетное состояние, релаксировать до самого низкого колебательного энергетического уровня возбужденного триплетного состояния, а затем происходит переход электрона в основное состояние за 10^{-4} - 10 с. Такой процесс называют фосфоресценцией. Таким образом, в зависимости от пути релаксации возбужденного состояния, сопровождающего испускание фотона,

люминесценцию можно разделить на два типа: флуоресценция и фосфоресценция. На рис. 4 представлена диаграмма Яблонского, иллюстрирующая энергетические переходы при флуоресценции и фотолюминесценции [70].

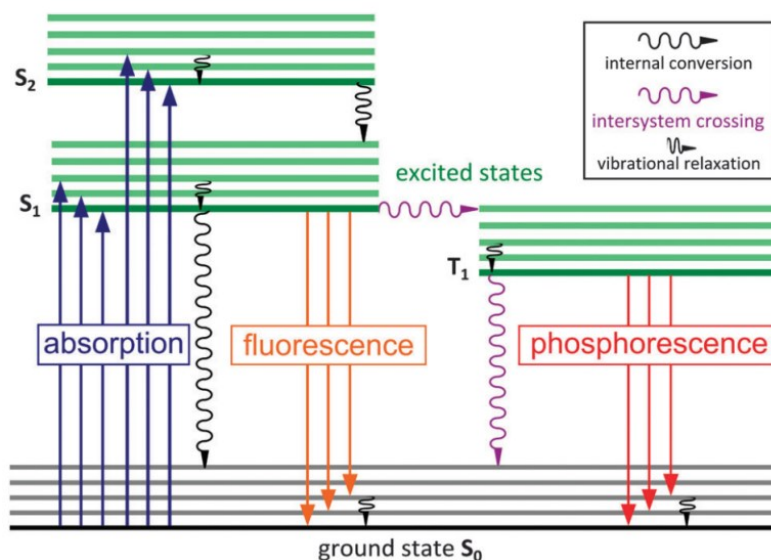


Рис. 4. Диаграмма Яблонского, показывающая основные фотофизические процессы; S обозначает синглетное, T - триплетное состояния; внутренняя конверсия и интеркомбинационная конверсия являются безызлучательными процессами; интеркомбинационная конверсия сопровождается запрещенным изменением спинового состояния [69].

Как показано на рис. 5, существует несколько механизмов фотолюминесценции МОКП [71]:

- металл-центрированная люминесценция (metal-centered luminescence, MC);
- лиганд-центрированная люминесценция (ligand-centered luminescence, LC);
- перенос заряда металл-лиганд (metal-to-ligand charge transfer, MLCT);
- перенос заряда лиганд-металл (ligand-to-metal charge transfer, LMCT);
- перенос заряда лиганд-лиганд (ligand-to-ligand charge transfer, LLCT);
- в пористых каркасах, содержащих гостевые молекулы, могут реализоваться дополнительные механизмы фотолюминесценции.

Как правило, степень окисления +3 является наиболее стабильной для лантанидов в водных растворах, а эффективная металл-центрированная люминесценция Ln-MOF достигается за счет "эффекта антенны" органических лигандов.

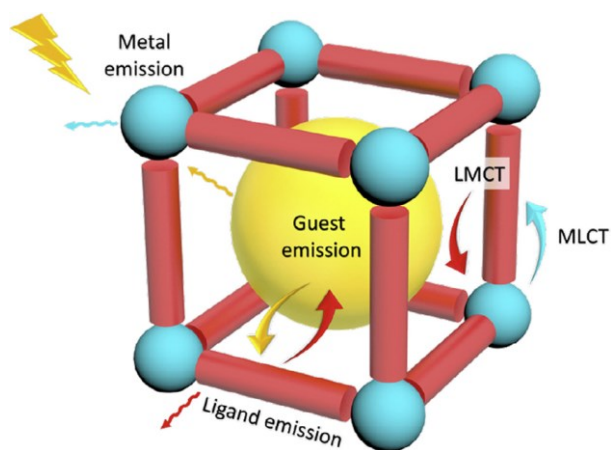


Рис. 5. Возможные механизмы фотолюминесценции в МОКП [72].

1.1.3. Выбор органических лигандов

Органические лиганды являются еще одним важным компонентом Ln-MOF. Геометрия и способ координации органических лигандов оказывают большое влияние на структуру и характеристики каркаса. Тонкий подбор лигандов и контроль количества координационных центров позволяют получать Ln-MOF с новыми структурами и функциональными свойствами [73]. Органические лиганды для синтеза МОКП можно классифицировать по их донорным группам и степени гибкости/жесткости. Как отмечалось выше, в соответствии с принципом Пирсона (жесткие и мягкие кислоты и основания) многозарядные ионы металлов, такие как ионы Ln^{3+} с высокой плотностью заряда (жесткая кислота), имеют тенденцию координировать лиганды-доноры кислорода (жесткое основание), образуя стабильные МОКП с прочными координационными связями. Наиболее многочисленными являются Ln-MOF с ароматическими поликарбоксилатными лигандами, которые, в основном, и будут рассматриваться в этом обзоре. Ионы лантанидов, как правило координируются несколькими карбоксилатными донорными группами. Это способствует более высокой связности металлических центров, повышает жесткость и стабильность получаемых Ln-MOF [74].

В зависимости от гибкости лигандов выделяют структурно жесткие лиганды (rigid; не изменяют геометрию при координации), гибкие лиганды (flexible; конформационно гибкие и могут заметно изменять свою геометрию при координации) и иногда выделяют полужесткие (semi-rigid) лиганды.

1.1.3.1. Ln-MOF на основе структурно жестких карбоксилатных лигандов

Наиболее важной особенностью структурно жестких лигандов является то, что валентные углы и длины химических связей существенно не изменяются при образовании координационных соединений. Структура металл-органических координационных полимеров, образованных с помощью жестких лигандов, становится более предсказуемой, что упрощает синтез МОКП и позволяет получать соединения с высокой степенью кристалличности. Рассмотрим несколько примеров синтеза и свойства таких Ln-MOF.

Yang и др. изучили реакцию двух структурно жестких кислот, 2,5-ди(пиридин-4-ил)терефталевой и дифенил-4,4'-дикарбоновой с солями Tb³⁺ и Eu³⁺ [75]. Трехмерные МОКП были получены путем гидротермального нагрева в печи при 180° в течение 96 часов с последующим охлаждением. В полученных изоструктурных полимерах карбоксильная группа участвует в координации, а пиридиновая - нет и может выступать в качестве сенсорной функциональной группы. Полученные структуры не только подтверждают, что лантаниды легче координируются с карбоксильными группами, но и дают новую идею сенсинга - использование некоординированной пиридиновой группы в качестве точки сенсинга. Результаты исследования показали, что эти два Ln-MOF способны детектировать ионы Fe³⁺ и нитрометан с высокой селективностью (рис. 6). Константы тушения люминесценции для Fe³⁺ составили $5.16 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$ и $4.30 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$ для соединения европия и тербия, соответственно.

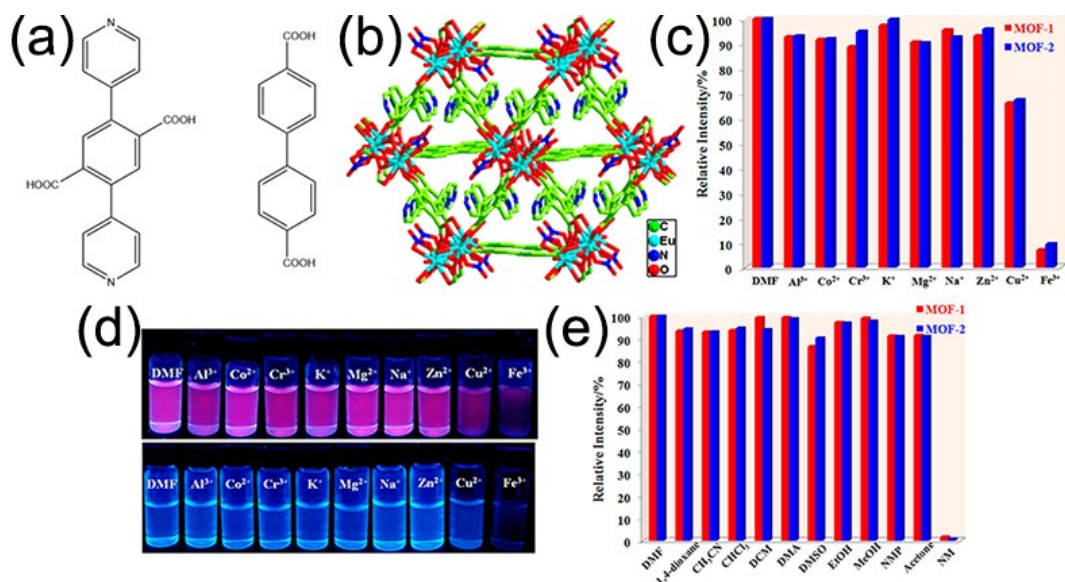


Рис. 6. (a) Структура двух жестких лигандов; (b) трехмерная структура МОКП; (c) интенсивности люминесценции после добавления различных катионов (красный - интенсивность перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ для Eu-MOF; синий - интенсивность перехода ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ для Tb-MOF; (d) фотографии, демонстрирующие изменение цвета после добавления различных катионов под действием ультрафиолетового света с длиной волны 365 нм (вверху: Eu-MOF; внизу: Tb-MOF; (e) интенсивности люминесценции после добавления в различных растворителях (красный - интенсивность перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ для Eu-MOF; синий - интенсивность перехода ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ для Tb-MOF) [75].

В 2019 году Zhang и др. сообщили о получении люминесцентных Ln-MOF на основе жесткого лиганда 1,3-бис(3,5-дикарбоксифенил)имидазолхлорида. 3D МОКП европия и тербия были получены в условиях сольвотермального синтеза в смеси H₂O и CH₃CN (1:2). Исследования показали, что эти Ln-MOF обладают высокой стабильностью в воде и успешно применяются для обнаружения ионов Cr₂O₇²⁻, CrO₄²⁻ и MnO₄⁻ [76]. Кроме того, путем изменения содержания Eu³⁺ и Tb³⁺ в Ln-MOF можно получить серию новых биметаллических Ln-MOF с различными цветами люминесценции: желтовато-зеленый, желтый, оранжевый, красно-оранжевый, красный и желто-оранжевый, при одной и той же длине волны возбуждения (рис. 7).

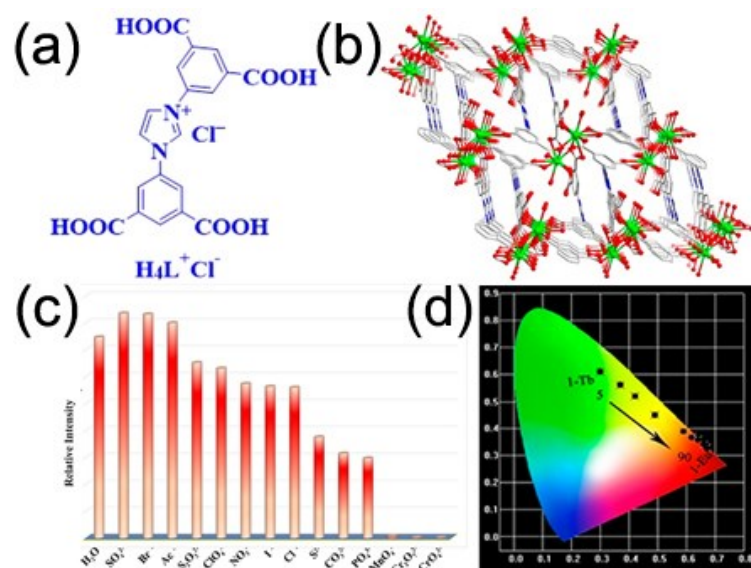


Рис. 7. (a) Структура лиганда H_4L ; (b) трехмерный каркас Ln-MOF; (c) относительная интенсивность люминесценции водной суспензии Ln-MOF при 617 нм после добавления различных анионов; (d) координаты цветности CIE для Ln-MOF с различными соотношениями Tb^{3+} и Eu^{3+} [76].

В 2020 году Wang и др. синтезировали и исследовали Ln-MOF с использованием симметричного лиганда на основе [1,1':4',1''-терфенил]-3,3',5,5''-тетракарбоновой кислоты [77]. Взаимодействие тетракарбоновой кислоты с нитратами европия, гадолиния или тербия проводили в сольвотермальных условиях в смеси растворителей ДМФА-вода при температуре 363 К. Синтезированные на основе этого жесткого лиганда изоструктурные Ln-MOF имеют жесткий каркас и хорошую стабильность, что позволяет использовать их при достаточно высоких температурах. Была исследована возможность использования этих гомо- и гетерометаллических Ln-MOF в качестве самокалибрующегося люминесцентного термометра. Полученные результаты свидетельствуют о том, что Ln-MOF проявляет значительную температурно-зависимую люминесценцию в диапазоне 313-473 К. Предложенный двухэмиссионный Ln-MOF обладает высокой чувствительностью, точным температурным разрешением, отличной воспроизводимостью и чувствительностью к изменению цвета, что может быть использовано для термокартирования и мониторинга "горячих точек" микроэлектронных устройств (рис. 8).

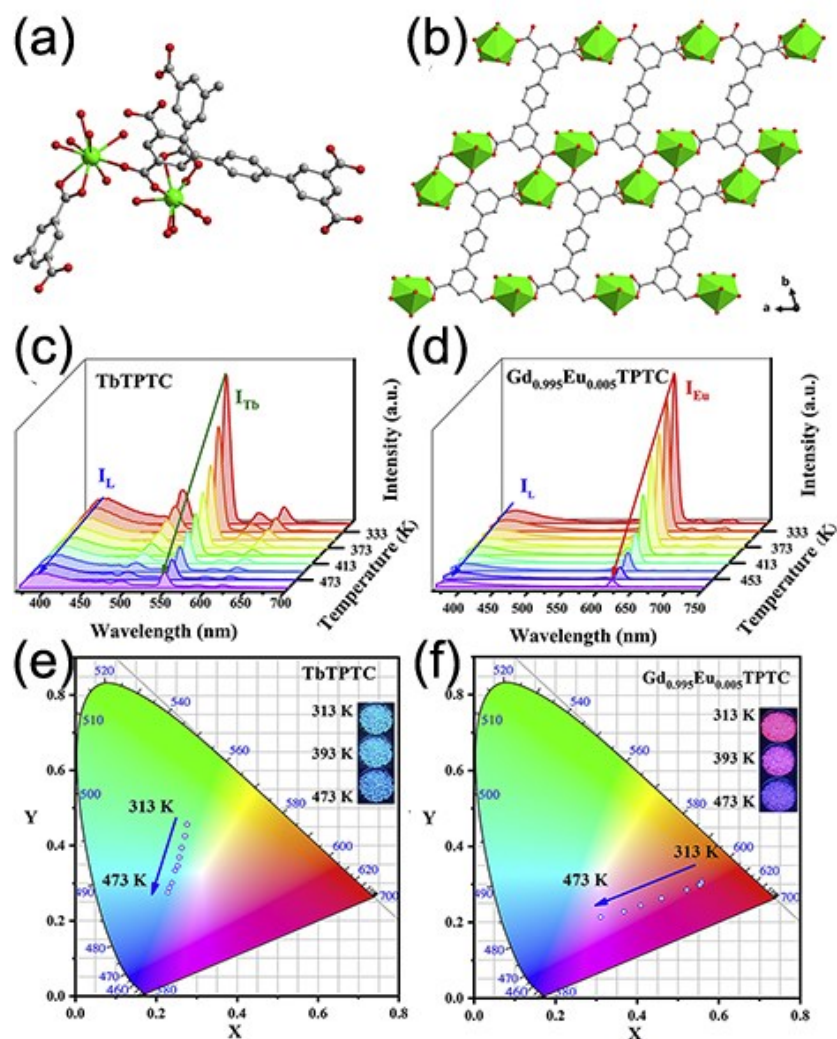


Рис. 8. (a) Координационное окружение Tb^{3+} ; (b) вид вдоль оси c ; (c) спектры люминесценции Tb-MOF (c) и $Gd_{0.995}Eu_{0.005}$ -MOF (d), зарегистрированные в интервале температур от 313 до 473 К, возбуждение при 336 нм; координаты цветности CIE Tb-MOF (e) и $Gd_{0.995}Eu_{0.005}$ -MOF (f) в интервале температур от 313 К до 473 К. На вставке показаны фотографии, сделанные под ультрафиолетовым светом 365 нм для иллюстрации изменения цвета при различных температурах [77].

Хуе с коллегами в 2023 году синтезировали ряд изоморфных двумерных Ln-MOF на основе 1,1'-бифенил-2,4,6-трикарбоновой кислоты (H_3bptc) и солей лантанидов, $\{[Ln(bptc)(H_2O)_3] \cdot 3H_2O\}_n$ ($Ln = Eu, Tb, Gd, Eu_xTb_{1-x}, Eu_xGd_{1-x}, Tb_xGd_{1-x}$ и $Eu_{0.12}Tb_{0.52}Gd_{0.36}$) [78]. Полученные соединения на основе жестких лигандов проявляют сильную флуоресценцию. Показано, что биметаллические Ln-MOF могут быть использованы для нанесения QR-кодов для защиты от подделок. Кроме того, триметаллический $Eu_{0.12}Tb_{0.52}Gd_{0.36}$ -MOF излучает белый свет с координатами цветности CIE (0.34, 0.34). Также наблюдается значительный эффект тушения

люминесценции нитробензола и ацетона с пределами обнаружения 0.8904 и 1.3855 ммоль/л, соответственно (рис. 9).

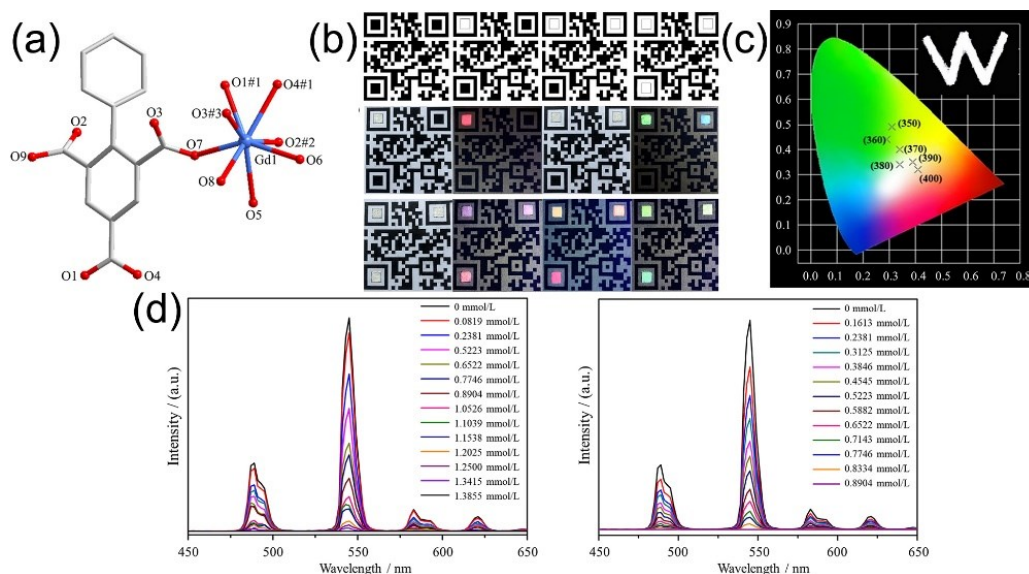


Рис. 9. (a) Координационное окружение Eu^{3+} в Eu-MOF; (b) поле, заполненное QR-кодами для Ln-MOF; (c) координаты цветности CIE для $\text{Eu}_{0.12}\text{Tb}_{0.52}\text{Gd}_{0.36}$ -MOF при возбуждении от 350 до 400 нм, на вставке показана буква "W" под УФ лампой с длиной волны 365 нм; (d) изменение спектров люминесценции суспензий Tb-MOF при добавлении ацетона; Изменение спектров люминесценции суспензий Tb-MOF при добавлении нитробензола [78].

1.1.3.2. Ln-MOF на основе структурно гибких карбоксилатных лигандов

В отличие от жестких лигандов, гибкие лиганды могут в результате координации принимать различные конформации за счет вращения отдельных частей молекулы друг относительно друга либо за счет изменения валентных углов в структуре лиганда, в результате чего получаемые МОКП имеют множество новых топологических структур [79, 80]. Очевидно, что структуры МОКП, получаемых с использованием гибких лигандов, трудно предсказуемы. Стоит отметить, что некоторые МОКП, построенные с использованием гибких лигандов, не разрушаются после нагревания и активации каркаса и демонстрируют некоторые достаточно редкие явления, такие как превращение монокристалла в монокристалл с иной структурой [81], дыхание [82].

В качестве органического лиганда для получения Gd-MOF Zhang и др. выбрали гибкий лиганд (рис. 10). Такой лиганд большого размера способствует увеличению пористости и улучшает гибкость МОКП. Результаты РСА монокристаллов показали, что получается пористый каркас с размером пор 18 Å. В случае красителя родамина В (размеры 15.9 × 11.8 × 5.6 Å) происходит его включение в поры. Авторы работы

наблюдали для RhB@MOF двойную люминесценцию при 360 нм (от лиганда) и 583 нм (от красителя) при возбуждении 290 нм. Было показано, что ионы Cu^{2+} гасят эмиссию двухэmissiveонного МОКП только на 360 нм, в то время как Fe^{3+} взаимодействует как с лигандом, так и с красителем и, таким образом, гасит обе эмиссии одновременно. Ионы других металлов мало влияют на интенсивность этих двух излучений. Результаты экспериментов по титрованию показали, что предел обнаружения для определения Cu^{2+} составляет 0.185 мкмоль/л [83].

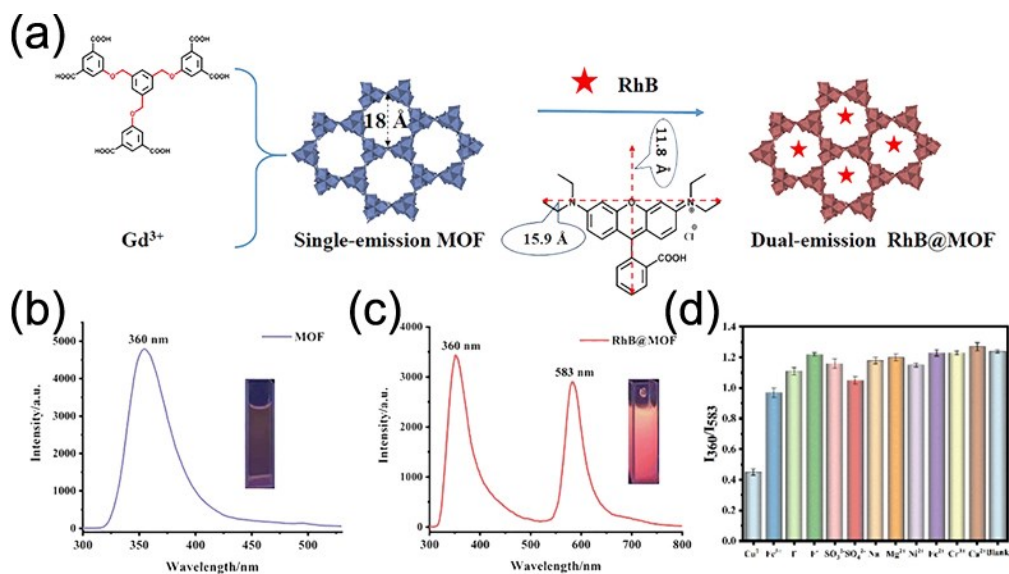


Рис. 10. (а) Структура МОКП с гибким лигандом и ионами Gd^{3+} . Родамин В был инкапсулирован в МОКП. (b, c) Профили люминесценции МОКП и RhB@МОКП. (d) Соотношения I_{360}/I_{583} для RhB@МОКП в присутствии различных ионов металлов [83].

Жесткие и гибкие карбоксилатные лиганды имеют разные преимущества и недостатки, поэтому важно разрабатывать и синтезировать полужесткие лиганды, которые содержат одновременно жесткую и гибкую части. Интересным объектом исследования могут быть поликарбоксилатные лиганды, которые получают путем соединения ароматических бензольных колец с помощью эфирных связей. Лиганды с эфирными связями «фенил-О-фенил» имеют различные конформации, что приводит к многообразию способов координации [84, 85].

В условиях сольвотермального синтеза при температуре 140 °C в смеси растворителей ацетонитрил-вода Yang и др. синтезировали серию изоморфных трехмерных МОКП исходя из 5,5'-((5-карбокси-1,3-фенилен)бис(окси))диизофталевой кислоты (H_5cpboda) с солями лантанидов, а именно $[[\text{Ln}(\mu_6\text{-H}_2\text{cpboda})(\mu_2\text{-OH}_2)_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}]_n$ [86]. Результаты исследования показывают, что Tb-MOF не только способен

детектировать аспаргиновую кислоту и ионы Fe(III), но и обладает хорошей стабильностью, высокой эффективностью, рециклируемостью, а также быстрым откликом и высокой селективностью по отношению к диметилсульфоксиду. Следует отметить, что это первый Ln-MOF, который был использован в качестве люминесцентного сенсора для эффективного обнаружения диметилсульфоксида за счет усиления люминесценции (рис. 11).

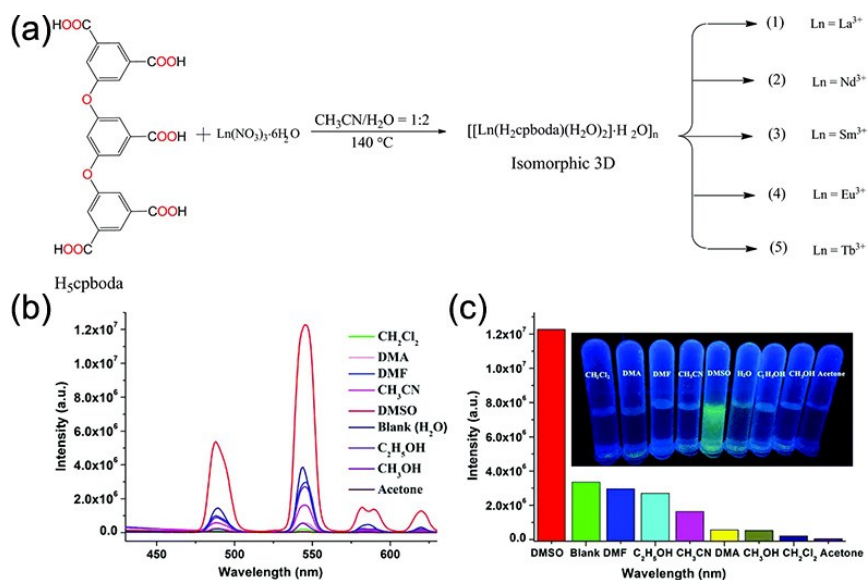


Рис. 11. (а) Схема синтеза Ln-MOF; (б) спектры люминесценции и (с) интенсивности полосы перехода $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ для Tb-MOF, диспергированного в различных органических растворителях. На вставке приведены фотографии изученных образцов при облучении УФ светом с длиной волны 365 нм [86].

Wei и др. получили серию цепочечных высоколюминесцентных и стабильных Ln-MOF на основе о-фенантролина и полужесткого ароматического лиганда на основе 2-(3',4'-дикарбоксифеноксид)бензойной кислоты. Отметим, что квантовый выход люминесценции Eu-MOF достигал 86 % [87]. Кроме того, Eu-MOF обладает замечательной термической стабильностью и стабильностью к различным растворителям, поэтому были исследованы его люминесцентные сенсорные свойства для определения метронидазола в воде. Результаты показали, что Eu-MOF прекрасно обнаруживает этот противопаразитарный препарат с антибактериальной активностью в воде с пределом обнаружения $4.7 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Кроме того, авторы синтезировали порошки Gd:Eu/Tb-MOF, излучающие белый свет, с координатами цветности CIE (0.347, 0.336) путем модуляции соотношения лантанидов. Соответствующие значения цветовой температуры (CCT) и индекса цветопередачи (CRI) составили 4827 К и 90,

соответственно, а квантовый выход люминесценции этого порошка, излучающего почти белый свет, составил 35 %, что делает его перспективным материалом (рис. 12).

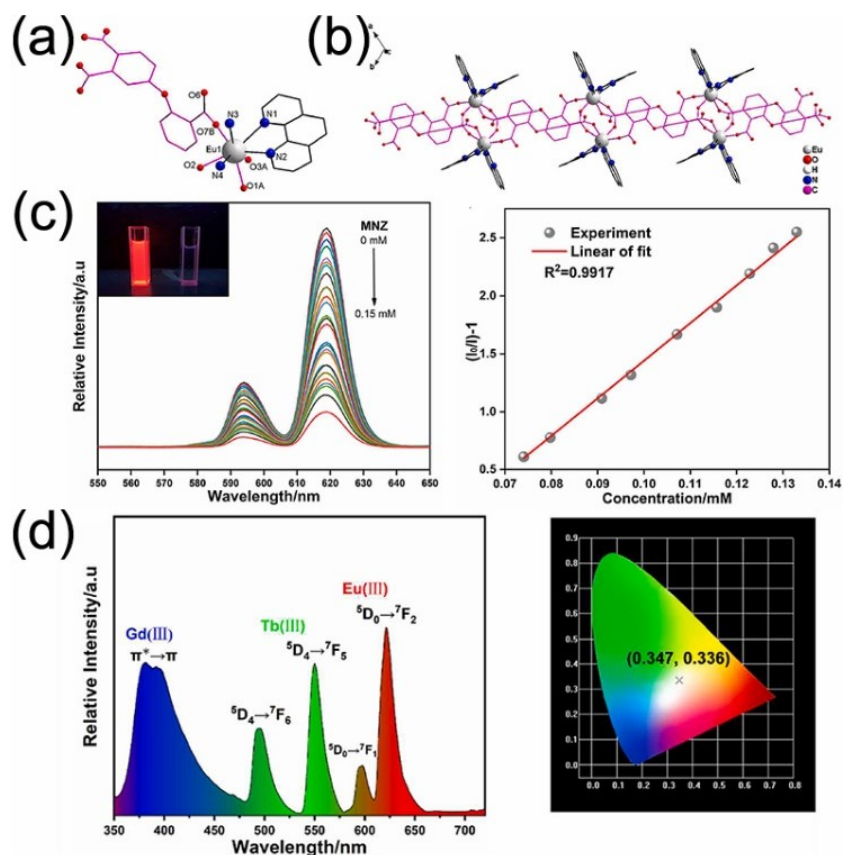


Рис. 12. (a) Координационное окружение иона Eu^{3+} ; (b) структура одномерной цепи; (c) спектры эмиссии Eu-MOF в водной суспензии метронидазола с различной концентрацией ($\lambda_{\text{ex}} = 352 \text{ нм}$) и кривая Штерна-Фольмера; (d) спектры люминесценции Gd:Eu/Tb-MOF ($\lambda_{\text{ex}} = 332 \text{ нм}$) и координаты цветности CIE, показывающая область белого света [87].

В своей работе Wang с сотрудниками синтезировал три изоструктурных двумерных Ln-MOF, используя полужесткий лиганд на основе 3,5-(4-карбоксибензилокси)бензойной кислоты [88]. Авторы отмечают, что лиганд был выбран потому, что ароматические фрагменты могут менять свое положение относительно эфирной связи. Такие изменения конформации позволяют настраивать координационные возможности карбоксилатных лигандов. Кроме того, бензольные кольца способствуют образованию межмолекулярного π - π стэкинга, что, как считают авторы работы, также позволяет получать стабильные структуры МОКП. Eu-MOF и Tb-MOF демонстрируют фотолюминесцентные свойства, квантовые выходы составили 11.8 % и 60.5 %, соответственно. Изменяя соотношение ионов Eu^{3+} и Tb^{3+} , были получены различные гетерометаллические $\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}$ -MOF, имеющие красный,

оранжево-красный, оранжевый, оранжево-желтый, светло-желтый и желто-зеленый цвета. Кроме того, Eu-MOF был использован в качестве люминесцентного сенсора для обнаружения нитробензола в различных растворителях с константой тушения $K_{SV} = 1.5692 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$ (рис. 13).

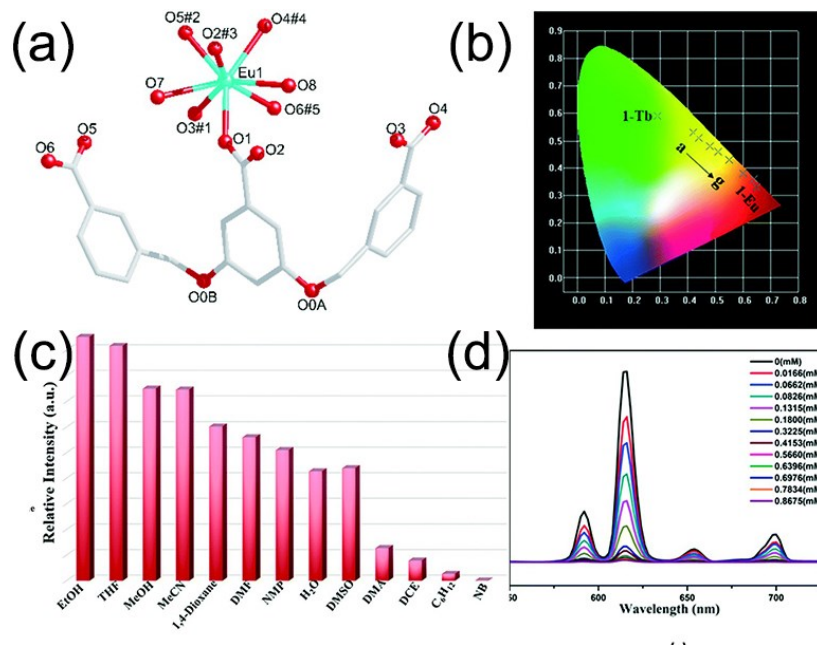


Рис. 13. (a) Координационное окружение ионов Eu^{3+} в Eu-MOF; (b) координаты цветности CIE для Eu-MOF/Tb-MOF/ $\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}$ -MOF; (c) относительные интенсивности люминесценции Eu-MOF при 618 нм в чистых растворителях; (d) спектр люминесценции суспензий Eu-MOF с концентрацией нитробензола, изменяющейся от 0 до 0.8675 ммоль/л, при возбуждении на длине волны 322 нм [88].

В условиях сольвотермального синтеза в среде смешанного растворителя ацетонитрил-вода при нагревании до 105 °C по реакции 5,5'-оксидизофталево́й кислоты с солями Eu(III) и Tb(III) Ма и сотрудники синтезировали изоструктурные трехмерные Ln-MOF состава $\{\text{H}[\text{LnL}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ [89]. Авторы показали, что Eu-MOF и Tb-MOF демонстрируют яркое красное и зеленое излучение за счет антенного эффекта лиганда. Кроме того, путем изменения концентрации ионов Eu^{3+} и Tb^{3+} была получена серия образцов Eu_xTb_y -MOF, которые продемонстрировали цветовые вариации люминесценции - от зеленой, желтой, оранжевой до красной. В структуре имеются открытые каналы, декорированные атомами кислорода эфирных группировок. Каркас Eu-MOF был успешно активирован и показал высокую селективность сорбции углекислого газа ($34.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ при 1 атм) по сравнению с азотом (рис. 14).

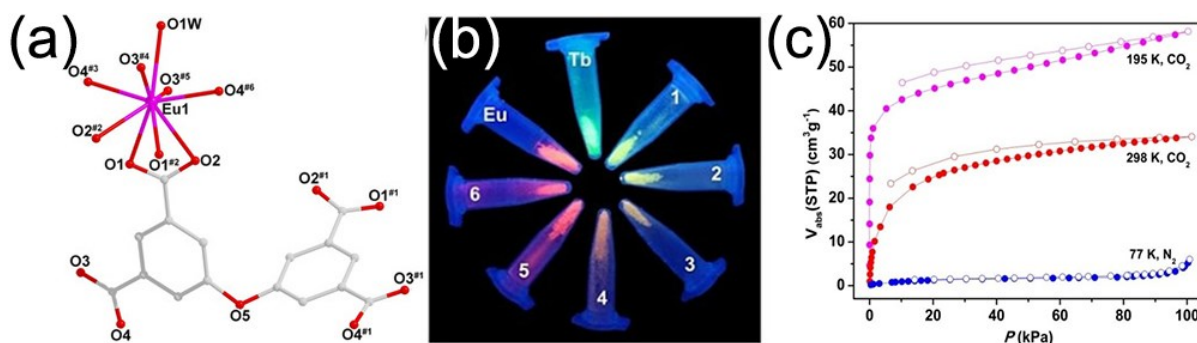


Рис. 14. (a) Координационное окружение ионов Eu^{3+} в Eu-MOF; (b) люминесценция Eu-MOF, Tb-MOF и Eu/Tb-MOF при облучении образцов УФ светом (365 нм); (c) изотермы сорбции для CO_2 и N_2 при различных температурах [89].

1.2. Области применения люминесцентных лантанидных металл-органических координационных полимеров

Благодаря выдающимся люминесцентным свойствам лантанидных металл-органических координационных полимеров, в последние годы интенсивно изучается возможность их практического применения, в основном для люминесцентного детектирования, получения излучения белого цвета и борьбы с подделками [1, 54, 90–93].

Люминесцентные свойства Ln-MOF существенно зависят от структуры каркаса, координационного окружения, размера пор и поверхностных свойств. Изменения в структуре МОКП при включении молекул аналита (взаимодействия «хозяин-гость», включающие в себя π - π взаимодействия, образование новых или разрушение водородных связей и т.д.), могут вызывать перенос энергии или заряда между Ln-MOF и молекулой гостя, что приводит к изменению характеристик люминесценции каркаса и обеспечивает селективные сенсорные эффекты [94]. Сенсорные эффекты, основанные на изменении интенсивности люминесценции Ln-MOF – это горячая точка исследований в области применения люминесцентного детектирования в последние годы. Режимы отклика люминесцентных сенсоров в основном делятся на следующие три типа: тушение люминесценции (turn-off) [95], разгорание люминесценции (turn-on) [96] и ратиометрическое люминесцентное детектирование (ratiometric luminescence) [97, 98]. Среди них наиболее распространенным режимом является тушение люминесценции. Выделяют четыре основные причины тушения люминесценции [61, 99]:

- разрушение металл-органического каркаса при взаимодействии с аналитом: при добавлении аналита исходный каркас разрушается, что нарушает передачу энергии в результате "антенного эффекта" и приводит к тушению люминесценции;
- резонансный перенос энергии Форстера (FRET): эффективное перекрытие спектра поглощения аналита и спектра испускания МОКП способствует проявлению механизма FRET, приводящего к тушению люминесценции;
- конкурентное поглощение (эффект внутреннего фильтра, IFE): большее количество света поглощается аналитом и меньшее - лигандом, что снижает вероятность передачи энергии от лиганда к иону лантанида без электронного обмена;
- фотоиндуцированный перенос электронов (PET): возбужденное π -состояние лиганда находится на более высоком энергетическом уровне, чем НСМО аналита, что создает движущую силу для переноса электронов от лиганда к аналиту, а не к иону лантанида, что приводит к тушению люминесценции.

1.2.1. Ln-MOF как сенсоры на катионы металлов

К настоящему времени получено большое количество люминесцентных сенсоров на основе Ln-MOF для обнаружения катионов металлов в воде, таких как Fe^{3+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Hg^{2+} . В предыдущих разделах уже приводились такие примеры. В этом разделе будут рассмотрены дополнительные примеры работ, в которых были получены важные результаты.

В условиях сольвотермального синтеза при температуре 120 °С, исходя из нитрата тербия и 2,4,6-три(3,5-дикарбоксифеноксид)-1,3,5-триазина Ji и др. получили 2D Tb-MOF. МОКП продемонстрировал высокую стабильность в воде и фотолюминесценцию. Была исследована способность Tb-MOF детектировать ионы тяжелых металлов [100]. Результаты экспериментов показали, что только при добавлении Pb^{2+} интенсивность люминесценции суспензии эффективно снижается. Tb-MOF не только обладает высокой селективностью к ионам Pb^{2+} , но также имеет низкий предел обнаружения $3.4 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Кроме того, для быстрого и визуального обнаружения Pb^{2+} была приготовлена тонкая люминесцентная пленка на основе полимера и Tb-MOF (рис. 15).

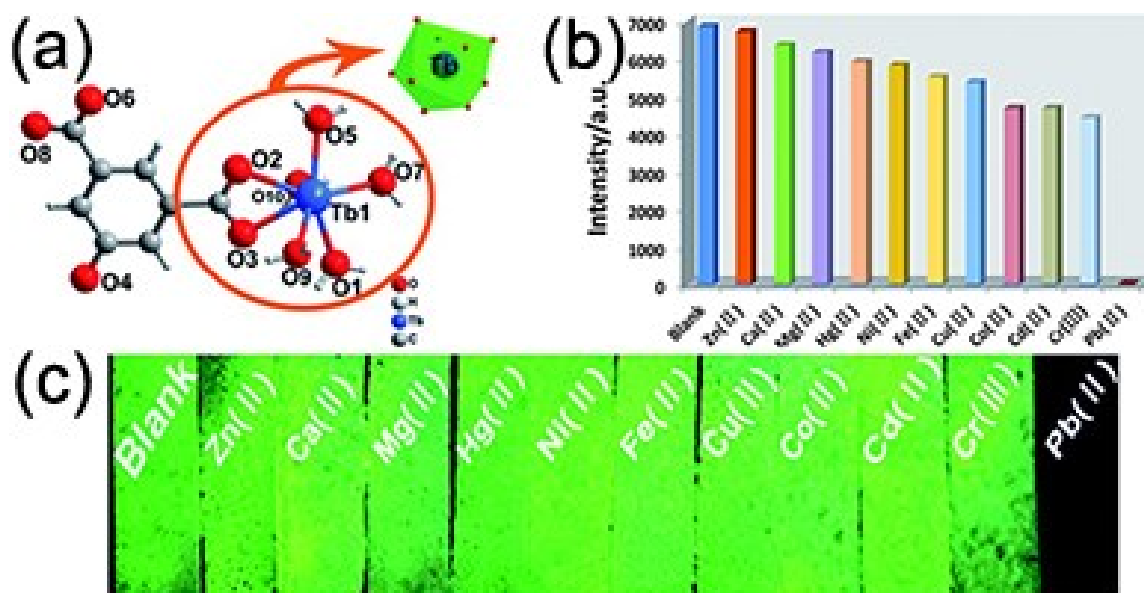


Рис. 15. (a) Координационное окружение Tb(III); (b) сравнение интенсивности люминесценции переходов $^5D_4-^7F_5$ (545 нм) Tb-MOF в 10^{-3} моль/л растворах различных катионов; (c) фотографии полимерной пленки с добавлением Tb-MOF после обработки растворами различных катионов под УФ светом (365 нм) [100].

Zhao и др. использовали ацетат Tb(III) и 2-гидрокситерефталевую кислоту ($H_2BDC-OH$), и из раствора в смеси растворителей ДМФА-вода-этанол при комнатной температуре синтезировали новый люминесцентный трехмерный Tb-MOF [101]. Стоит отметить, что этот Tb-MOF имеет очень высокий квантовый выход, достигающий 95 %. Поскольку каркас содержит большое количество некоординированных фенольных групп, он обеспечивает достаточное количество активных центров для распознавания Fe^{3+} . Было показано, что суспензия Tb-MOF в воде демонстрирует высокую чувствительность и селективность к Fe^{3+} в диапазоне 0–100 мкмоль/л с низким пределом обнаружения 0.35 мкмоль/л (рис 16).

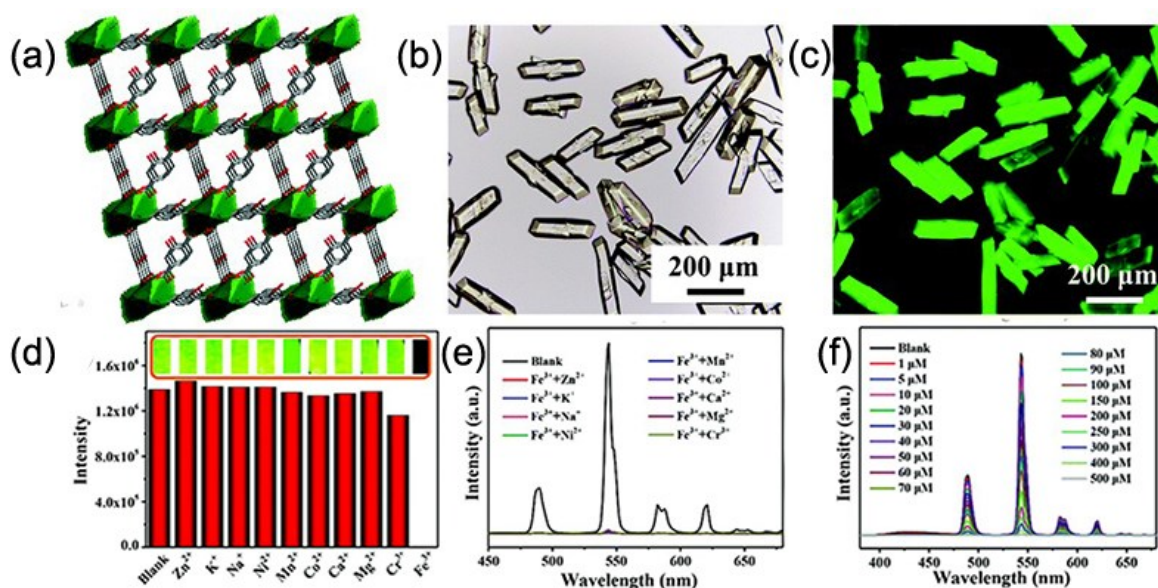


Рис. 16. (a) 3D-структура Tb-MOF, вид вдоль оси *c*; (b) оптические фотографии кристаллов в видимом свете и (c) оптические фотографии в УФ свете; (d) интенсивность люминесценции ($\lambda_{em} = 544$ нм) Tb-MOF (0.1 мг/мл), обработанного различными 1 ммоль/л растворами ионов металлов, вставка: соответствующие фотографии при облучении УФ светом; (e) спектры люминесценции ($\lambda_{em} = 544$ нм) Tb-MOF при добавлении Fe^{3+} (0.5 ммоль/л) в присутствии других катионов металлов (10 ммоль/л); (f) изменение спектров эмиссии Tb-MOF при различных концентрациях Fe^{3+} (0-500 мкмоль/л) при возбуждении 356 нм [101].

Zhu и др. получили в сольвотермальных условиях трехмерный Tb-MOF с использованием 5-(пиразин-2-ил)изофталевой кислоты и нитрата тербия в смеси воды и ацетонитрила [102]. Tb-MOF демонстрирует яркую зеленую люминесценцию и отличную стабильность в воде и органических растворителях. Авторы исследовали люминесцентное детектирование Fe^{3+} . Результаты показали, что Tb-MOF обладает хорошей селективностью и чувствительностью к Fe^{3+} в водном растворе. Другие катионы не влияли на определение Fe^{3+} . Предел обнаружения составил 0.78 мкмоль/л. Кроме того, для более удобной реализации обнаружения невооруженным глазом авторы изготовили пленку из Tb-MOF, смешанного с полимером. При этом МОКП, иммобилизованный в полимерной пленке, показывает быстрый люминесцентный отклик на присутствие Fe^{3+} (рис. 17).

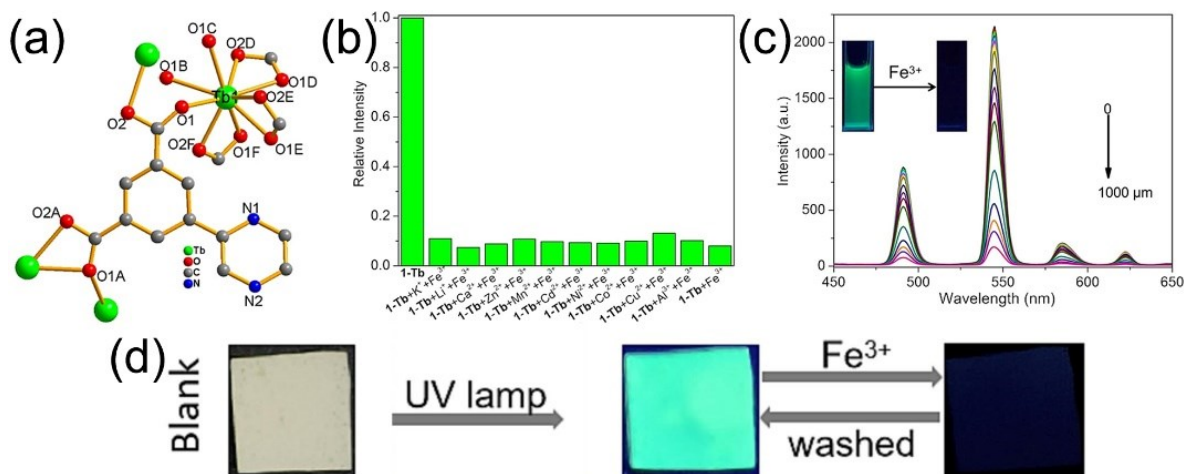


Рис. 17. (a) Координационное окружение в Tb-MOF; (b) сравнение интенсивности эмиссии (545 нм) Tb-MOF при добавлении ионов мешающих металлов и затем Fe^{3+} ; (c) спектры эмиссии ($\lambda_{\text{ex}} = 347$ нм) Tb-MOF при добавлении Fe^{3+} (0-1 ммоль/л), вставка: картина люминесценции Tb-MOF до и после добавления Fe^{3+} ; (d) люминесценция пленки Tb-MOF до и после добавления Fe^{3+} под УФ лампой (365 нм) [102].

1.2.2. Ln-MOF как сенсоры на антибиотики

Wang и др. получили новый устойчивый в воде МОКП при взаимодействии 2,5-бис(2Н-тетразол-5-ил)терефталевой кислоты и солей Eu^{3+} [103]. Он был получен с высоким выходом в условиях сольвотермального синтеза при нагревании 105 °С при взаимодействии эквимольных количеств кислоты и нитрата металла в смеси растворителей ДМФА- H_2O - CH_3CN . Этот МОКП продемонстрировал высокую стабильность в воде, в том числе при различных рН, и органических растворителях. 3D каркас может избирательно обнаруживать антибиотики метронидазол и диметридазол с низким пределом обнаружения и высокой скоростью люминесцентного отклика. Предел обнаружения оказался рекордно низким - 13.0 ppm (для метронидазола) и 13.4 ppm (для диметридазола). В дополнение к этому, авторы продемонстрировали применимость полученного МОКП для детектирования метронидазола и диметридазола в плазме крови, а также возможность многократного использования сенсора после регенерации (рис. 18).

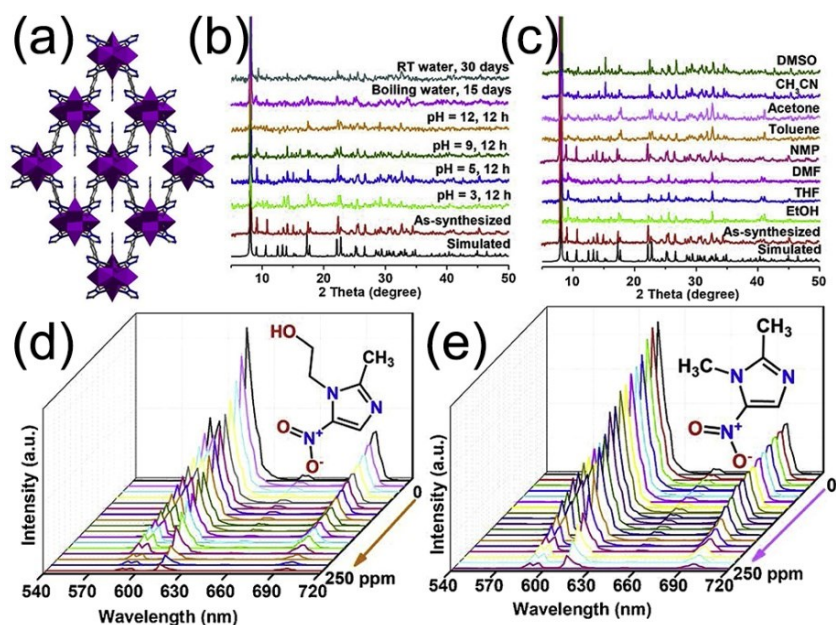


Рис. 18. (a) 3D-каркас МОКП; (b) РФА МОКП после выдерживания в водных растворах; (c) РФА МОКП в органических растворителях через 30 дней; (d, e) изменение спектров люминесценции после добавления метронидазола и диметридазола [103].

МОКП $\{[\text{Tb}(\text{TATMA})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ на основе полужесткого лиганда 4,4',4''-s-триазин-1,3,5-триилтри-м-аминобензоата был успешно получен Zhu с сотрудниками в условиях гидротермального синтеза при температуре 170 °C [104]. Авторы использовали принцип конкурентного поглощения для эффективного тушения люминесценции в присутствии нитрофуразона и нитрофурантоина в воде и получили высокую константу тушения (для нитрофуразона $K_{SV} = 3.35 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$, для нитрофурантоина $K_{SV} = 3.00 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$), а время отклика при обнаружении не превышало 30 с. Кроме того, на основе этого МОКП была получена люминесцентная пленка для быстрого визуального обнаружения антибиотиков (рис. 19).

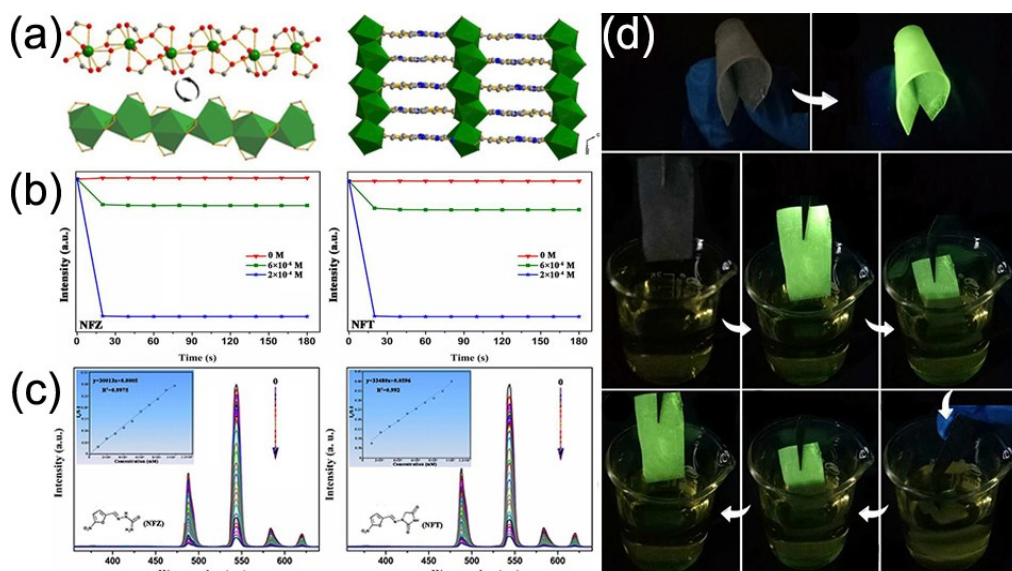


Рис. 19. (а) Одномерная цепочка и трехмерная структура МОКП; (б) время люминесцентного отклика МОКП после добавления нитрофуразона и нитрофурантоина при концентрациях $6 \cdot 10^{-6}$ и $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л; (с) изменение интенсивности люминесценции после добавления нитрофуразона и нитрофурантоина; (д) люминесцентные пленки на основе Tb-MOF и детектирование антибиотиков [104].

1.2.3. Ln-MOF как сенсоры на токсичные и опасные вещества

Wiwasuku и др. синтезировали устойчивый в воде при различных значениях pH трехмерный МОКП $[\text{Tb}_2(\text{H}_2\text{btcc})(\text{btcc})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (H_4btcc - 1,2,4,5-бензолтетракарбоновая кислота) [105]. Исследования показали, что его можно использовать в качестве сенсора для эффективного обнаружения параквата – сильного неспецифического гербицида, токсичного для человека и животных, с пределом обнаружения 2.84 мкмоль/л. Этот Tb-MOF показал высокую селективность в отношении параквата среди ряда других часто используемых гербицидов. Авторами были изготовлены бумажные тест-полоски, которые можно использовать для экспресс-обнаружения токсичных веществ невооруженным глазом в режиме реального времени в полевых условиях. Использование таких тест-полосок для контроля качества в агропромышленной отрасли может существенно сократить время и стоимость анализа агропродукции (рис. 20).

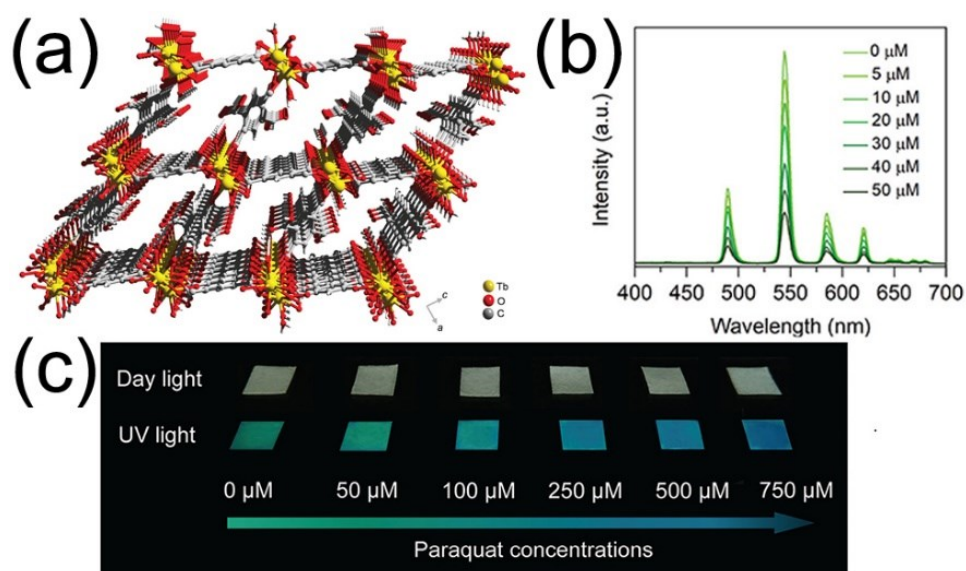


Рис. 20. (a) Трехмерная структура Tb-MOF; (b) изменение спектров люминесценции Tb-MOF при добавлении различных количеств параквата; (c) фотографии бумажных полосок с нанесенным Tb-MOF после погружения в водный раствор с различными концентрациями параквата (0-750 мкмоль/л) при дневном освещении (вверху) и ультрафиолетовом свете с длиной волны 245 нм (внизу) при комнатной температуре [105].

Wang и др. в своей работе получили в гидротермальных условиях металл-органический каркас европия, состава $[\text{Eu}_2(\text{clhex}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (H_6clhex - 1,2,3,4,5,6-циклогексангексакарбоновая кислота), обладающий высокой стабильностью в воде при значениях pH от 4 до 12 [106]. Несмотря на отсутствие ароматических фрагментов в структуре лиганда, МОКП продемонстрировал металл-центрированную люминесценцию красного цвета, и был использован для селективного детектирования мышьяксодержащей *n*-арсаниловой кислоты, используемой в качестве кормовой добавки в животноводстве и птицеводстве. Известно, что продукты биологического разложения *n*-арсаниловой кислоты являются токсичными для живых организмов. Предел обнаружения *n*-арсаниловой кислоты составил 1.81 мкмоль/л, что сравнимо со значением, определяемым методом ICP-AES. Кроме того, на процесс обнаружения не влияют различные катионы металлов, и может быть достигнуто селективное обнаружение (рис. 21).

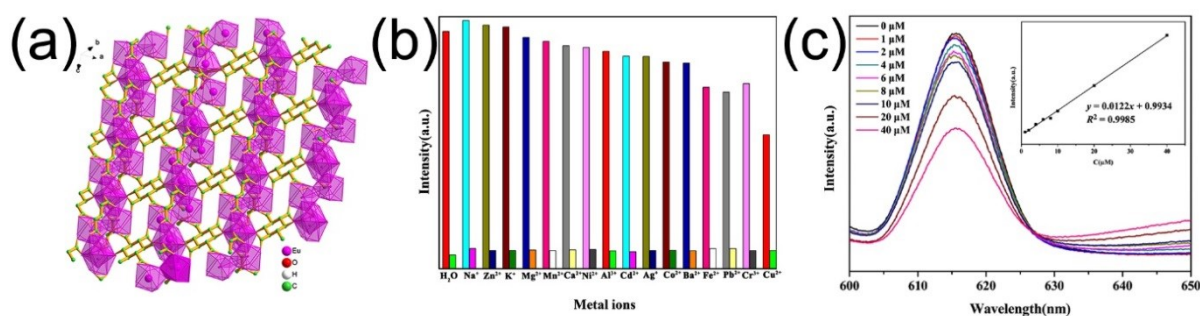


Рис. 21. (a) Трехмерная структура [Eu₂(c1hex)·2H₂O]·H₂O; (b) интенсивность эмиссии МОКП в присутствии других ионов в водных растворах; (c) изменение интенсивности эмиссии (616 нм) МОКП в растворах с различной концентрацией *n*-арсаниловой кислоты [106].

1.2.4. Ln-MOF как сенсоры на госсипол

Госсипол - полифенольное соединение, содержащееся в семенах хлопчатника, в хлопковом масле и кормах для животных [107, 108]. Избыточное потребление госсипола может привести к гипокалиемии и бесплодию [109–111]. Поэтому, начиная с 2020 года, исследователи уделяют большое внимание люминесцентному детектированию госсипола.

В 2020 году Luo и др. сообщили о синтезе Yb-MOF с лигандом на основе 3,3'-диамино-1,1':4'',1''-терфенил-4,4''-дикарбоновой кислоты [112]. Результаты показали, что Yb-MOF с люминесценцией в ближней инфракрасной области демонстрирует "разгорание" люминесценции в присутствии госсипола. Предел обнаружения госсипола составляет 48 мкмоль/л. Кроме того, Yb-MOF обладает отличной стабильностью, и, например, рафинированное хлопковое масло, пальмитиновая кислота, линолевая кислота и α-токоферол не мешают обнаружению госсипола. Причина "разгорания" люминесценции была определена спектроскопическими исследованиями и квантово-химическими расчетами. Установлено, что именно за счет "антенного эффекта" госсипола происходит усиление люминесценции Yb-MOF. Следует отметить, что это первый пример определения госсипола в ацетоне на основе МОКП в качестве люминесцентного сенсора (рис. 22).

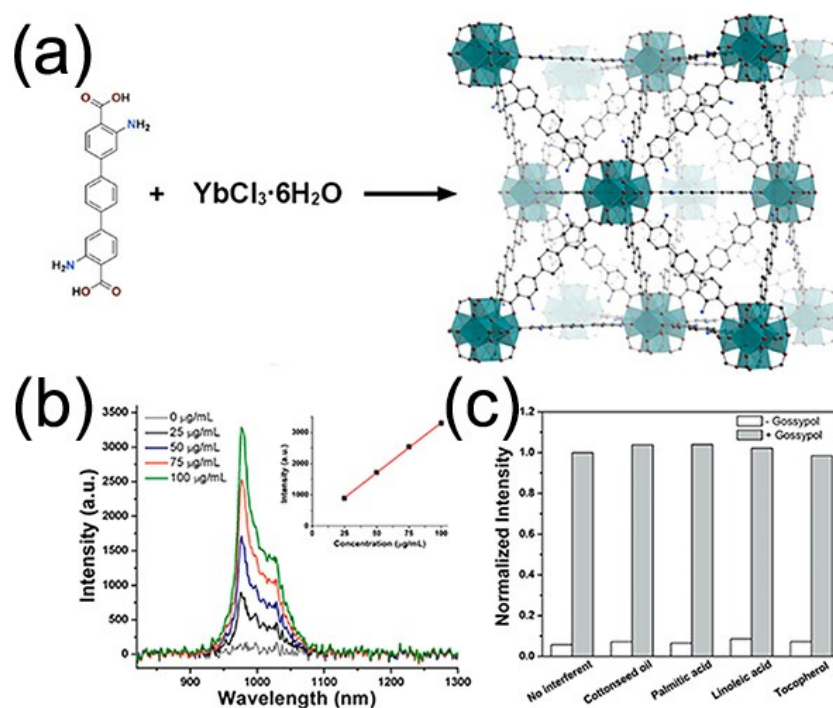


Рис. 22. (а) Схема синтеза и строение Yb-MOF; (б) спектры эмиссии образцов Yb-MOF в присутствии различных концентрации госсипола в течение 300 мин (калибровочная кривая, врезка); (с) интенсивность люминесценции при 976 нм образцов Yb-MOF в присутствии интерферентов (с госсиполом - заштрихованные столбики; без госсипола - неокрашенные столбики, $\lambda_{\text{ex}} = 485$ нм) [84].

Wang и сотрудники получили люминесцентный МОКП на основе $\text{Eu}(\text{III})$, используя 4,4'-(бензо[с][1,2,5]тиадиазол-4,7-диил)дibenзойную кислоту [113]. Eu-MOF демонстрировал интенсивную люминесценцию и был использован в качестве люминесцентного сенсора для определения госсипола. Результаты показали, что в этаноле в присутствии госсипола происходит эффективное гашение люминесценции. Предел обнаружения составляет 4.32 мкмоль/л, а на чувствительность обнаружения практически не влияют пальмитиновая, олеиновая, линолевая кислоты и токоферол, что свидетельствует о высокой устойчивости Eu-MOF к помехам и высокой селективности. Механизм тушения люминесценции Eu-MOF объясняется эффективным переносом энергии между госсиполом и Eu-MOF (рис. 23).

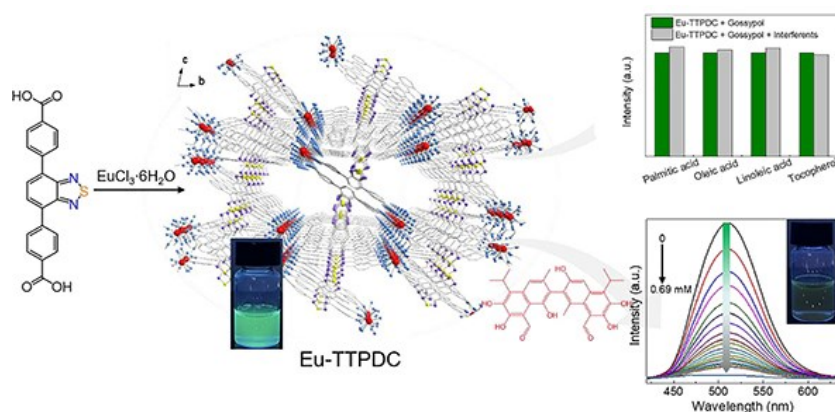


Рис. 23. Кристаллическая структура и тушение люминесценции Eu-MOF в присутствии госсипола [113].

1.2.5. Применение для получения излучения белого света

Смешение красного, зеленого и синего (RGB) цветов можно использовать для создания белого света. Классический светодиод белого света - это устройство на основе желтого люминофора $YAG:Ce^{3+}$ и синего InGaN-светодиода [114]. Синий свет чипа и желтый свет люминофора смешиваются и дополняют друг друга для получения белого света. Спектр люминесценции материала для белого света должен соответствовать координатам на диаграмме цветности CIE, близким к (0.333, 0.333), а индекс цветопередачи CRI должен быть выше 80 [115, 116]. Излучение белого света можно получить путем тонкого варьирования соотношения лантанидов в смешаннометаллических МОКП [117–119].

Zhao и др. синтезировали в условиях сольвотермального синтеза при температуре 140 °C в среде этанол-вода большое число люминесцентных Ln-MOF разных цветов путем включения в каркас лиганда на основе (4,4'-(((5-карбокси-1,3-фенилен)ди(окси))бис(метилен))добензойной кислоты [120]. Было обнаружено, что $La_{0.6}Eu_{0.1}Tb_{0.3}$ -MOF демонстрирует люминесценцию с цветовыми координатами (0.3264, 0.3427) и индексом цветопередачи 73.4 при длине волны возбуждения 380 нм. Светодиодная лампа, покрытая порошком этого соединения, при возбуждении на длине волны 365 нм демонстрирует световые характеристики, соответствующие белому свету (рис. 24).



Рис. 24. Структура MOF и белая светодиодная лампа, покрытая порошком $\text{La}_{0.6}\text{Eu}_{0.1}\text{Tb}_{0.3}\text{-MOF}$ [120].

Ма и др. синтезировали серию изоструктурных Ln-MOF, используя лиганды на основе 4'-(1H-1,2,4-триазол-1-ил)-[1,1'-дифенил]-3,5-дикарбоновой кислоты и ионы лантанидов [121]. Была получена серия двухцветных $\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}\text{-MOF}$ и триметаллических $\text{Eu}_{0.01}\text{Gd}_{0.6015}\text{Tb}_{0.3885}\text{-MOF}$, демонстрирующих излучение белого света. Интересно, что квантовый выход люминесценции $\text{Eu}_{0.01}\text{Gd}_{0.6015}\text{Tb}_{0.3885}\text{-MOF}$ составил 36.5 %. Порошки были нанесены на светодиодную лампу для получения излучения белого света (рис. 25).

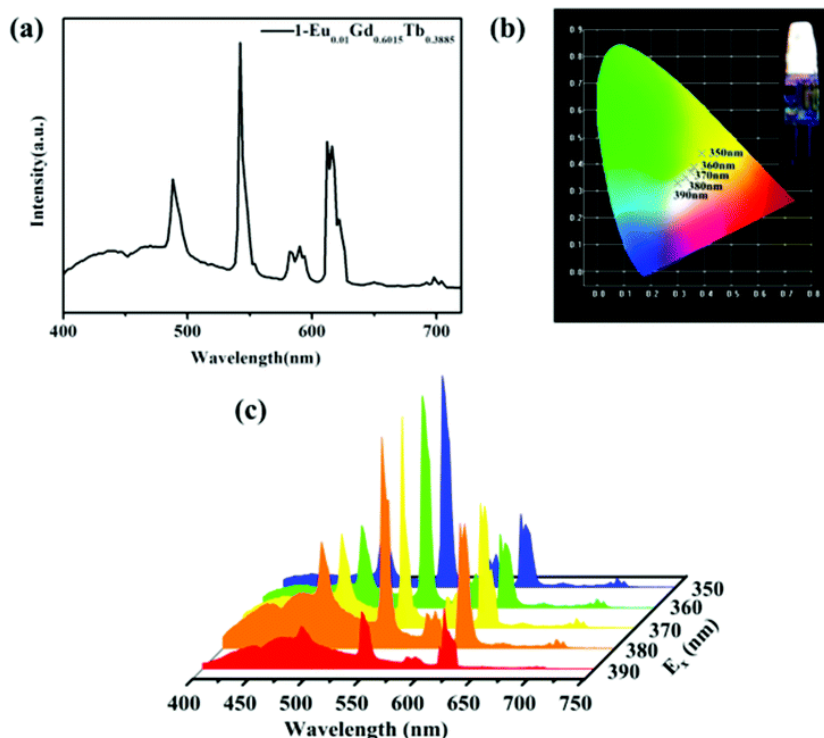


Рис. 25. (а) Твердотельный спектр эмиссии трехцветного $\text{Eu}_{0.01}\text{Gd}_{0.6015}\text{Tb}_{0.3885}\text{-MOF}$ при возбуждении на длине волны 365 нм; (b) координаты цветности CIE для $\text{Eu}_{0.01}\text{Gd}_{0.6015}\text{Tb}_{0.3885}\text{-MOF}$ при возбуждении от 350 до 390 нм; на вставке показан УФ светодиод, покрытый люминофором $\text{Eu}_{0.01}\text{Gd}_{0.6015}\text{Tb}_{0.3885}\text{-MOF}$ при 365 нм; (c) твердотельный спектр эмиссии $\text{Eu}_{0.01}\text{Gd}_{0.6015}\text{Tb}_{0.3885}\text{-MOF}$, возбуждаемый в диапазоне 350-390 нм [121].

1.2.6. Применение Ln-MOF для борьбы с подделками

В настоящее время контрафактная и низкокачественная продукция стала глобальной проблемой, наносящей серьезный экономический ущерб. Поэтому разработка передовых материалов для защиты от подделок стала важной темой научных исследований. Люминесцентные материалы на основе лантанидов стали центром исследований в области борьбы с подделками [7].

При взаимодействии солей лантанидов с 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислотой была получена серия Ln-MOF. Все соединения изоструктурны, имеют цепочечную структуру и за счет LMCT демонстрируют металл-центрированную фотолюминесценцию [122]. Показано, что один лантанид можно заменить на другой путем выдерживания кристаллов в растворах солей лантанидов. Контролируя природу лантанида, его концентрацию в растворе, время погружения и длительность роста кристаллов можно получить бесконечно большое число возможных составов, при этом каждому составу будет соответствовать свой уникальный спектр люминесценции. Была разработана стратегия кодирования многоцветных фотонных штрих-кодов, а возможность реализации гетероэпитаксиального роста Ln-MOF позволили эффективно модулировать структуру кодирования, что привело к значительному увеличению кодирующей способности. Полученные многоцветные штрих-коды обладают большим потенциалом для защиты от подделок и информационной безопасности (рис. 26).

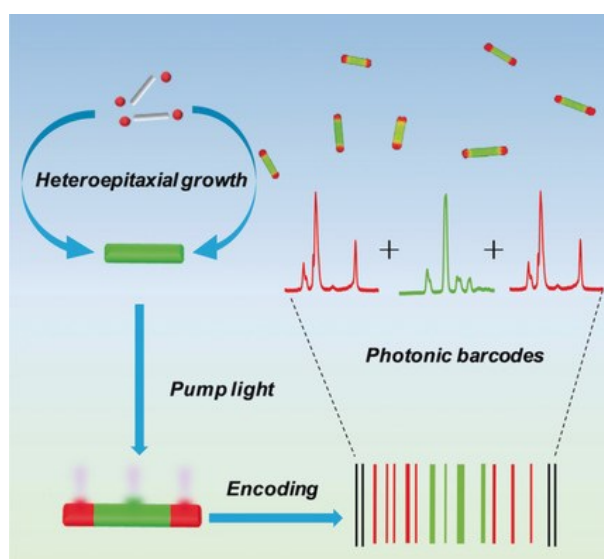


Рис. 26. Схема кодирования штрих-кода на основе 1D Ln-MOF [122].

В работе Zhang и сотрудников на основе солей лантанидов (Eu^{3+} и Tb^{3+}), 2-аминотерефталевой кислоты и 1,10-фенантролина простым гидротермальным методом получены многофункциональные Ln-MOF с многоцветной переключаемой люминесценцией, инициируемой противоопухолевыми препаратами (6-меркаптопурин и 6-тиогуанин) [123]. Полученные МОКП выполняют две основные функции: сенсорную - для обнаружения противораковых препаратов и антиконтрафактную - для шифрования и дешифрования информации. Это дает возможность представить успешный опыт применения Ln-MOF для детектирования противораковых препаратов и люминесцентной защиты от подделок (рис. 27).

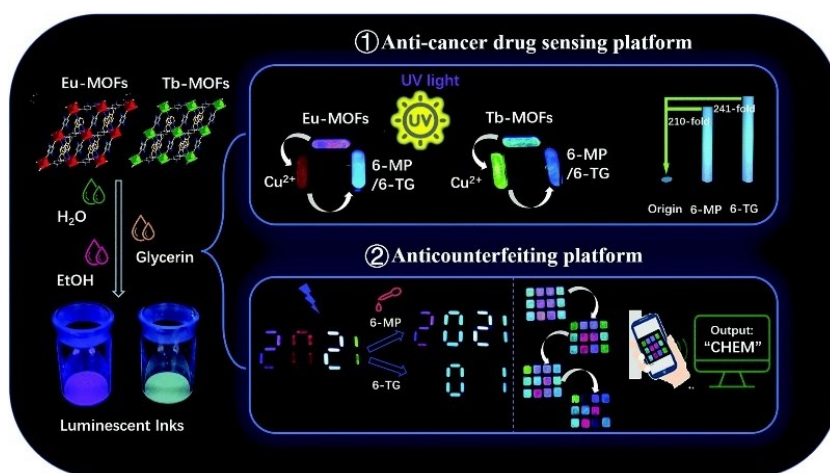


Рис. 27. Многофункциональная платформа для информационной безопасности на основе Ln-MOF [123].

1.3. Заключение к литературному обзору

Исследование МОКП и разработка функциональных материалов на их основе стали одной из наиболее интенсивно развивающихся областей химии и наук о материалах. В последнее время все больше внимания уделяется соединениям на основе лантанидов. Путем координации катионов Ln^{3+} с сопряженными органическими лигандами, которые обладают способностью передавать энергию ионам металлов посредством эффекта антенны после поглощения световой энергии, ионы редкоземельных металлов могут быть сенсбилизированы и, в свою очередь, проявлять металл-центрированную люминесценцию. Путем выбора подходящих ионов редкоземельных металлов, а также подходящего органического лиганда/линкера можно сконструировать желаемые Ln-MOF, которые могут проявлять превосходные люминесцентные свойства. Люминесцентные Ln-MOF изучаются во многих

лабораториях мира с целью разработки новых сенсорных материалов, материалов для источников белого излучения, люминесцентных термометров, для защиты от подделок.

Для получения Ln-MOF с различными органическими лигандами наиболее часто используются Eu^{3+} и Tb^{3+} . Природа, строение и способы координации органических лигандов оказывают большое влияние на структуру и характеристики МОКП. Для получения Ln-MOF чаще всего используют многочисленные как структурно жесткие, так и структурно гибкие поликарбоксилатные лиганды, содержащие (сопряженные) ароматические фрагменты. Интересными объектами исследования могут быть поликарбоксилатные лиганды – производные дифенилового эфира. Такие лиганды с устойчивыми к гидролизу эфирными связями «фенил-О-фенил», имеют разнообразные пространственные конфигурации, что может приводить к многообразию способов их координации.

Ln-MOF, как правило, получают в условиях гидротермального или сольвотермального синтеза из солей лантанидов и поликарбоновых кислот в различных растворителях. Несмотря на кажущуюся простоту синтеза, для получения фазовчистых МОКП и их монокристаллов для рентгеноструктурного анализа исследователи проводят десятки, если не сотни, синтезов для оптимизации условий получения новых соединений путем варьирования соотношения реагентов, их концентрации, температуры и времени синтеза, растворителей или их смесей.

Оптические сенсоры, которые демонстрируют изменение флуоресценции в ответ на различные аналиты, более удобны, чем датчики других типов, поскольку они производят оптические сигналы, которые можно легко распознать либо с помощью флуориметров, либо невооруженным глазом. Ln-MOF являются уникальным типом сенсоров благодаря присущим им преимуществам по сравнению с другими традиционными люминесцентными материалами, такие как кристалличность, высокая гидролитическая и термическая стабильность, структурное и функциональное разнообразие и регулируемая люминесценция. Одним из важнейших направлений исследования становится разработка высокочувствительных/высокоселективных и простых в использовании люминесцентных сенсоров на основе Ln-MOF для детектирования биологически активных соединений, загрязняющих веществ органической и неорганической природы в окружающей среде. Несмотря на

достигнутые успехи, по-прежнему актуальным является получение новых стабильных люминесцентных Ln-MOF с улучшенными характеристиками для разработки высокоселективных и высокочувствительных сенсоров на катионы металлов, антибиотики, разнообразные токсичные и опасные вещества в сложных системах. Разработка на основе Ln-MOF простых и надежных методов обнаружения биологически активных и загрязняющих веществ в окружающей среде будет иметь большое социальное значение, так как широкое использование таких методов чрезвычайно важно для обеспечения безопасности жизни и здоровья человека.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Реактивы

Все реагенты и растворители, использованные в работе, имели квалификацию не ниже «ч.д.а.» и использовались без дополнительной очистки. Лиганды H_6L^1 , H_4L^2 , H_4L^3 приобретены в компании «Jinan Henghua Sci. & Tec. Co. Ltd.» (Цзинань, КНР) и использовались в том виде, в каком они были получены. Структурные формулы поликарбоновых кислот представлены на схеме 1.

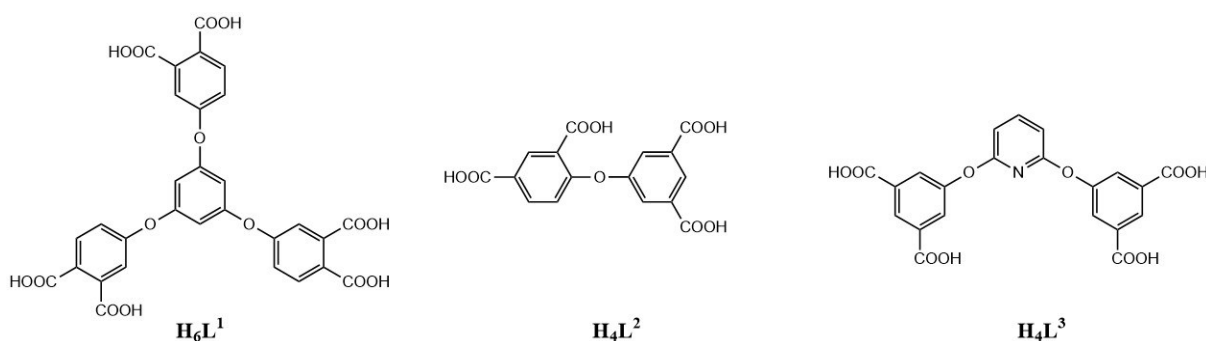


Схема 1. Структурные формулы поликарбоновых кислот H_6L^1 , H_4L^2 , H_4L^3 , использованных для синтеза МОКП в данной работе.

2.2. Синтез координационных соединений

Группа НИС-1-Ln на основе H_6L^1

Синтез $[Tb(H_2O)_5(H_{4.5}L^1)_2] \cdot 6H_2O$ (НИС-1-Tb). К гексакарбоновой кислоте H_6L^1 (5 мг, 0.008 ммоль) и $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (3.6 мг, 0.008 ммоль) прибавляли 2 мл воды, 24 мкл раствора KOH (1 М) и выдерживали в герметично закрытой вialsе при 90 °С в течение 48 часов, затем реакционную массу постепенно охлаждали до комнатной температуры. К охлажденной реакционной массе добавляли 20 мкл раствора HNO_3 (1 моль/л), смесь нагревали до 100 °С в течение 24 часов, после чего постепенно охлаждали до комнатной температуры и выдерживали 2 недели для получения бледно-желтых кристаллов. Выход: 3.8 мг (60 % из расчета на H_6L^1). ИК спектр (KBr), ν/cm^{-1} : 3390 (ср.), 3073 (ср.), 2929 (ср.), 2612 (сл.), 2144 (сл.), 1737 (ср.), 1711 (ср.), 1662 (ср.), 1582 (с.), 1549 (с.), 1455 (с.), 1425 (с.), 1374 (с.), 1329 (ср.), 1307 (ср.), 1264 (ср.), 1223 (с.), 1128 (ср.), 1064 (ср.), 1010 (ср.), 924 (сл.), 883 (сл.), 857 (сл.), 795 (сл.), 774 (сл.), 743 (сл.), 711 (сл.), 670 (сл.), 638 (сл.), 533 (сл.), 473 (сл.), 439 (сл.). Найдено, %: С, 45.3; Н, 3.2, вычислено для $C_{60}H_{55}O_{41}Tb$ (%): С, 45.3; Н, 3.5.

Синтез $\{[Eu(H_2O)_3(H_3L^1)] \cdot (H_2O)_4\}_n$ (НИС-1-Eu). Соединение НИС-1-Eu было получено аналогично соединению НИС-1-Tb, с использованием $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (3.6 мг, 0.008 ммоль). Выход: 3.7 мг (52 % из расчета на H_6L^1), бесцветные игольчатые кристаллы. ИК спектр (KBr), ν/cm^{-1} : 3386 (ср.), 3082 (ср.), 2925 (сл.), 1721 (ср.), 1674 (ср.), 1596 (с.), 1554 (с.), 1431 (с.), 1385 (с.), 1322 (ср.), 1267 (ср.), 1221 (с.), 1142 (ср.), 1118 (ср.), 1069 (сл.), 1008 (ср.), 922 (сл.), 850 (сл.), 836 (сл.), 821 (сл.), 804 (сл.), 781 (сл.), 710 (сл.), 680 (сл.), 656 (сл.), 637 (сл.), 610 (сл.), 572 (сл.), 458 (сл.). Найдено, %: С, 42.2; Н, 2.9, вычислено для $C_{30}H_{25}EuO_{20}$ (%): С, 42.0; Н, 2.9.

Группа НИС-2-Ln на основе H_4L^2

Синтез $\{[Tb(H_2O)(HL^2)] \cdot 0.5MeCN \cdot 0.25H_2O\}_n$ (НИС-2-Tb). К тетракарбоновой кислоте H_4L^2 (50 мг, 0.144 ммоль) и $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (131 мг, 0.288 ммоль) прибавляли 2 мл смеси растворителей ацетонитрил-вода, 1:1 (об.). Полученную суспензию перемешивали 5 мин на магнитной мешалке при комнатной температуре, переносили в стеклянную ампулу, запаивали и выдерживали 48 часов при 120 °С. Образовавшиеся после охлаждения кристаллы декантировали и промывали смесью ацетонитрил-вода, 1:1. Выход: 65 мг (84 % из расчета на H_4L^2). ИК спектр (KBr), ν/cm^{-1} : 3600 (ср.), 3450 (шир.), 3081 (сл.), 1647 (ср.), 1611 (ср.), 1565(с.), 1394(с.), 1315(ср.), 1254 (ср.), 1224 (ср.), 1138 (сл.), 782 (ср.), 780 (сл.). Найдено, %: С, 37.2; Н, 1.9; N, 1.4, вычислено для $C_{17}H_{11}N_{0.5}O_{10.25}Tb$ (%): С, 37.5; Н, 2.0; N, 1.3.

Синтез $\{[Eu(H_2O)(HL^2)] \cdot 0.5MeCN \cdot 0.25H_2O\}_n$ (НИС-2-Eu). Соединение НИС-2-Eu синтезировано аналогично соединению НИС-2-Tb, за исключением того, что $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ заменен на $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (129 мг, 0.288 ммоль). Выход: 64 мг (83 % из расчета на H_4L^2). ИК спектр (KBr), ν/cm^{-1} : 3438 (сл.), 3079 (сл.), 1643 (ср.), 1610 (ср.), 1562 (с.), 1392 (с.), 1313 (ср.), 1253 (ср.), 1223 (ср.), 782 (ср.). Найдено, %: С, 38.1; Н, 2.3; N, 1.4, вычислено для $C_{17}H_{11}N_{0.5}O_{10.25}Eu$ (%): С, 37.9; Н, 2.1; N, 1.3.

Синтез НИС-2-Y, НИС-2-La, НИС-2-Ce, НИС-2-Pr, НИС-2-Nd, НИС-2-Sm, НИС-2-Gd, НИС-2-Dy, НИС-2-Ho, НИС-2-Er. Серия НИС-2-Ln была синтезирована аналогично получению НИС-2-Tb, с использованием $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (0.288 ммоль, 110 мг), $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (0.288 ммоль, 125 мг), $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (0.288 ммоль, 125 мг), $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (0.288 ммоль, 125 мг), $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (0.288 ммоль, 126 мг), $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (0.288 ммоль, 128 мг), $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (0.288 ммоль, 130 мг),

Dy(NO₃)₃·6H₂O (0.288 ммоль, 132 мг), Ho(NO₃)₃·6H₂O (0.288 ммоль, 132 мг) и Er(NO₃)₃·6H₂O (0.288 ммоль, 133 мг). Полная характеристика соединений не проводилась, изоструктурность была показана с помощью РФА.

Группа НИС-3-Ln на основе H₄L³

Синтез {[La(H₂O)₄(HL³)(H₄L³)]·2H₂O}_n. К тетракарбоновой кислоте H₄L³ (4.6 мг, 0.0114 ммоль) и La(NO₃)₃·6H₂O (6.6 мг, 0.0152 ммоль) прибавляли 2 мл смеси растворителей ацетонитрил-вода, 1:1 (об.). Полученную суспензию перемешивали 5 мин на магнитной мешалке при комнатной температуре, переносили в стеклянную ампулу, запаивали, выдерживали 48 часов при 120 °С и охлаждали до комнатной температуры. Образовавшиеся кристаллы декантировали и промывали смесью ацетонитрил-вода, 1:1. Выход: 3.9 мг (60 % из расчета на H₄L³). ИК спектр (KBr), ν/см⁻¹: 1690 (ср.), 1584 (ср.), 1549 (ср.), 1532 (с.), 1439 (сл.), 1397 (сл.), 1294 (сл.), 1221 (сл.), 1065 (с.), 1024 (ср.), 768 (сл.), 710 (сл.), 687 (сл.). Найдено, %: С, 44.2; Н, 3.3; N, 2.5, вычислено для C₄₂H₃₅N₂O₂₆La (%): С, 44.9; Н, 3.1; N, 2.5.

Синтез {[Tb(H₂O)₃(HL³)]_n (НИС-3-Tb). К тетракарбоновой кислоте H₄L³ (50 мг, 0.114 ммоль) и Tb(NO₃)₃·6H₂O (68.9 мг, 0.152 ммоль) прибавляли 2 мл смеси растворителей ацетонитрил-вода, 1:1. Полученную суспензию перемешивали 5 мин на магнитной мешалке при комнатной температуре, переносили в стеклянную ампулу, запаивали, выдерживали 48 часов при 120 °С и охлаждали до комнатной температуры. Образовавшиеся кристаллы декантировали и промывали смесью ацетонитрил-вода, 1:1. Выход: 59 мг (80 % из расчета на H₄L³). ИК спектр (KBr), ν/см⁻¹: 3388 (ср.), 1682 (ср.), 1554 (с.), 1462 (с.), 1391 (с.), 1325 (ср.), 1303 (ср.), 1260 (ср.), 1206 (ср.), 1113 (сл.), 979 (сл.), 823 (сл.), 789 (ср.), 731 (сл.), 676 (сл.), 604 (сл.). Найдено, %: С, 38.8; Н, 2.6; N, 2.3, вычислено для C₂₁H₁₆NO₁₃Tb (%): С, 38.9; Н, 2.5; N, 2.2.

Синтез {[Eu(H₂O)₃(HL³)]_n (НИС-3-Eu). Соединение НИС-3-Eu синтезировано аналогично соединению НИС-3-Tb, с использованием Eu(NO₃)₃·6H₂O (67.8 мг, 0.152 ммоль). Выход: 56 мг (77 % из расчета на H₄L³). ИК спектр (KBr), ν/см⁻¹: 3191 (ср.), 1682 (ср.), 1613 (ср.), 1552 (с.), 1461 (ср.), 1391 (с.), 1325 (ср.), 1303 (ср.), 1255 (ср.), 1224 (ср.), 1203 (ср.), 1112 (сл.), 1030 (сл.), 979 (сл.), 822 (сл.), 789 (ср.), 731 (сл.), 674 (сл.). Найдено, %: С, 39.5; Н, 2.6; N, 2.2, вычислено для C₂₁H₁₆EuNO₁₃ (%): С, 39.3; Н, 2.5; N, 2.2.

Для NiIC-1-Tb, NiIC-1-Eu, NiIC-2-Tb, NiIC-2-Eu, NiIC-3-La, NiIC-3-Tb, NiIC-3-Eu кристаллографические данные приведены в таблицах П1, П2 и П3. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных. Эти данные можно получить бесплатно по адресу http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif. (номер CCDC: NiIC-1-Tb: 2214908, NiIC-1-Eu: 2214910, NiIC-2-Tb: 2235318, NiIC-2-Eu: 2235319, NiIC-3-La: 2211564, NiIC-3-Tb: 2212113, NiIC-3-Eu: 2212111).

2.3. Оборудование и методы исследования

Элементный анализ на содержание C, H и N проводился на анализаторе Vario MICRO Cube. Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили на термомикровесках NETZSCH TG 209 F1 Iris, с нагревом от 30 до 900 °C в атмосфере гелия со скоростью нагрева 10 °C мин⁻¹. Относительное содержание металлов в смешаннолантанидных образцах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP-AES) на спектрометре Thermo Scientific iCAP-6500. ИК спектры регистрировали в диапазоне 4000-400 см⁻¹ в таблетках KBr на Фурье-спектрометре Bruker Scimitar FTS 2000. Данные РФА получены на порошковом дифрактометре Bruker D8 ADVANCE (Cu-K α -излучение, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Данные собирались в диапазоне 3–40 °.

2.3.1. Рентгеноструктурный анализ

Данные для рентгеноструктурного анализа получены на дифрактометре Bruker D8 Venture с детектором CMOS PHOTON III и источником I μ S 3.0 (зеркальная оптика, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 1.5406 \text{ \AA}$). Для измерения интенсивностей использовались методы φ - и ω -сканирования. Кристаллические структуры были решены с помощью программы SHELXT [124] и уточнены с помощью программ SHELXL [124] с графическим интерфейсом OLEX2 GUI [125]. Параметры атомных смещений для неводородных атомов уточнялись анизотропно, атомы водорода размещались геометрически и уточнялись в модели наездника.

2.3.2. Исследование люминесцентных свойств

Спектры фотолюминесценции и кинетика затухания люминесценции регистрировались на приборе Horiba Fluorolog 3, оснащенный безозоновой Хе-лампой мощностью 450 Вт, охлаждаемым модулем детектирования фотонов PC177CE-010 с

фотоумножителем R2658 и монохроматорами возбуждения и испускания с двойной решеткой. Абсолютные квантовые выходы определялись с помощью интегрирующей сферы Quanta-ф. Спектры возбуждения и эмиссии корректировались с учетом интенсивности источника (лампы и решетки) и спектральной характеристики эмиссии (детектора и решетки) с помощью стандартных поправочных кривых. Затухание люминесценции регистрировалось на том же спектрометре по методу коррелированного по времени счета одиночных фотонов (TCSPC). Для проведения измерений порошкообразные образцы помещались между двумя нефлуоресцирующими кварцевыми пластинами. Измерения фотолюминесценции суспензий МОКП проводились в кварцевых кюветах диаметром 1 см.

2.3.3. Расчетные методы

Координационное окружение атомов металлов оценивалось с помощью программного пакета Shape 2.1 [126].

Анализ топологии МОКП проводился с использованием программы ToposPro [127, 128].

Квантово-химические расчеты проводились с использованием пакета Gaussian 09 [129]. Лиганды в структуре МОКП моделировали в анионной форме, заряд которой уравнивали катионами Li^+ . Оптимизацию геометрии различных антибиотиков, госсипола и Li_xL^{x-} проводили на уровне теории DFT B3LYP [130–133] 6-311+G(2d,p) [134–137]. Применялась эмпирическая дисперсионная поправка с использованием D3-версии эмпирической дисперсии Гримма с демпфированием Беке-Джонсона [138]. Отсутствие мнимых мод колебаний для оптимизированной структуры указывает на ее соответствие минимуму на поверхности потенциальной энергии.

2.3.4. Люминесцентное детектирование

Изучение стабильности порошков

Для оценки стабильности порошков NIIC-2-Ln и NIIC-3-Ln в воде при различных значениях pH были приготовлены кислые или щелочные растворы с использованием HNO_3 и NaOH соответственно, в которых порошки выдерживали в течение 3 ч и далее исследовали.

Расчет предела обнаружения

Пределы обнаружения (LOD) рассчитывали как $3\sigma/K_{SV}$, где σ - стандартное

отклонение пяти измерений интенсивности люминесценции холостых суспензий, а K_{SV} - наклон, полученный в результате линейной аппроксимации зависимости относительной интенсивности тушения от концентрации [139].

Эффективность тушения люминесценции в линейном диапазоне может быть описана уравнением Штерна-Фольмера $I_0/I = 1 + K_{SV}[C]$, где K_{SV} - константа тушения (M^{-1}), $[C]$ - молярная концентрация тушителя (моль/л), а I_0 и I - интенсивности люминесценции до и после добавления тушителя, соответственно.

Для НПС-2-Тб

Эксперименты по детектированию Fe^{3+} . Мелкий порошок НПС-2-Тб (10 мг) замачивали в дистиллированной воде (100 мл), полученную смесь обрабатывали на ультразвуковой водяной бане в течение 60 мин для образования суспензии, из которой готовили образцы для люминесцентных исследований. Спектры люминесценции суспензий регистрировались в кварцевых кюветах диаметром 1 см, непосредственно перед каждым измерением образцы механически перемешивались.

Флуориметрическое титрование для определения Fe^{3+} . Аликвоты растворов $Fe(NO_3)_3$ (0.1 ммоль/л) добавляли к 2 мл водной суспензии НПС-2-Тб (0.1 мг/мл) и затем регистрировали спектры люминесценции суспензий.

Эксперименты по детектированию госсипола. Суспензию в воде НПС-2-Тб готовили, как описано выше. К суспензии добавляли водные растворы соединений, моделирующих плазму крови человека ($NaHCO_3$, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $NaCl$, KCl , L-пролин, глюкоза, мочевины) и раствор ацетата госсипола в этаноле (20 мкл, 0.1 ммоль/л) до получения следующих концентраций: $C_{НПС-2-Тб} = 0.1$ мг/мл, $C_{типичные компоненты плазмы крови человека} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л и $C_{госсипол} = 1 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Для подтверждения того, что этанол не мешает измерениям, был проведен холостой эксперимент с добавлением 20 мкл этанола к суспензии НПС-2-Тб.

Флуориметрическое титрование для определения госсипола. Добавляли аликвоты $2 \cdot 10^{-6}$ М раствора госсипола (приготовленного из 10 мкл $1 \cdot 10^{-3}$ М этанольного раствора госсипола и 4990 мкл дистиллированной воды) к 2 мл водной суспензии НПС-2-Тб и регистрации спектра люминесценции после каждого добавления.

Эксперимент по стабильности люминесценции при различных значениях pH. Порции мелкодисперсного порошка НПС-2-Тб (2.8 мг) добавляли к водным растворам

(7 мл) с различными значениями pH (от 2 до 12) и регистрировали спектры люминесценции суспензий.

Для НПС-2-Eu

Эксперименты по детектированию катионов. Мелкодисперсный порошок НПС-2-Eu (20 мг) замачивали в дистиллированной воде (20 мл), полученную смесь обрабатывали на ультразвуковой водяной бане в течение 60 мин для образования суспензии, из которой готовили образцы для люминесцентных исследований. Водные растворы нитратов металлов $M(NO_3)_x$ (200 мкл, $1 \cdot 10^{-2}$ М, $M = Al^{3+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Cr^{3+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Ga^{3+}, K^+, La^{3+}, Mg^{2+}, Na^+, Ni^{2+}, Pb^{2+}$ и Zn^{2+}) добавляли к водной суспензии НПС-2-Eu (0.4 мг/мл, 1.8 мл), и полученные суспензии использовали для измерения тушения люминесценции. Для оценки влияния других катионов на обнаружение Fe^{3+} аналогичным образом готовили суспензии, добавляя Fe^{3+} (20 мкл, 0.1 моль/л) в водные суспензии, содержащие различные катионы, и затем записывали спектры люминесценции суспензий.

Флуориметрическое титрование для определения Fe^{3+} . Аликвоты растворов $Fe(NO_3)_3$ (1 ммоль/л) добавляли к 2 мл водной суспензии НПС-2-Eu (0.1 мг/мл) и затем регистрировали спектры люминесценции суспензий.

Эксперименты по детектированию антибиотиков. Суспензию НПС-2-Eu готовили так же, как и для детектирования катионов металлов. К суспензии добавляли растворы различных антибиотиков в этаноле (200 мкл, 1 ммоль/л), а именно, AZM, MTZ, NTZ, NFN, OFX, RXM, SDI, TAP, NOR, CIP ($C_{\text{НПС-2-Eu}} = 0.4$ мг/мл, $C_{\text{антибиотик}} = 1 \cdot 10^{-4}$ М), затем регистрировали спектры люминесценции.

Для НПС-3-Ln

Эксперименты по детектированию катионов. Для проведения экспериментов по селективности порошковые образцы НПС-3-Tb равномерно диспергировали в дистиллированной воде. Затем проводили ультразвуковую обработку в течение 30 мин, после чего добавляли $M(NO_3)_x$ (10^{-2} М, 200 мкл, $M^{x+} = Al^{3+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Cr^{3+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Ga^{3+}, Hg^{2+}, K^+, La^{3+}, Mg^{2+}, Na^+, Ni^{2+}, Pb^{2+}$ и Zn^{2+}) и получали образцы с концентрациями $C_{\text{НПС-3-Tb}} = 0.4$ мг/мл, $C_{M(NO_3)_x} = 10^{-3}$ моль/л. Суспензии НПС-3-Tb для оценки влияния других катионов на обнаружение Fe^{3+} готовили путем добавления Fe^{3+} (20 мкл, 0.1 моль/л) в водные растворы, содержащие различные ионы, и затем регистрировали

спектры люминесценции суспензий. НИС-3-Еu и НИС-3-Тb для экспериментов по флуориметрическому титрованию готовили путем добавления растворов Fe^{3+} (10^{-4} моль/л и 10^{-5} моль/л) в водные суспензии НИС-3-Еu (0.1 мг/мл) и НИС-3-Тb (0.1 мг/мл), соответственно, и затем регистрировали спектры люминесценции суспензий.

Эксперименты по детектированию антибиотиков. Для исследования селективности детектирования антибиотиков к водной суспензии НИС-3-Тb ($C_{\text{НИС-3-Тb}} = 0.4$ мг/мл, $C_{\text{антибиотика}} = 10^{-4}$ моль/л) добавляли растворы 10 различных антибиотиков в этаноле (10^{-3} моль/л, 200 мкл): AZM, MTZ, NTZ, NFN, OFX, RXM, SDI, TAP, NOR, CIP. Затем регистрировали спектры люминесценции суспензий.

Флуориметрическое титрование для определения OFX. Проводили путем добавления OFX ($2 \cdot 10^{-6}$ моль/л) в водные суспензии НИС-3-Тb (0.1 мг/мл) в различных концентрациях, после чего регистрировали спектры люминесценции суспензий. Образцы НИС-3-Тb для экспериментов по селективности обнаружения готовили путем добавления типичных компонентов (200 мкл, 10^{-2} моль/л), моделирующих плазму крови (NaHCO_3 , MgCl_2 , KCl , NaCl , CaCl_2 , мочевины, L-пролин, глюкоза) и мочу (NH_4Cl , Na_2SO_4 , KCl , NaCl , мочевины, глюкоза, креатин), в водную суспензию НИС-3-Тb (0.1 мг/мл, 2 мл), после чего регистрировали спектры люминесценции суспензий.

Флуориметрическое титрование для определения госсипола. Эксперименты по люминесцентному титрованию и селективному детектированию в плазме крови и моче для госсипола проводились так же, как и для антибиотика OFX.

Эксперименты по определению времени люминесцентного отклика. После добавления аналита в суспензию НИС-3-Тb регистрация спектра люминесценции производилась сразу после перемешивания с помощью автоматической пипетки (пять циклов пипетирования). Время, необходимое для регистрации спектра, составляет не менее 30 с.

2.3.5. Приготовление люминесцентных чернил для защиты от подделок

Корпус и наконечник обычного чернильного стержня (диаметр - 0.5 мм) очищали ультразвуком с использованием дистиллированной воды и этанола, сушили при комнатной температуре и использования для изготовления стержня люминесцентной ручки для защиты от подделок. Порошки НИС-3-Тb и НИС-3-Еu (5 мг) диспергировали ультразвуком в 1 мл этанола в течение 15 мин, затем к этанольной

суспензии добавляли 1 мл глицерина и перемешивали. Полученный раствор использовался в качестве люминесцентных чернил. Этанол в растворе способствовал быстрому высыханию текста после написания, а глицерин использовался для увеличения вязкости. Стержень заправлялся люминесцентными чернилами с помощью стеклянной пипетки Пастера.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1. Синтез, структура и люминесцентные свойства координационных соединений серии НИС-1-Ln¹

3.1.1. Синтез НИС-1-Tb и НИС-1-Eu

Координационные соединения тербия(III) и европия(III) были получены в виде монокристаллов по реакции гексакарбоновой кислоты H₆L¹ с гексагидратами нитратов металлов (мольное соотношение 1:1) при нагревании в водном растворе (схема 2).

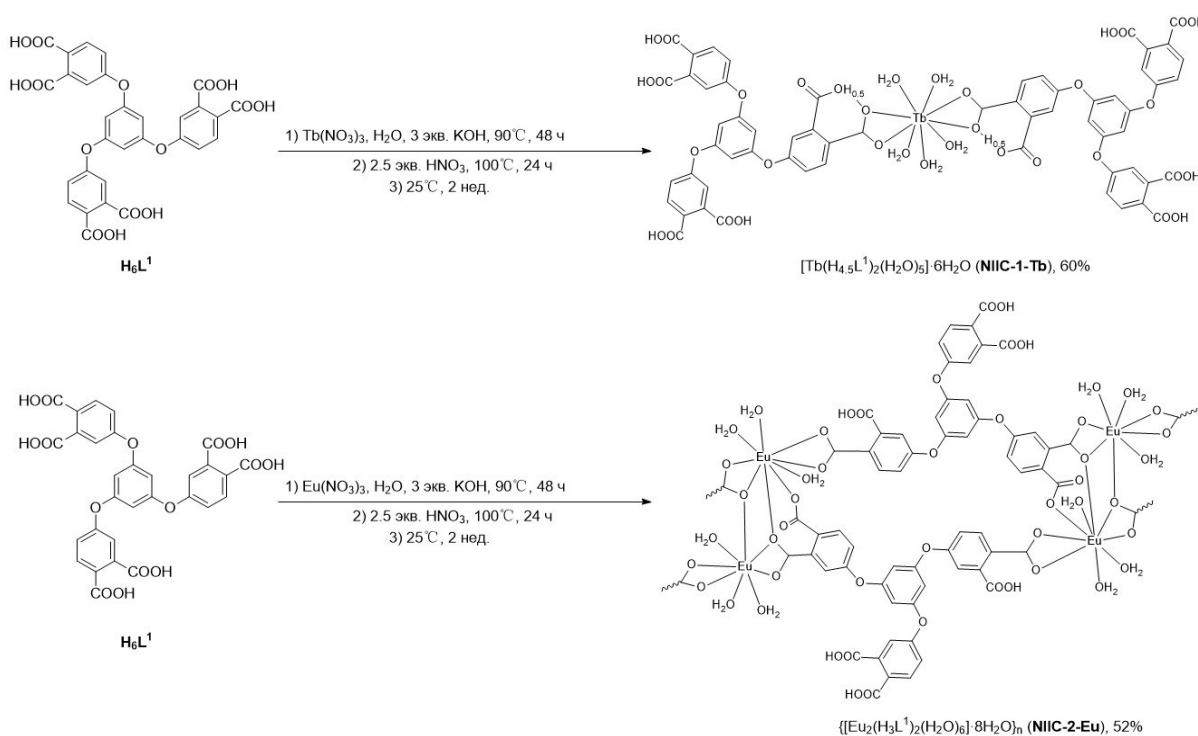


Схема 2. Схемы синтеза соединений НИС-1-Tb и НИС-1-Eu.

Было установлено, что для образования с высоким выходом кристаллических продуктов необходимы определенные значения pH. Сначала к реакционной смеси добавляли 3 эквивалента щелочи (KOH) и нагревали при 90 °С. После охлаждения добавляли HNO₃ (2.5 эквивалента) и опять нагревали реакционную смесь при 90 °С. Полученный раствор охладили и выдерживали при комнатной температуре до выпадения кристаллов. Многочисленные попытки провести реакцию в других условиях (без добавления кислоты и основания, с добавлением только кислоты или только основания, с изменением температуры) не привели к образованию кристаллического продукта (таблица 1). При использовании других количеств кислоты и основания,

¹ Результаты опубликованы в работе [140].

отличных от указанных выше, были получены только аморфные твердые вещества, которые не удалось идентифицировать. Были исследованы аналогичные процессы синтеза с соотношениями металл-лиганд (M:L) от 6:1 до 1:6, однако ни в одном из них не были получены кристаллические продукты. Интересно отметить, что в одинаковых условиях синтеза с использованием нитрата Tb(III) был получен молекулярный комплекс с соотношением M:L = 1:2, тогда как на основе Eu(III) был получен линейный координационный полимер состава 1:1.

Таблица 1. Сравнение условий синтеза соединений NПС-1-Tb и NПС-1-Eu.

Растворитель	Количество кислоты или основания	Температура, °С	Продолжительность, ч	Соотношение M:L	Результат
H ₂ O	–	70/90/100/130	24	2:1	порошкообразный осадок
H ₂ O	1) 1 экв. KOH 2) 2.5 экв. HNO ₃	1) 90 2) 100 3) 25	1) 48 2) 24 3) 336	1:1	порошкообразный осадок
H ₂ O	1) 2 экв. KOH 2) 2.5 экв. HNO ₃	1) 90 2) 100 3) 25	1) 48 2) 24 3) 336	1:1	порошкообразный осадок
H ₂ O	1) 3 экв. KOH 2) 2.5 экв. HNO ₃	1) 90 2) 100 3) 25	1) 48 2) 24 3) 336	1:1	монокристаллы
H ₂ O	1) 4 экв. KOH 2) 2.5 экв. HNO ₃	1) 90 2) 100 3) 25	1) 48 2) 24 3) 336	1:1	порошкообразный осадок
H ₂ O	1) 5 экв. KOH 2) 2.5 экв. HNO ₃	1) 90 2) 100 3) 25	1) 48 2) 24 3) 336	1/1	порошкообразный осадок
H ₂ O	1) 6 экв. KOH 2) 2.5 экв. HNO ₃	1) 90 2) 100 3) 25	1) 48 2) 24 3) 336	1/1	порошкообразный осадок

3.1.2. Строение NПС-1-Tb и NПС-1-Eu

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов показал, что NПС-1-Tb кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственная группа *C2/c*. Это молекулярный комплекс, состоящий из одного иона Tb³⁺, пяти координированных молекул воды, двух кристаллографически эквивалентных лигандов и шести молекул воды в кристаллической решетке (рис. 28а, табл. П1). Каждый ион Tb³⁺ координирует девять атомов кислорода, четыре из которых относятся к карбоксильным группам двух органических лигандов, а остальные пять – к координированным молекулам воды. Согласно программному пакету Shape 2.1, координационное окружение металла лучше

всего описывается конфигурацией «маффин» (MFF) (рис. 28b, табл. П4). Длины связей Tb-O составляют 2.397(2) и 2.547(2) Å для карбоксилатного лиганда и варьируются от 2.330(2) Å до 2.418(2) Å для координированных молекул воды, что является типичными значениями для таких типов координации. Протон карбоксильной группы в орто-положении к координированной карбоксилатной группе участвует во внутримолекулярной водородной связи ($d(D\cdots A) = 2.394(3)$ Å, $d(H\cdots A) = 1.25(4)$ Å, $d(D-H) = 1.14(4)$ Å, $\angle(D-H\cdots A) = 174(3)^\circ$) и разупорядочен по двум эквивалентным позициям в двух анионных лигандах (рис. П1). Следовательно, для достижения электронейтральности состав координационной сферы тербия(III) должен иметь вид $[Tb(H_{4.5}L^1)_2(H_2O)_5]$. Бензольные кольца в соединении НПС-1-Tb участвуют в межмолекулярных π - π взаимодействиях с расстоянием между центроидами 3.791 Å (угол между плоскостями бензольных колец составляет 10.9° , рис. П2), а молекулы воды вовлечены в сеть водородных связей (табл. П5), которые соединяют молекулы соединения НПС-1-Tb в трехмерный супрамолекулярный каркас (рис. 28c).

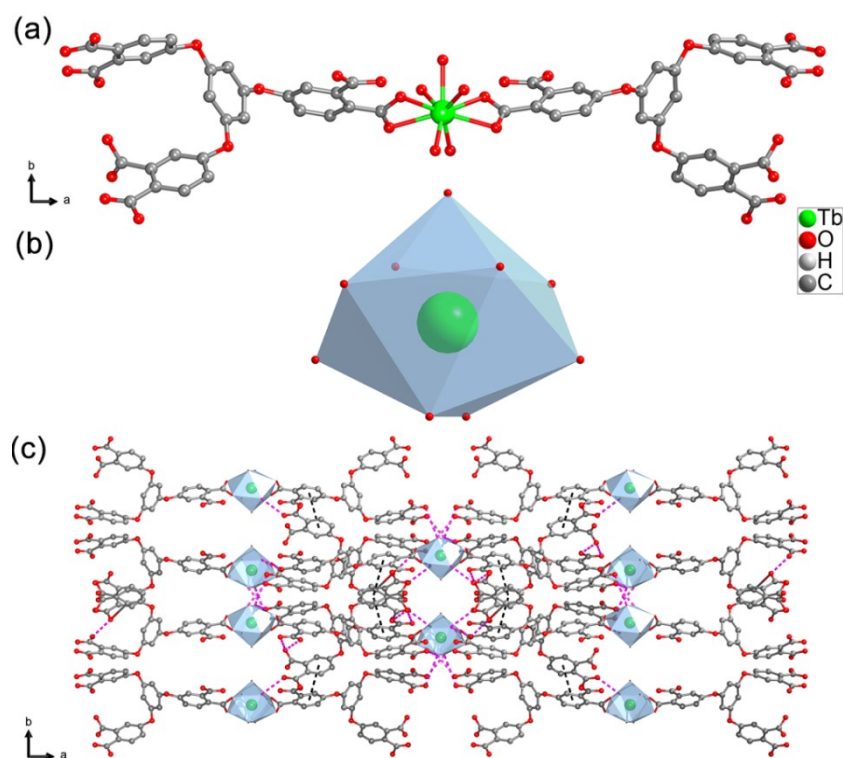


Рис. 28. Кристаллическая структура соединения НПС-1-Tb по данным РСА: (a) молекулярная структура (показаны оба положения неупорядоченного карбоксильного протона); (b) координационный полиэдр катиона Tb³⁺; (c) трехмерная супрамолекулярная структура, образованная за счет водородных связей (фиолетовые пунктирные линии) и π - π стэкинга (черные пунктирные линии).

Хотя NiIC-1-Eu было синтезировано по той же методике, что и NiIC-1-Tb, монокристалльный рентгеноструктурный анализ соединения NiIC-1-Eu обнаруживает совершенно иную кристаллическую структуру. Соединение NiIC-1-Eu кристаллизуется в триклинной кристаллической системе с пространственной группой P-1; асимметричный блок содержит один ион Eu^{3+} , один монодепротонированный лиганд, три координированные молекулы воды и четыре молекулы воды в кристаллической решетке (рис. 29а). Как и в соединении NiIC-1-Eu, координационный полиэдр Eu^{3+} близок к конфигурации «маффин» (табл. П4), но в отличие от NiIC-1-Tb, два катиона Eu^{3+} соединены мостиковыми карбоксилатными группами в биядерные 8-связные вторичные строительные блоки (рис. 29b), которые соединены двумя линкерами в линейные цепи, параллельные кристаллографической плоскости *ac* (рис. 29c). Длины связей Eu-O для координированных карбоксилатных групп составляют 2.385(2) Å и 2.526(2) Å, что характерно для карбоксилатных соединений европия(III). Далее между цепями МОКП за счет водородных связей формируется трехмерная супрамолекулярная структура с участием координированных карбоксилатных и некоординированных карбоксильных групп (табл. П6, рис. 29d, рис. П3).

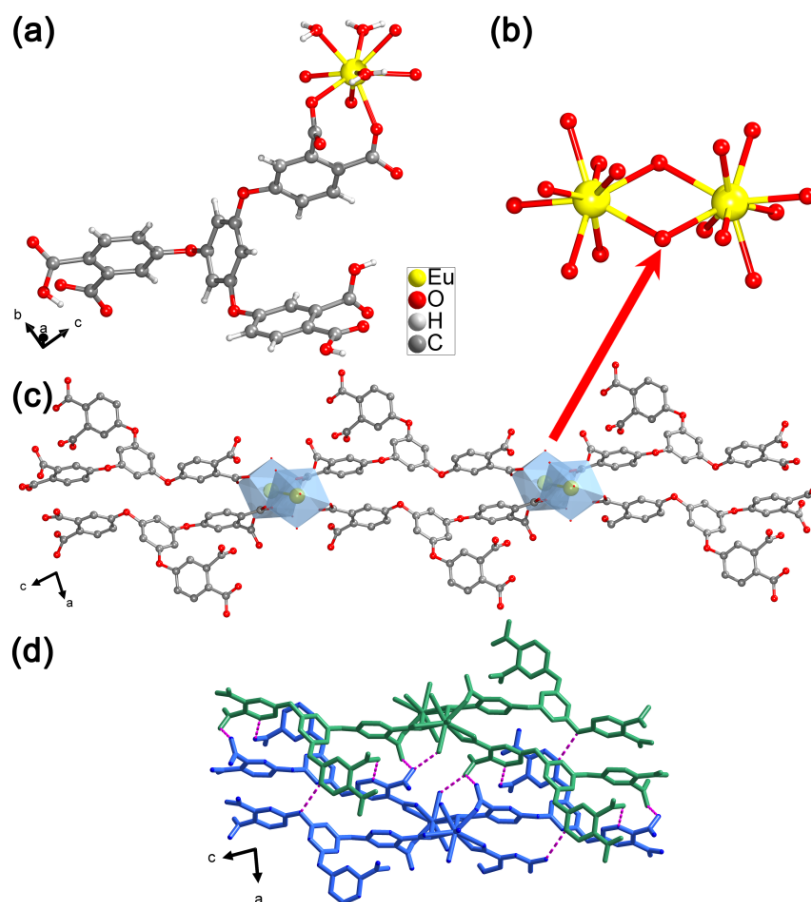


Рис. 29. Кристаллическая структура NiPC-1-Eu по данным РСА: (а) элементарная единица координационного полимера; (б) биядерный вторичный строительный блок; (с) линейная цепь координационного полимера; (д) супрамолекулярные взаимодействия между цепями (две отдельные цепи окрашены в синий и зеленый цвета).

Различное координационное поведение Tb^{3+} и Eu^{3+} по отношению к лиганду H_6L^1 в одинаковых условиях может быть связано с известным эффектом лантанидного сжатия. Несмотря на слабое монотонное изменение ионных радиусов в ряду лантанидов, для определенного иона Ln^{3+} структура может перестать быть стабильной из-за увеличения стерических препятствий в постоянно уменьшающейся координационной сфере иона металла. Это может привести к изменению связности лигандов, в том числе к изменению мерности и топологии координационного соединения. Гадолиний, стоящий между европием и тербием в ряду лантанидов, часто оказывается точкой перелома в таких изменениях, и для лантанидов легче Gd образуется один продукт, а для более тяжелых лантанидов - другой [141–143].

3.1.3. РФА, ИК спектры и термическая стабильность NISC-1-Tb и NISC-1-Eu

Фазовая чистота NISC-1-Tb и NISC-1-Eu была подтверждена методом РФА. Как показано на рисунке П4, экспериментальные дифрактограммы, зарегистрированные при комнатной температуре, и смоделированные из монокристаллических данных, хорошо согласуются.

ИК спектры лиганда H_6L^1 , NISC-1-Tb и NISC-1-Eu приведены на рис. 30. В ИК спектре NISC-1-Tb наблюдается полоса поглощения вблизи 3037 см^{-1} , которая относится к С-Н колебаниям ароматического кольца. Полосы колебаний бензольного кольца наблюдаются при 1582 см^{-1} и 1549 см^{-1} . Кроме того, в спектре NISC-1-Tb наблюдается широкий пик вблизи 3390 см^{-1} , соответствующий валентным колебаниям О-Н в молекулах воды и протонированных карбоксилатных группах, участвующих в образовании водородной связи. Характерные пики при 1737 см^{-1} и 1711 см^{-1} могут быть отнесены к валентным колебаниям протонированных карбоксильных групп, что соответствует неполному депротонированию лиганда H_6L^1 . Сильные полосы при 1582 см^{-1} , 1549 см^{-1} , 1455 см^{-1} и 1425 см^{-1} соответствуют асимметричным и симметричным валентным колебаниям карбоксилатных групп. ИК спектр NISC-1-Eu , в целом, аналогичен спектру NISC-1-Tb . Так, пики вблизи 3080 см^{-1} и 3390 см^{-1} были отнесены к С-Н и О-Н валентным колебаниям, а полосы колебаний бензольного кольца наблюдались при 1596 см^{-1} и 1431 см^{-1} . Полоса при 1721 см^{-1} соответствует С=О колебаниям COOH групп, а полосы вблизи 1596 см^{-1} , 1554 см^{-1} и 1431 cm^{-1} были отнесены к асимметричным и симметричным валентным колебаниям карбоксилатных групп.

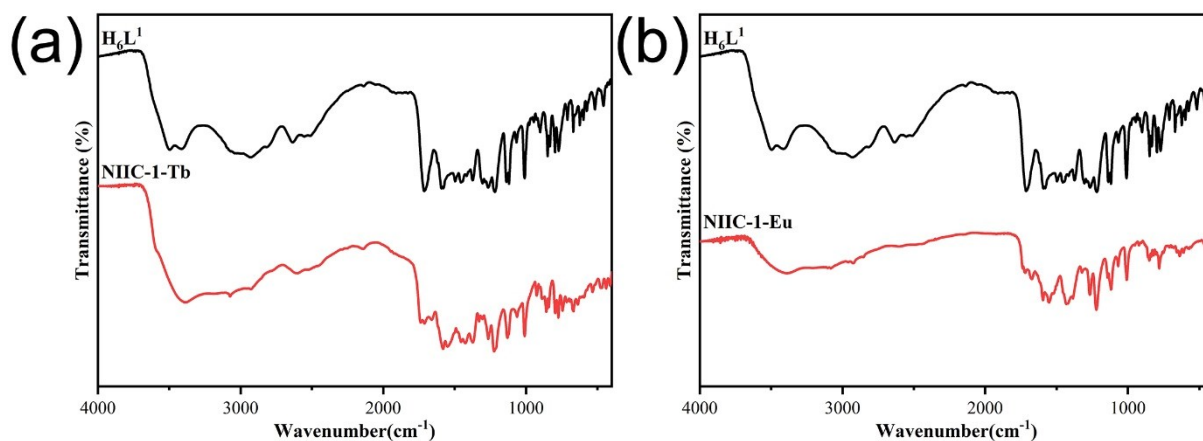


Рис. 30. ИК спектры H_6L^1 , NISC-1-Tb (a) и NISC-1-Tb (b).

При нагревании в атмосфере гелия НПС-1-Тб наблюдается потеря массы 14.3 %, которая происходит в два этапа в интервале 30-200 °С (рис. 31). Первый этап в интервале 30-150 °С связан с удалением свободных молекул воды (найдено: 7.4 %, рассчитано: 6.8 %), а второй этап при 150-200 °С – с удалением координированных молекул воды (найдено: 6.9 %, рассчитано: 5.7 %). Дальнейшей потери массы не происходит при нагревании вплоть до 360 °С.

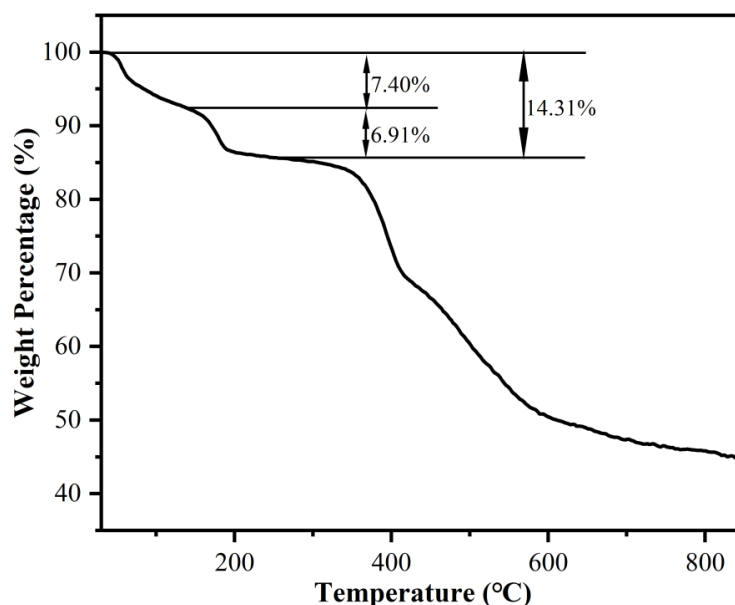


Рис. 31. ТГА для НПС-1-Тб.

3.1.4. Люминесцентные свойства лиганда H_6L^1 и соединений НПС-1-Тб и НПС-1-Еи

Спектры твердотельной люминесценции H_6L^1 , НПС-1-Тб и НПС-1-Еи были записаны для порошкообразных образцов при комнатной температуре. Как показано на рис. 32, H_6L^1 демонстрирует широкий эмиссионный пик с максимумом при 456 нм ($\lambda_{ex} = 370$ нм).

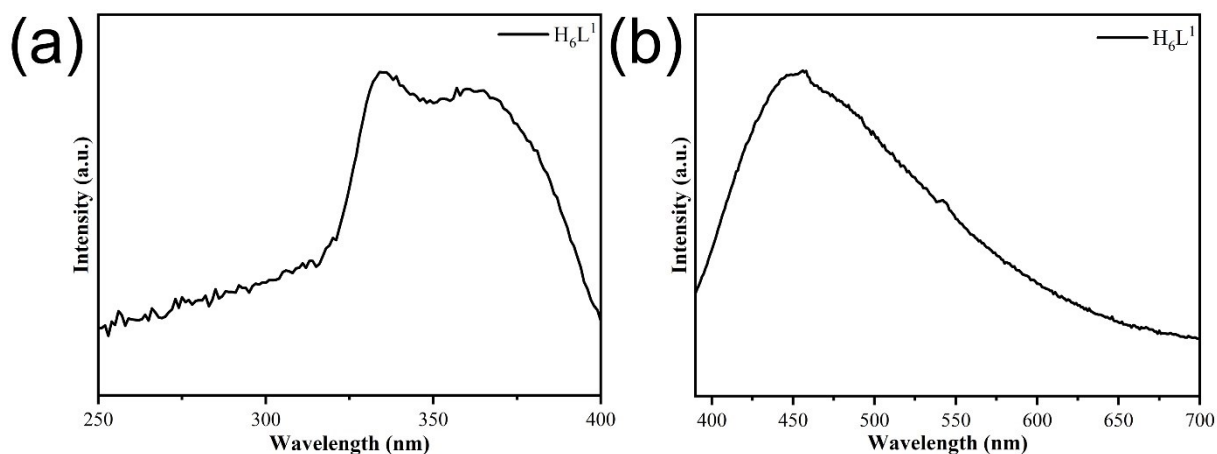


Рис. 32. Спектры возбуждения (а, $\lambda_{em} = 450$ нм) и эмиссии (b, $\lambda_{ex} = 370$ нм) H_6L^1 в твердом состоянии при комнатной температуре.

В спектрах возбуждения $NIIC-1-Tb$ и $NIIC-1-Eu$ наблюдались широкие полосы с максимумами вблизи 300 нм (рис. 33а, б), что свидетельствует о лиганд-центрированном поглощении. При возбуждении при 300 нм $NIIC-1-Tb$ демонстрирует следующие четыре характерных пика эмиссии от иона Tb^{3+} : 490 нм, 545 нм, 584 нм и 622 нм, которые относятся к переходам $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$, соответственно (рис. 33с). Аналогично, при возбуждении при 310 нм $NIIC-1-Eu$ демонстрирует следующие четыре характерных пика эмиссии от иона Eu^{3+} : 593 нм, 615 нм, 649 нм и 694 нм, которые относятся к переходам $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$, соответственно (рис. 33д). Кинетика затухания люминесценции $NIIC-1-Tb$ подчиняется моноэкспоненциальному уравнению (характерное время жизни 0.68 мс) (рис. 33е). Время жизни люминесценции $NIIC-1-Eu$ составило 0.28 мс (рис. 33е). Квантовые выходы $NIIC-1-Tb$ и $NIIC-1-Eu$ составили 8 % и 2 %, соответственно. Относительно низкий квантовый выход может быть обусловлен конформационной гибкостью лиганда, приводящей к колебательному безызлучательному рассеянию энергии, что часто наблюдается для координационных соединений лантанидов с гибкими лигандами [144, 145]. Кроме того, наличие пяти или трех координированных молекул воды в координационной сфере лантанидов в $NIIC-1-Tb$ и $NIIC-1-Eu$ также приводит к дезактивации за счет О-Н колебаний [145]. Как показано на рис. 33f, эмиссия $NIIC-1-Tb$ и $NIIC-1-Eu$ характеризуется координатами цветности (0.3318, 0.5769) и (0.6425, 0.3464). Цветовая температура зеленого излучения $NIIC-1-Tb$ составляла 5600 К, а красного излучения $NIIC-1-Eu$ составляла 8870 К, что соответствует холодным цветам (>5000 К).

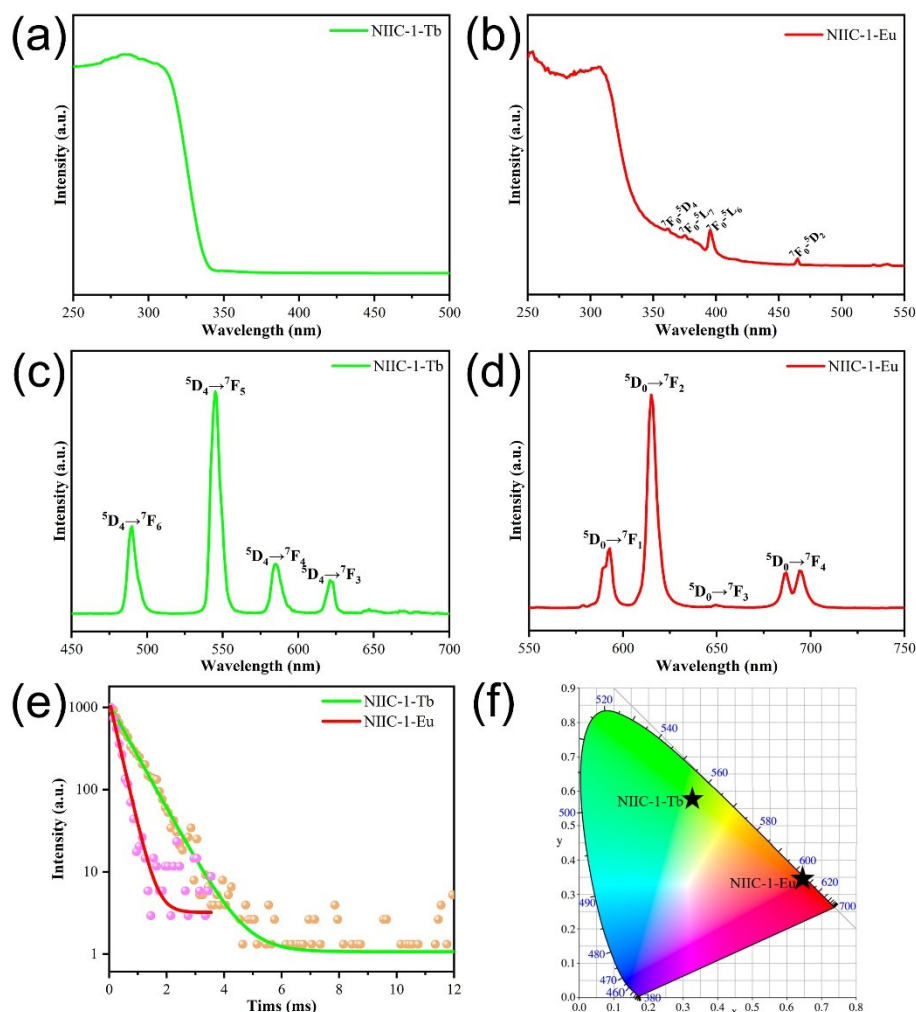


Рис. 33. Фотофизические свойства NiIC-1-Tb и NiIC-1-Eu: (a) спектр возбуждения соединения NiIC-1-Tb ($\lambda_{em} = 545$ nm); (b) спектр возбуждения соединения NiIC-1-Eu ($\lambda_{ex} = 615$ nm); (c) спектр эмиссии соединения NiIC-1-Tb ($\lambda_{ex} = 300$ nm); (d) спектр эмиссии соединения NiIC-1-Eu ($\lambda_{ex} = 300$ nm); (e) кривые затухания люминесценции для соединений NiIC-1-Tb и NiIC-1-Eu; (f) цветовая диаграмма CIE 1931 для эмиссии соединений NiIC-1-Tb и NiIC-1-Eu (точки, соответствующие цветам излучения, обозначены звездочками).

Для понимания механизма фотолюминесценции были проведены TD-DFT расчеты для трижды депротонированной формы лиганда (в виде литиевой соли, $Li_3H_3L^1$). В оптимизированной структуре модели $Li_3H_3L^1$ двугранные углы, соответствующие вращению фталатных фрагментов, хорошо согласуются со значениями, полученными из данных PCA NiIC-1-Eu (рис. П5, табл. П7). Расчитанная структура $Li_3H_3L^1$ была использована для дальнейших расчетов фотофизических свойств. Согласно расчетам TD-DFT, поглощение H_6L^1 в УФ области связано с возбуждением $S_0 \rightarrow S_1$; расчетный максимум находится на длине волны 302 nm. Возбуждение $S_0 \rightarrow S_1$ сопровождается следующими тремя основными электронными

переходами: ВЗМО→НСМО (вклад 49 %), ВЗМО-1→НСМО (вклад 41 %), ВЗМО-2→НСМО (вклад 10 %). Как видно из локализации молекулярных орбиталей, возбуждение $S_0 \rightarrow S_1$ является $\pi \rightarrow \pi^*$ переходом с переносом заряда между ароматическими кольцами H_6L^1 (рис. П6).

Расчетное положение максимума поглощения $Li_3H_3L^1$ составляет 316 нм, что находится в согласии с экспериментально наблюдаемым значением 308 нм для НИС-1-Eu. Возбуждение $S_0 \rightarrow S_1$ характеризуется следующими двумя основными электронными переходами: ВЗМО→НСМО (68 %) и ВЗМО-1→НСМО (32 %). Перенос заряда, сопровождающий возбуждение $\pi \rightarrow \pi^*$ в $Li_3H_3L^1$, еще более выражен по сравнению с протонированным лигандом H_6L^1 (рис. 34).

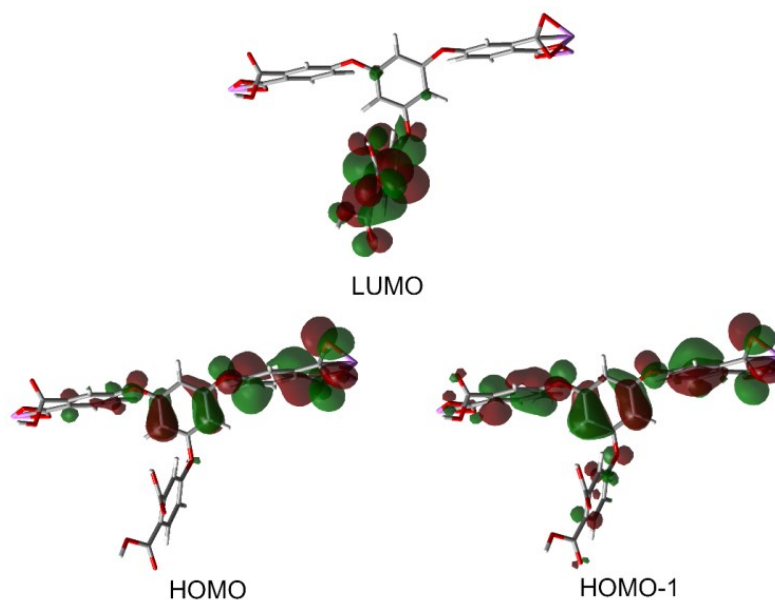


Рис. 34. Изоповерхности (при 0.02 e/Бор^3) молекулярных орбиталей основного состояния $Li_3H_3L^1$, рассчитанные на уровне теории $B3LYP[GD3BJ] 6-31 + G(d)$.

Относительно большие времена жизни люминесценции координационных соединений НИС-1-Tb и НИС-1-Eu свидетельствуют об излучении, обусловленном f-f переходами лантанидов. В то же время, широкие полосы поглощения вблизи 310 нм свидетельствуют о лиганд-центрированном возбуждении, поэтому следует предположить интеркомбинационную конверсию S_1-T_1 с последующим переносом энергии из состояния T_1 в состояния 5D_0 или 5D_4 ионов Eu^{3+} или Tb^{3+} . Сравнение энергий этих состояний показывает, что в обоих случаях такие переходы энергетически выгодны (рис. 35).

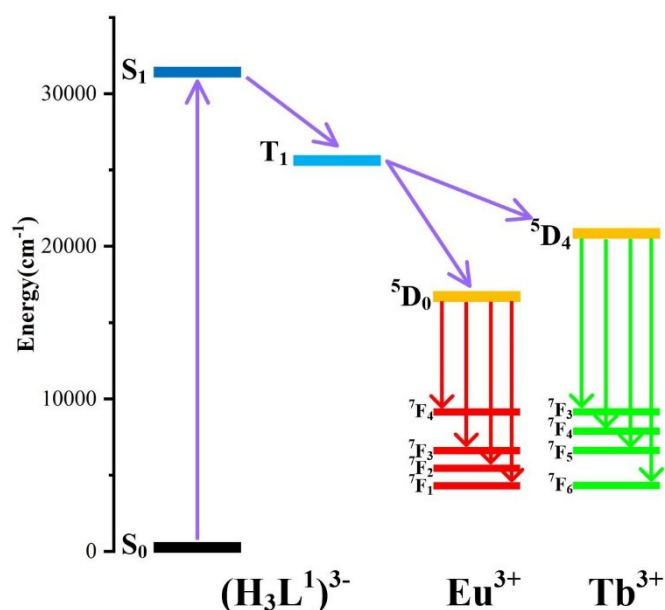


Рис. 35. Энергетическая диаграмма, показывающая расчетные энергии состояний S_0 , S_1 и T_1 модели $Li_3H_3L^1$ (на уровне теории TD-DFT B3LYP 6-31 + G(d)) и энергетические уровни ионов Eu^{3+} и Tb^{3+} .

3.2. Синтез, структура и люминесцентные свойства МОКП серии $NIIC-2-Ln^2$

3.2.1. Синтез и структура МОКП $NIIC-2-Tb$ и $NIIC-2-Eu$

$NIIC-2-Tb$ и $NIIC-2-Eu$ получены с высокими выходами в условиях сольвотермального синтеза при нагревании $120\text{ }^\circ\text{C}$ тетракарбоновой кислоты и гексагидратов нитратов металлов в смеси растворителей ацетонитрил-вода 1:1 (схема 3). При использовании других растворителей чистые кристаллические продукты получены не были.

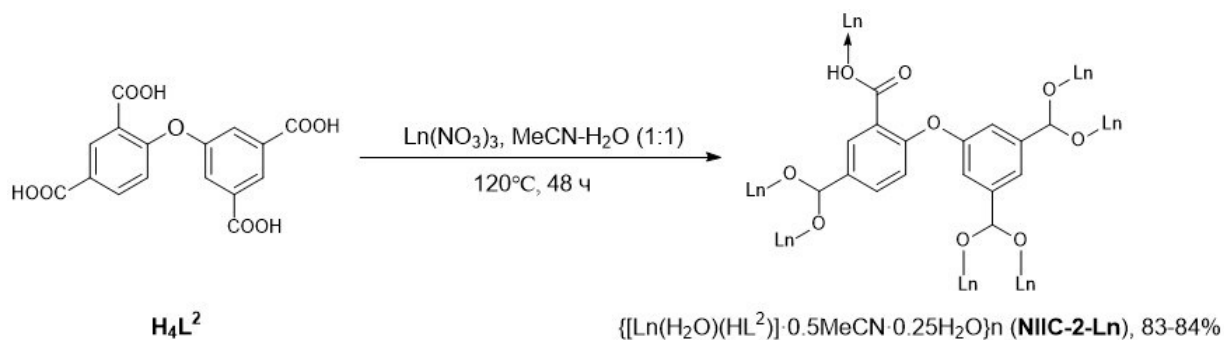


Схема 3. Схема синтеза МОКП $NIIC-2-Tb$ и $NIIC-2-Eu$.

Кристаллическая структура $NIIC-2-Tb$ и $NIIC-2-Eu$ установлена методом РСА. Соединения $NIIC-2-Tb$ и $NIIC-2-Eu$ изоструктурны, ниже в качестве примера описана

²Результаты опубликованы в работах [146; 147].

кристаллическая структура NПС-2-Тб. Координационный полимер NПС-2-Тб кристаллизуется в триклинной системе, пространственная группа Р-1. Асимметричная единица NПС-2-Тб содержит один независимый ион Tb^{3+} , один анион кислоты, одну координированную молекулу воды, сольватную молекулу ацетонитрила с заселенностью 0.5 и сольватную молекулу воды с заселенностью 0.25 (рис. 36а, табл. П2). Каждый ион Tb^{3+} имеет координационное число 8 и связан с одним атомом кислорода молекулы воды и семью атомами кислорода семи различных анионов $(HL^2)^{3-}$, шесть из которых относятся к карбоксилатным группам, а один - к протонированной карбоксильной группе. На основании расчетов по программе SHAPE 2.1 (табл. П8), для Tb^{3+} может быть определена конфигурация двугранной тригональной призмы (рис. 36б). Длины связей Tb-О находятся в интервале от 2.302(3) до 2.405(3) Å, что характерно для мостиковой карбоксилатной координации, а расстояние Tb-О (карбоксил) составляет 2.554(4) Å, что примерно на 0.15 Å больше медианного расстояния (2.45 Å) для такого способа координации карбоксильной группы [148–150]. Катионы тербия(III) связаны чередующимися двумя и четырьмя мостиковыми карбоксилатными группами в линейные цепочки, ориентированные вдоль кристаллографической оси *a* (рис. 36с). Эти цепочки соединены органическими линкерами по двум другим направлениям в трехмерный каркас (рис. 36д). Рассчитанный доля свободного пространства в структуре NПС-2-Тб составляет 19 % от объема элементарной ячейки после удаления гостевых молекул растворителя (рис. 36е). По данным программы ToposPro, каркас может быть упрощен до бинодальной 3,6-связной сети с точечным символом $\{4^3\}_2\{4^6 \cdot 6^6 \cdot 8^3\}$, относящейся к типу топологии kgd (рис. 36ф).

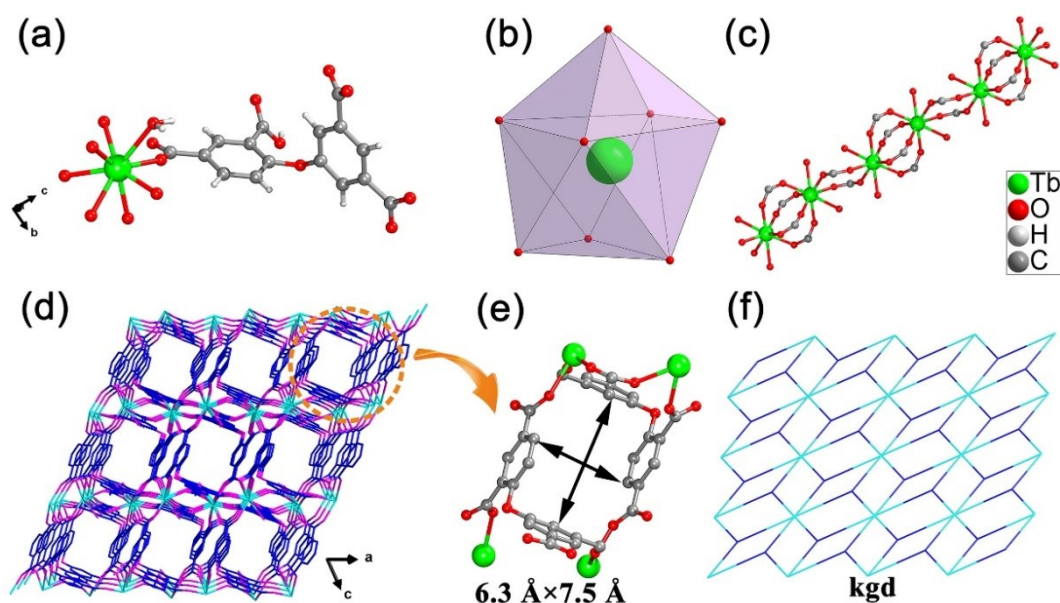


Рис. 36. (a) Асимметричная единица НПС-2-Тб. Для наглядности опущены сольватированные молекулы ацетонитрила и воды. (b) Координационное окружение иона Tb^{3+} . (c) Линейная цепь, образованная координационными связями Тб-О. (d) Трехмерная каркасная структура НПС-2-Тб; (e) Окружение и размеры каналов в структуре НПС-2-Тб. (f) Упрощенный топологический граф НПС-2-Тб с 3-связанными и 6-связанными узлами.

3.2.2. ИК спектры, стабильность в водных растворах и термическая стабильность НПС-2-Тб и НПС-2-Еу

ИК спектры НПС-2-Тб и НПС-2-Еу находятся в соответствии с их кристаллической структурой. Так, полосы при 1710 см^{-1} и 1599 см^{-1} соответствуют асимметричным и симметричным валентным колебаниям карбоксилатных групп (рис. 37), а присутствие протонированных групп $COOH$ и молекул воды подтверждается полосами валентных колебаний $O-H$ при 3600 см^{-1} и 3450 см^{-1} . Характерная полоса для колебаний эфирной связи $C-O-C$ наблюдается при 1138 см^{-1} .

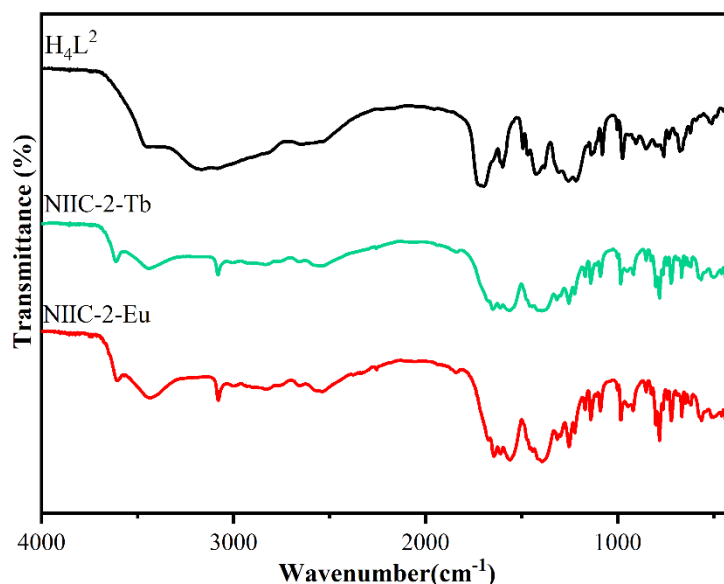


Рис. 37. ИК спектры лиганда H_4L^2 , NiIC-2-Tb и NiIC-2-Eu.

РФА NiIC-2-Tb и NiIC-2-Eu показал, что все экспериментальные пики в дифрактограммах порошков соответствуют теоретическим, полученным из данных PCA. Это свидетельствует о хорошей фазовой чистоте NiIC-2-Tb и NiIC-2-Eu. (рис. 38).

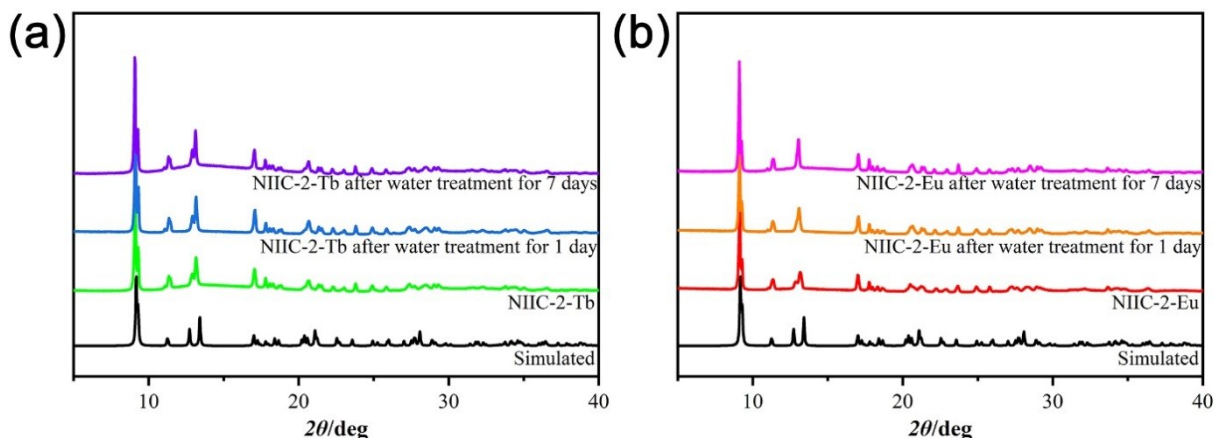


Рис. 38. Расчетные и экспериментальные дифрактограммы соединений NiIC-2-Tb (a) и NiIC-2-Eu (b) в исходном состоянии и после обработки водой в течение 1 и 7 суток при 25 °С.

Термическая и гидролитическая стабильность является важным требованием, предъявляемым к МОКП для возможности их практического применения в качестве функциональных материалов. Была проведена оценка стабильности порошков NiIC-2-Tb и NiIC-2-Eu при погружении в воду, кислые (HNO_3 , pH = 2-4) и щелочные растворы (NaOH, pH = 10-12). NiIC-2-Tb и NiIC-2-Eu продемонстрировали отличную стабильность и сохранили свою кристалличность даже после погружения в воду на 7

суток (рис. 38) и в растворы с широким диапазоном pH от 2 до 12 в течение не менее 3 часов (рис. 39).

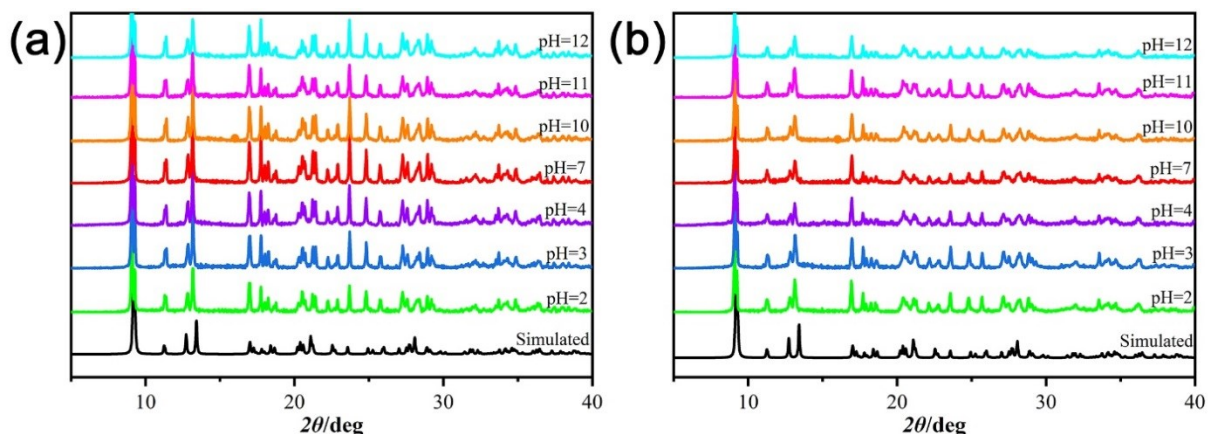


Рис. 39. Расчетные и экспериментальные дифрактограммы соединений NIIС-2-Tb (a) и NIIС-2-Eu (b) после выдержки в водных растворах с различными pH в течение 3 часов.

Для изучения термической стабильности NIIС-2-Tb и NIIС-2-Eu был проведен ТГА в инертной атмосфере. Как координированные, так и сольватированные молекулы воды и ацетонитрила легко удаляются в интервале температур 80-100 °С, а десольватированный материал остается стабильным до 400 °С (рис. 40), что свидетельствует о превосходной термической стабильности NIIС-2-Tb и NIIС-2-Eu.

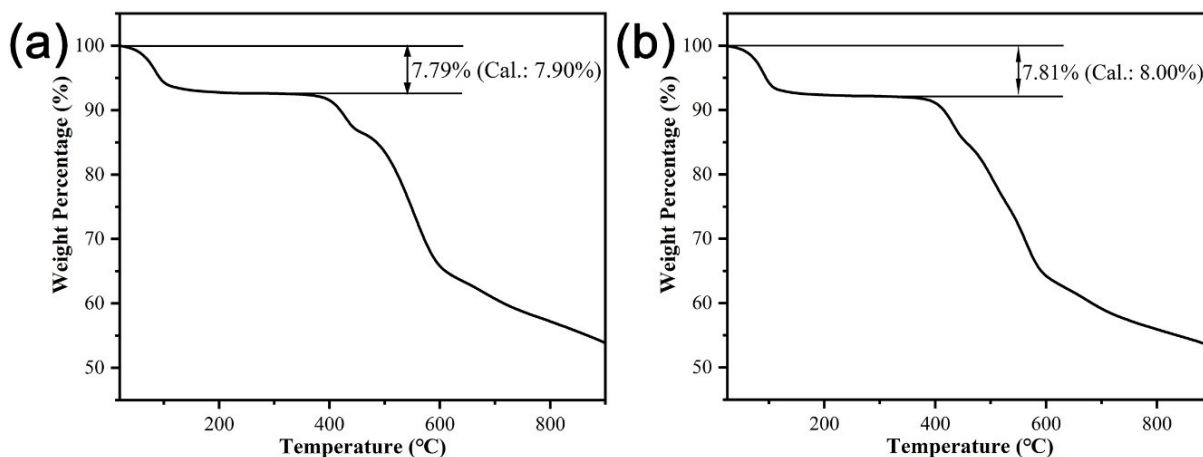


Рис. 40. ТГА NIIС-2-Tb (a) и NIIС-2-Eu (b) в атмосфере гелия.

Молекулы растворителей также могут быть полностью удалены при нагревании образца при 170 °С в динамическом вакууме (1 мбар), что было подтверждено методом ТГА (рис. 41). После того, как NIIС-2-Tb и NIIС-2-Eu были оставлены на 10 дней во влажном воздухе при комнатной температуре, результаты ТГА и РФА показали, что активированные образцы NIIС-2-Tb и NIIС-2-Eu обратно адсорбируют влагу из воздуха, а структура каркаса при десольватировании и после обратной сольватации сохраняется

(рис. 41). Дифрактограмма НИС-2-Eu после активации при 350 °C не отличается от смоделированной, что свидетельствует о сохранении его структуры после активации и высокой термической устойчивости (рис. П7).

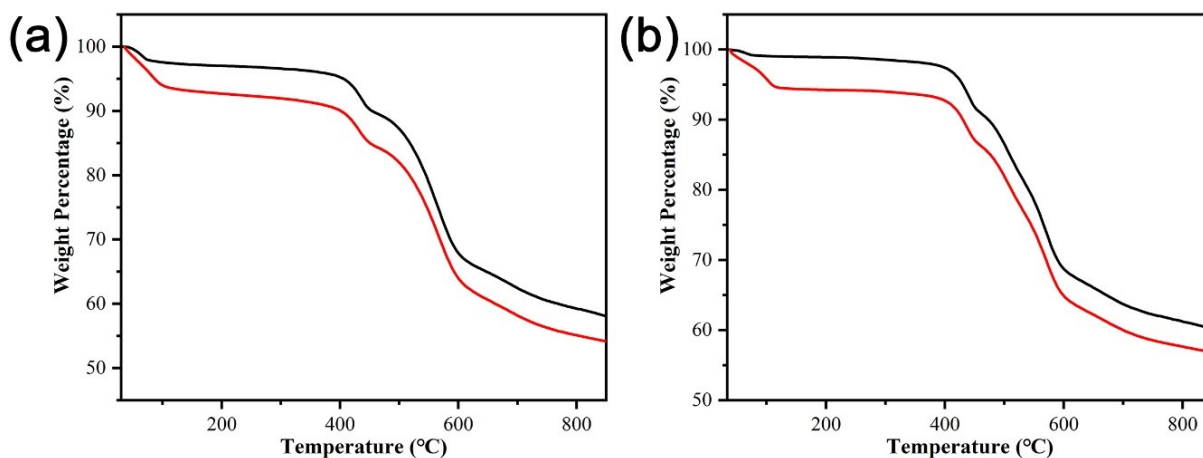


Рис. 41. Термогравиметрические кривые МОКП НИС-2-Tb (a) и НИС-2-Eu (b) в атмосфере гелия после удаления координированных и сольватных молекул воды (черный цвет), после выдержки во влажном воздухе при комнатной температуре в течение 10 суток (красный цвет).

3.2.3. Люминесцентные свойства и сенсорные свойства МОКП НИС-2-Tb и НИС-2-Eu

3.2.3.1. Твердотельная люминесценция НИС-2-Tb и НИС-2-Eu

Твердотельная люминесценция кислоты H_4L^2 , а также МОКП НИС-2-Tb и НИС-2-Eu исследовалась при комнатной температуре. Кислота демонстрирует широкую полосу возбуждения $\pi \rightarrow \pi^*$ и единственную полосу эмиссии при 353 нм ($\lambda_{ex} = 320$ нм, рис. 42).

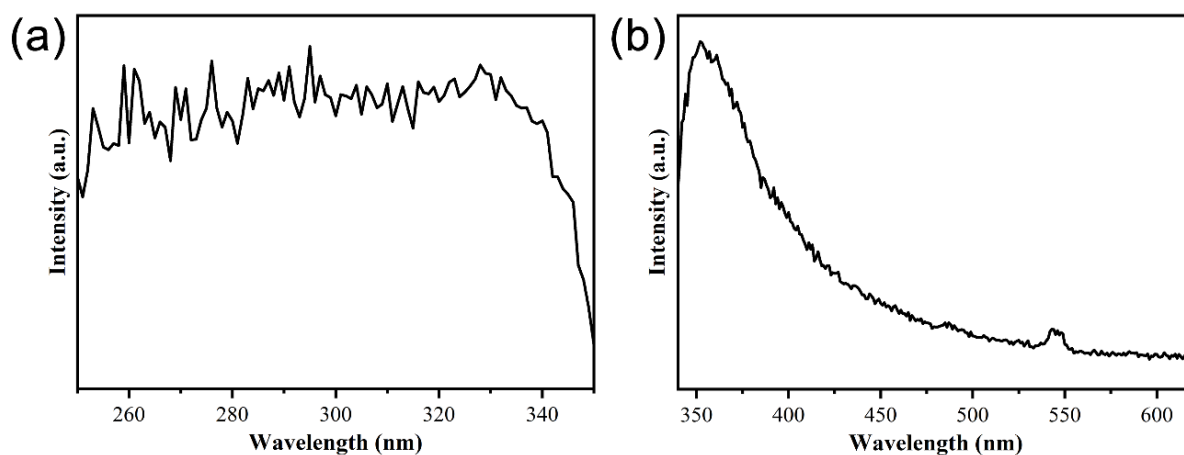


Рис. 42. Спектры возбуждения (a, $\lambda_{em}=370$ нм) и эмиссии (b, $\lambda_{ex}=320$ нм) H_4L^2 в твердой фазе.

Спектры возбуждения МОКП НИС-2-Тб и НИС-2-Еу также имеют широкую полосу с максимумом около 320 нм (рис. 43).

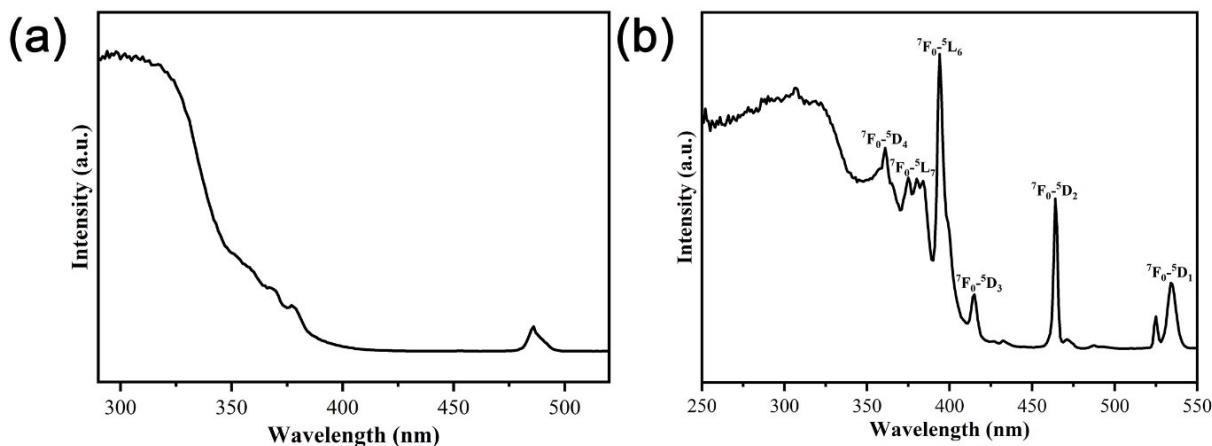


Рис. 43. Спектры возбуждения в твердом состоянии НИС-2-Тб (а) и НИС-2-Еу (б).

При возбуждении при 320 нм спектр люминесценции НИС-2-Тб содержит характерные пики при 487, 546, 587 и 622 нм (рис. 44а), которые относятся к переходам $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 3, 4, 5$ и 6) в ионах Tb^{3+} . Аналогично, НИС-2-Еу показал характерные пики при 591, 615, 641 и 699 нм (рис. 44б), которые относятся к переходам $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 1, 2, 3$ и 4) в ионах Eu^{3+} . Квантовые выходы люминесценции для НИС-2-Тб и НИС-2-Еу составили 44 % и 15 %, соответственно. Затухание люминесценции НИС-2-Тб и НИС-2-Еу описывалось однокомпонентным уравнением с временами жизни 1.16 ± 0.01 мс и 0.57 ± 0.01 мс, соответственно (рис. 44с, д). Диаграмма цветности для люминесценции НИС-2-Тб и НИС-2-Еу приведена на рис. 44е, ф.

Примечательно, что удаление координированных молекул воды и гостевых молекул из структуры НИС-2-Тб и НИС-2-Еу приводило к значительному увеличению квантового выхода и времени жизни люминесценции: для НИС-2-Тб квантовый выход люминесценции увеличился до 65 %, а время жизни увеличивалось до 1.48 ± 0.01 мс; для НИС-2-Еу квантовый выход увеличился до 57 %, а время жизни - до 1.14 ± 0.01 мс (рис. 44с, д).

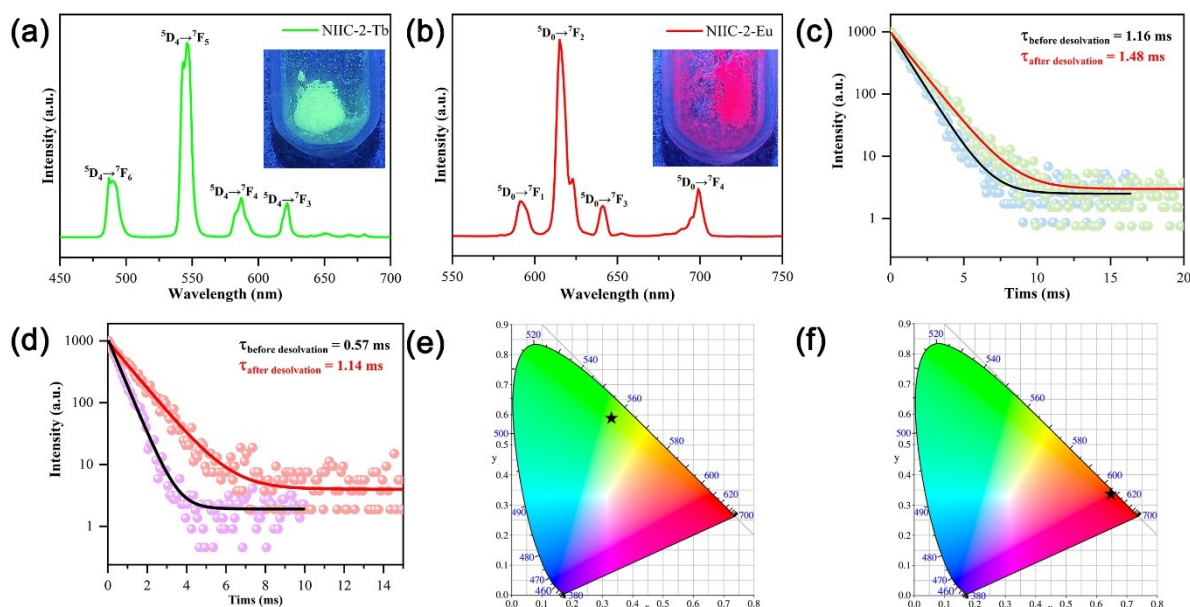


Рис. 44. (а, б) Спектр твердотельной люминесценции NHC-2-Tb и NHC-2-Eu ($\lambda_{ex}=320$ нм), на вставке - фотографии порошков NHC-2-Tb и NHC-2-Eu под УФ лампы с длиной волны 365 нм. (с, d) Кривая затухания люминесценции для NHC-2-Tb и NHC-2-Eu. (е, f) Диаграммы цветности CIE-1931 для люминесценции NHC-2-Tb и NHC-2-Eu.

3.2.3.2. Твердотельная люминесценция смешаннометаллических МОКП NHC-2-Eu_xTb_yLa_{1-x-y}

Предполагается, что светоизлучающие Ln-MOF могут заменить традиционные люминофоры в осветительных приборах благодаря высокой эффективности, низкому энергопотреблению и длительному сроку службы белых светодиодов (WLED) [151]. Высокая цветовая температура 6500 К является оптимальной для освещения общественных мест, таких как вокзалы и стадионы, поэтому важно разработать новые типы белых люминофоров с холодным излучением и высоким индексом цветопередачи. Известно, что смешение трех основных цветов, красного, зеленого и синего, образует белый цвет. Была получена серия МОКП NHC-2-Ln на основе других редкоземельных металлов. РФА подтвердил, что все синтезированные соединения NHC-2-Ln, за исключением МОКП на основе поздних лантанидов Tm³⁺, Yb³⁺ и Lu³⁺, изоструктурны по отношению к NHC-2-Tb и NHC-2-Eu (рис. 45).

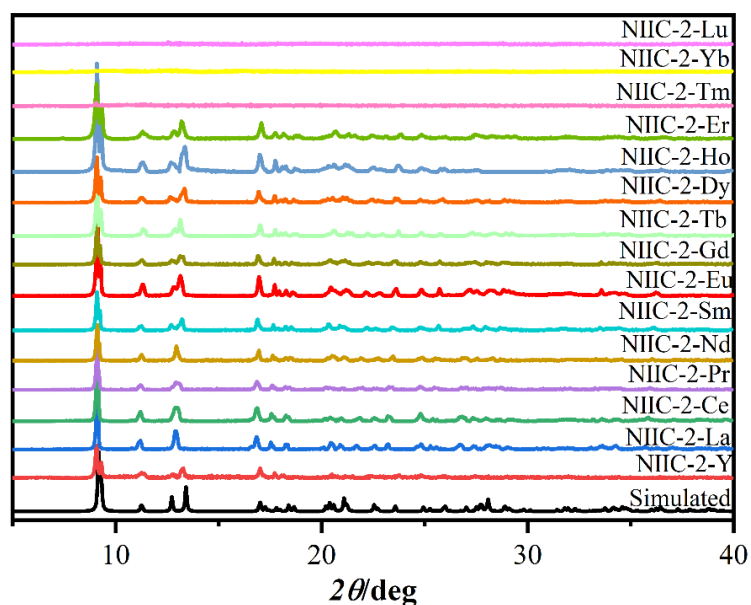


Рис. 45. Расчетные и экспериментальные дифрактограммы серии NIIC-2-Ln.

Среди синтезированных МОКП серии NIIC-2-Ln, для NIIC-2-La наблюдается голубая люминесценция, видимая невооруженным глазом. Спектр твердотельной люминесценции NIIC-2-La содержит полосу вблизи 360 нм при возбуждении на длине волны 330 нм (рис. 46).

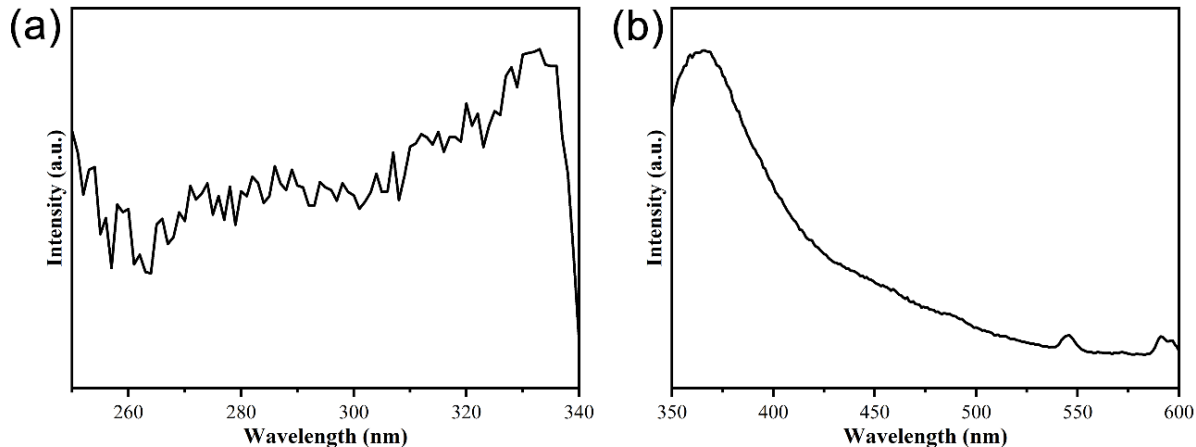


Рис. 46. Спектры возбуждения (a) и эмиссии (b, $\lambda_{ex}=330$ нм) NIIC-2-La в твердой фазе.

Эмиссия NIIC-2-La, NIIC-2-Tb и NIIC-2-Eu соответствует синей, красной и зеленой областям координат цветности CIE-1931, соответственно (рис. 47).

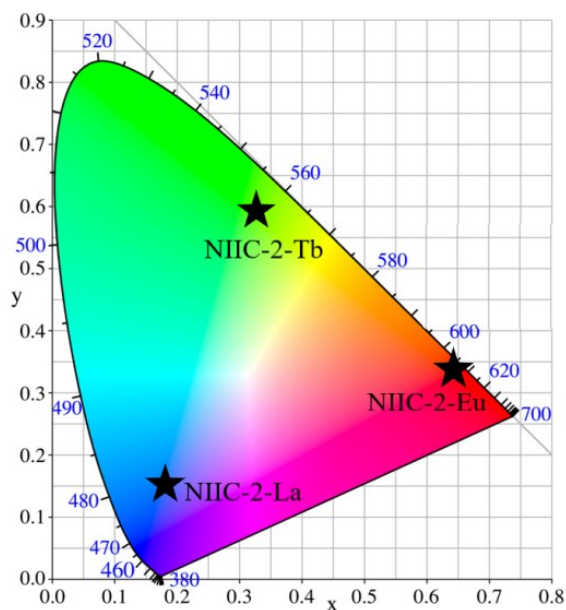


Рис. 47. Координаты цветности CIE-1931 для излучения NIIC-2-La ($\lambda_{\text{ex}}=330$ нм), NIIC-2-Eu ($\lambda_{\text{ex}}=320$ нм) и NIIC-2-Tb ($\lambda_{\text{ex}}=320$ нм).

Были получены триметаллические NIIC-2-Eu_xTb_yLa_{1-x-y} трех различных составов и проведена оценка их люминесцентных свойств. С помощью РФА (рис. 48) доказана изоструктурность полученных МОКП.

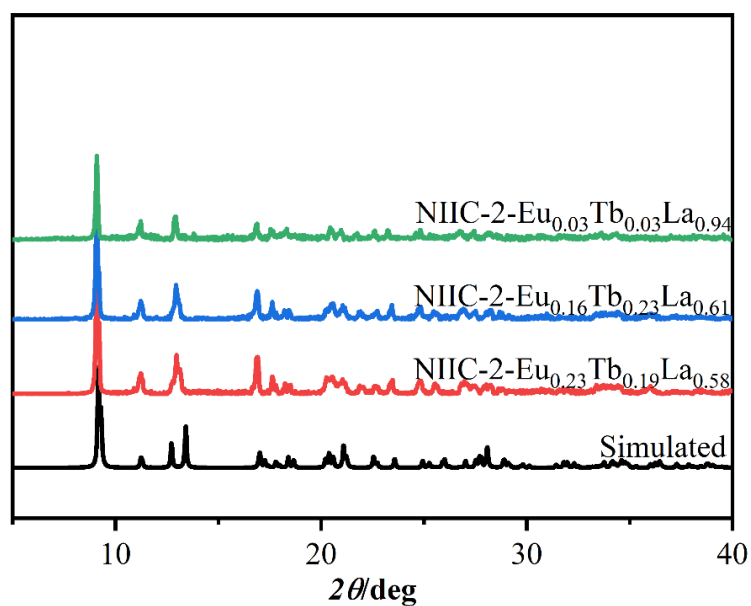


Рис. 48. Расчетные и экспериментальные дифрактограммы соединений NIIC-2-Eu_xTb_yLa_{1-x-y}.

Для определения содержания лантанидов в образцах NIIC-2-Eu_xTb_yLa_{1-x-y} использовался метод ICP-AES. Как видно из табл. П9, содержание Eu в смешаннометаллических МОКП, как правило, выше, чем в исходной смеси, а содержание La ниже, что свидетельствует о более предпочтительном включении Eu в

состав триметаллических $\text{NISC-2-Eu}_x\text{Tb}_y\text{La}_{1-x-y}$ по сравнению с La . Тем не менее, эти изменения состава монотонны в серии триметаллических $\text{NISC-2-Eu}_x\text{Tb}_y\text{La}_{1-x-y}$, поэтому их состав можно регулировать путем подбора соотношения солей металлов, используемых для синтеза. При наблюдении невооруженным глазом под УФ лампой с длиной волны 365 нм $\text{NISC-2-Eu}_{0.23}\text{Tb}_{0.19}\text{La}_{0.58}$ имеет оранжевый цвет, $\text{NISC-2-Eu}_{0.16}\text{Tb}_{0.23}\text{La}_{0.61}$ - желтый, а $\text{NISC-2-Eu}_{0.03}\text{Tb}_{0.03}\text{La}_{0.94}$ - почти белый (рис. 49а).

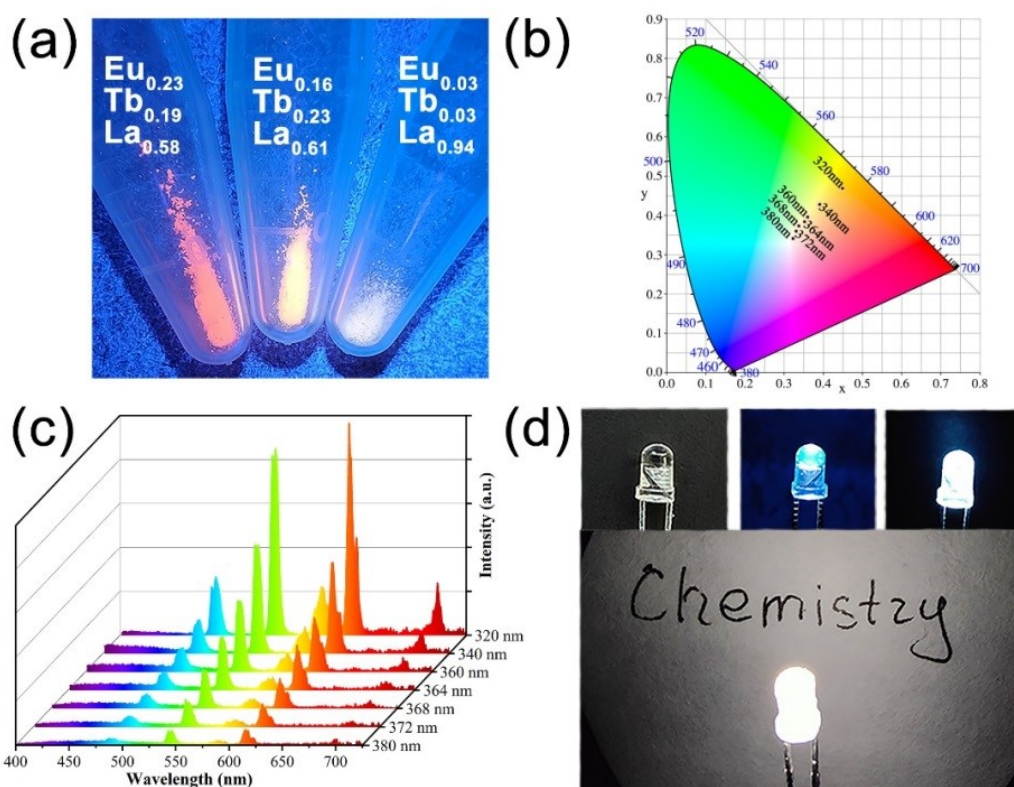


Рис. 49. (а) Люминесценция $\text{NISC-2-Eu}_x\text{Tb}_y\text{La}_{1-x-y}$ под УФ лампой с длиной волны 365 нм; (б) координаты цветности CIE-1931 $\text{NISC-2-Eu}_{0.03}\text{Tb}_{0.03}\text{La}_{0.94}$ при различных длинах волн возбуждения; (с) спектры эмиссии $\text{NISC-2-Eu}_{0.03}\text{Tb}_{0.03}\text{La}_{0.94}$ при различных длинах волн возбуждения; (д) фотографии светодиода (выключенного и включенного) до и после покрытия порошком $\text{NISC-2-Eu}_{0.03}\text{Tb}_{0.03}\text{La}_{0.94}$.

Были подробно исследованы спектры твердотельной люминесценции $\text{NISC-2-Eu}_{0.03}\text{Tb}_{0.03}\text{La}_{0.94}$. Цвет эмиссии $\text{NISC-2-Eu}_{0.03}\text{Tb}_{0.03}\text{La}_{0.94}$ изменялся от желтого (координаты цветности CIE-1931: 0.45, 0.47) до почти белого (координаты цветности CIE-1931: 0.32, 0.34) в зависимости от длины волны возбуждения (рис. 49б, с). Координаты цветности CIE-1931 (0.31, 0.32) для излучения при длине волны возбуждения 380 нм близки к координатам чистого белого света (0.33, 0.33), а квантовый выход этого почти белого излучения составлял 5 % (табл. 2).

Таблица 2. Координаты цветности CIE, абсолютные квантовые выходы для триметаллических НИС-2-Eu_xTb_yLa_{1-x-y}.

Соединения	Координаты цветности CIE	ψ (%)	λ _{ex} (nm)	λ _{em} (nm)
Eu _{0.23} Tb _{0.19} La _{0.58} -MOF	(0.56, 0.41)	–	325	545
Eu _{0.16} Tb _{0.23} La _{0.61} -MOF	(0.49, 0.45)	–	325	545
Eu _{0.03} Tb _{0.03} La _{0.94} -MOF	(0.45, 0.47)	–	320	546
Eu _{0.03} Tb _{0.03} La _{0.94} -MOF	(0.39, 0.43)	–	340	543
Eu _{0.03} Tb _{0.03} La _{0.94} -MOF	(0.36, 0.40)	–	360	544
Eu _{0.03} Tb _{0.03} La _{0.94} -MOF	(0.35, 0.38)	–	364	545
Eu _{0.03} Tb _{0.03} La _{0.94} -MOF	(0.34, 0.37)	–	368	543
Eu _{0.03} Tb _{0.03} La _{0.94} -MOF	(0.33, 0.36)	–	372	543
Eu _{0.03} Tb _{0.03} La _{0.94} -MOF	(0.31, 0.32)	5	380	543

Индекс цветопередачи (CRI) - очень важный параметр в WLED-устройствах, который отражает, насколько хорошо источник света передает цвет объекта по сравнению с лампами накаливания или дневным светом [152, 153]. Для того чтобы лучше оценить целесообразность использования данного материала в качестве WLED, были определены цветовая температура излучения и индекс цветопередачи (CRI) для образцов НИС-2-Eu_xTb_yLa_{1-x-y}. Расчеты индекса цветопередачи CRI-CAM02UCS [153] показали, что цветовая температура составляет 6516 К, а CRI равен 90. Эти результаты показывают, что НИС-2-Eu_{0.03}Tb_{0.03}La_{0.94} обладает высоким индексом цветопередачи и пригоден для применения в качестве люминофора с холодным белым излучением. Для дальнейшей проверки потенциала применения НИС-2-Eu_{0.03}Tb_{0.03}La_{0.94} для получения излучения белого света в реальных условиях порошок был равномерно нанесен на УФ-светодиоды с излучением 365 нм, и таким образом было изготовлено светодиодное светоизлучающее устройство с белым цветом излучения, пригодное для освещения в повседневной жизни (рис. 49d).

3.2.3.3. НИС-2-Tb и НИС-2-Eu для обнаружения катионов металлов, антибиотиков и госсипола

3.2.3.3.1. Люминесцентное детектирование катионов Fe³⁺ в воде

Ионы железа играют жизненно важную роль в биологических и экологических системах [154, 155]. Избыток или недостаток Fe³⁺ может привести к различным проблемам со здоровьем [156, 157]. Недостаток железа может привести к лишению сна, недостаточному снабжению клеток кислородом (что приводит к анемии), кожным заболеваниям и снижению артериального давления [158–160]; избыточное потребление

железа может привести к болезни Альцгеймера, болезни Паркинсона, хориоидиту, конъюнктивиту и ретиниту [161–163]. Поэтому Всемирная организация здравоохранения рекомендует максимальную концентрацию Fe^{3+} в питьевой воде 0.3 мг/л. В связи с этим необходимы эффективные и простые методы обнаружения сверхнизких концентраций Fe^{3+} в воде.

Высокая гидролитическая и термическая стабильность, а также высокий квантовый выход фотолюминесценции НИС-2-Tb и НИС-2-Eu делают их перспективными для использования в качестве люминесцентных сенсоров. Для исследования сенсорной способности НИС-2-Tb и НИС-2-Eu была изучена их люминесценция в водной суспензии в присутствии различных аналитов. Стабильность водных суспензий НИС-2-Tb и НИС-2-Eu в течение времени, достаточного для анализа, подтверждалась неизменностью их спектров эмиссии в течение не менее 30 минут (рис. 50).

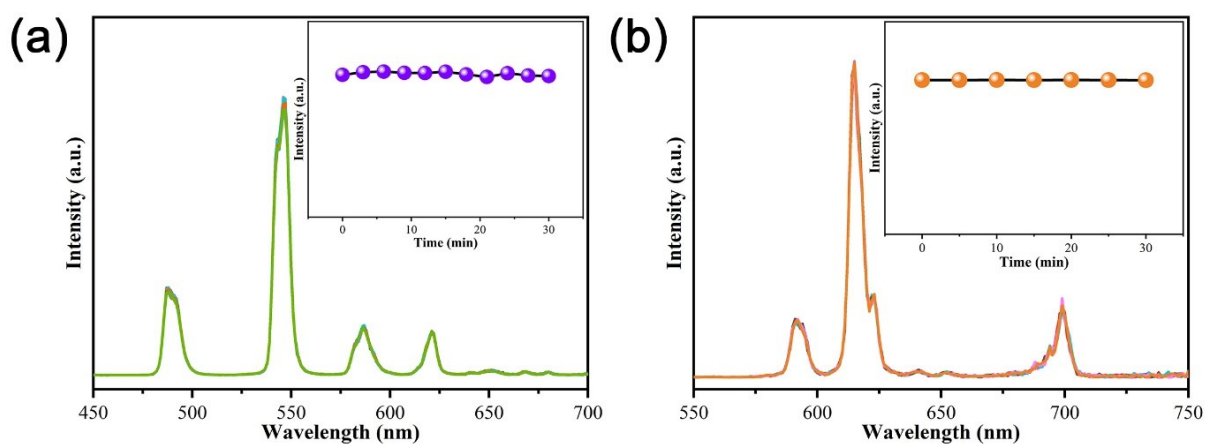


Рис. 50. Спектры эмиссии водной суспензии НИС-2-Tb (a) и НИС-2-Eu (b) ($\lambda_{\text{ex}}=320$ нм), записанные с интервалом 5 минут.

Как видно из рис. 51a, значительное тушение люминесценции водной суспензии НИС-2-Eu происходило в присутствии ионов Fe^{3+} , тогда как для остальных исследованных катионов отклик был незначительным. Была оценена селективность отклика люминесценции НИС-2-Eu на Fe^{3+} в присутствии других катионов (Al^{3+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ga^{3+} , K^+ , La^{3+} , Mg^{2+} , Na^+ , Ni^{2+} , Pb^{2+} и Zn^{2+}) в равной концентрации. Было установлено, что большинство катионов (за исключением трехзарядных катионов Al^{3+} и Ga^{3+}) не мешают обнаружению Fe^{3+} (рис. 51b). Роль аниона оценивалась путем измерения относительной степени тушения люминесценции в присутствии нитратов, сульфатов и хлоридов Fe^{3+} с одинаковой концентрацией. Как видно из рис. П8, анион не оказывает влияния на степень тушения.

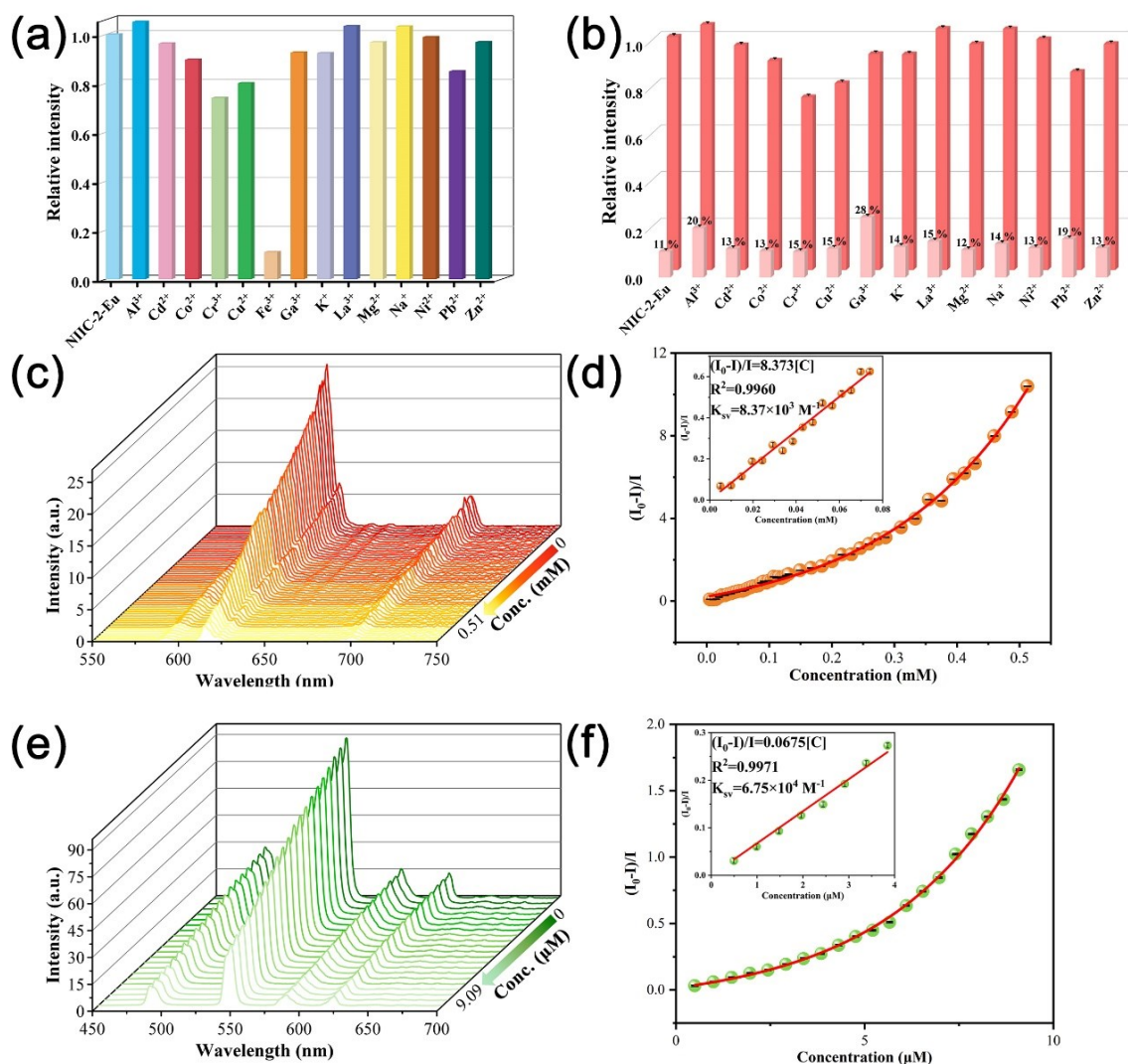


Рис. 51. (a) Относительные интенсивности люминесценции (при 625 нм) суспензии NISC-2-Eu в присутствии различных катионов металлов в воде ($C = 10^{-3}$ моль/л); (b) относительные интенсивности эмиссии (при 625 нм) NISC-2-Eu в присутствии равных концентраций Fe^{3+} (10^{-3} моль/л) и других катионов металлов. Цифрами обозначено тушение люминесценции относительно водной суспензии NISC-2-Eu; (c) спектры эмиссии ($\lambda_{ex} = 320$ нм) NISC-2-Eu, диспергированного в воде с различными концентрациями Fe^{3+} ; (d) графики Штерна-Фольмера для тушения люминесценции NISC-2-Eu в присутствии Fe^{3+} ; (e) спектры эмиссии ($\lambda_{ex}=320$ нм) NISC-2-Tb, диспергированного в воде с различными концентрациями Fe^{3+} ; (f) графики Штерна-Фольмера для тушения люминесценции NISC-2-Tb в присутствии Fe^{3+} .

Для количественного исследования чувствительности NISC-2-Eu и NISC-2-Tb к Fe^{3+} были проведены эксперименты по титрованию путем постепенного добавления Fe^{3+} к водной суспензии NISC-2-Eu и NISC-2-Tb (рис. 51с, е). Эффективность тушения люминесценции в линейном диапазоне может быть описана уравнением Штерна-Фольмера $I_0/I = 1 + K_{SV}[C]$. В диапазоне низких концентраций 0.020-0.074 ммоль/л для NISC-2-Eu наблюдалась линейная зависимость по уравнению

Штерна-Фольмера (рис. 51d), а значения K_{SV} составило $8.37 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}$. Рассчитанный предел обнаружения Fe^{3+} для НИС-2-Еу составил 4.32 мкмоль/л. В диапазоне еще более низких концентраций 0.5-3.9 мкмоль/л для НИС-2-Тб также наблюдалась линейная зависимость Штерна-Фольмера (рис. 51f), значение K_{SV} составило $6.75 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$, а предел обнаружения составил 0.23 мкмоль/л. Таким образом, НИС-2-Еу и НИС-2-Тб, особенно НИС-2-Тб, могут быть использованы в качестве эффективных люминесцентных сенсоров для обнаружения низких концентраций Fe^{3+} в воде.

3.2.3.3.2. Механизм тушения люминесценции в присутствии Fe^{3+}

Обычно тушение люминесценции может быть вызвано тремя причинами: 1) разрушением металл-органического каркаса под действием ионов Fe^{3+} ; 2) резонансным переносом энергии по механизму Форстера (FRET); 3) конкурентным поглощением излучения ионами Fe^{3+} .

Стабильность каркаса после выдерживания НИС-2-Тб и НИС-2-Еу в водном растворе $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (10^{-5} моль/л) в течение 3 ч была подтверждена неизменностью порошковых дифрактограмм (рис. П9), поэтому тушение люминесценции не связано с разрушением каркаса.

Как показано на рис. 52а, спектр поглощения Fe^{3+} не перекрывается со спектром эмиссии НИС-2-Тб и НИС-2-Еу, следовательно, тушение люминесценции не связано с механизмом FRET. Напротив, спектры возбуждения НИС-2-Тб и НИС-2-Еу эффективно перекрываются со спектром поглощения Fe^{3+} в диапазоне 270-320 нм (рис. 52), поэтому причиной тушения люминесценции следует считать конкурентное поглощение.

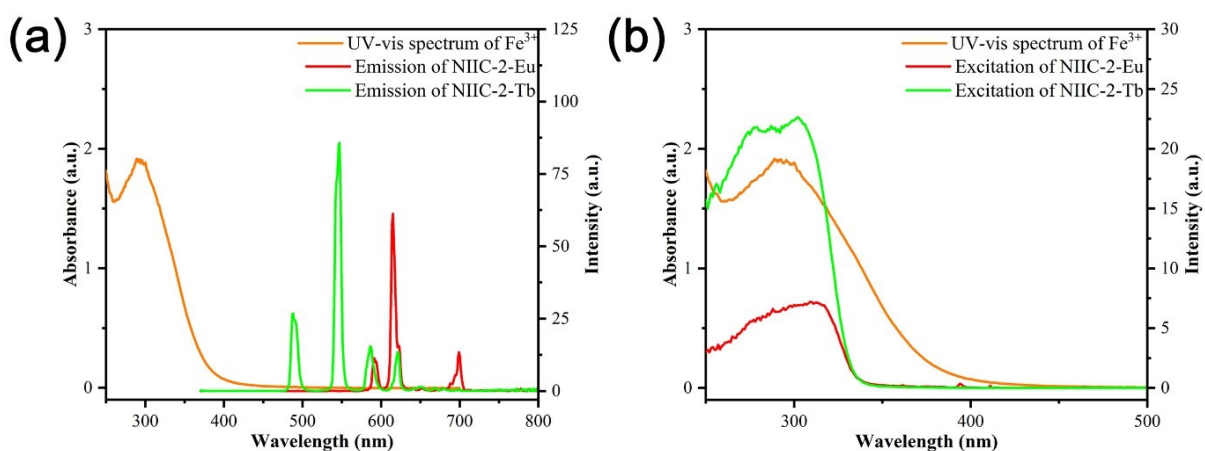


Рис. 52. УФ спектр поглощения Fe^{3+} ($C = 10^{-4}$ моль/л) и спектры возбуждения НИС-2-Тб (а) и НИС-2-Еу (б) в водной суспензии.

Спектры эмиссии и возбуждения НИС-2-Тб и НИС-2-Еи практически не перекрываются со спектрами поглощения в УФ области других мешающих ионов (рис. П10), что согласуется с наблюдаемой селективностью тушения люминесценции ионами Fe^{3+} .

Поскольку НИС-2-Тб может эффективно детектировать следовые количества Fe^{3+} , были проведены измерения времени жизни люминесценции до и после добавления Fe^{3+} к НИС-2-Тб. Сравнение показало отсутствие существенного изменения времени жизни до и после добавления ионов Fe^{3+} , что свидетельствует об отсутствии химического взаимодействия Fe^{3+} с МОКП (рис. П11).

Поскольку присутствие катионов некоторых металлов изменяет рН раствора, была проведена оценка влияния рН на интенсивность эмиссии НИС-2-Тб. Результаты показали, что изменение рН в диапазоне 3-10 изменяет интенсивность люминесценции НИС-2-Тб не более чем на 10 % (рис. 53), поэтому тушение люминесценции МОКП в присутствии Fe^{3+} не может быть связано с изменением рН растворов.

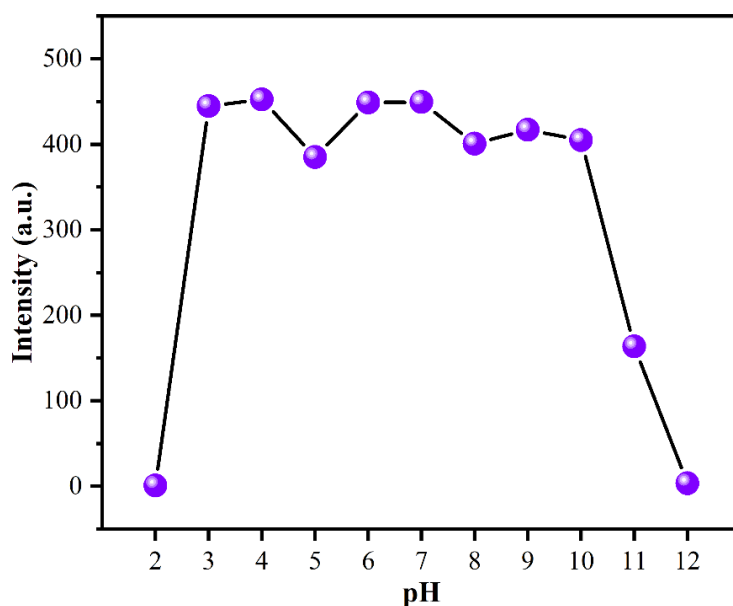


Рис. 53. Интенсивность люминесценции НИС-2-Тб при различных значениях рН.

3.2.3.3. Люминесцентное детектирование антибиотиков в воде

Антибиотики широко используются для лечения болезней человека и животных, а также в сельском хозяйстве [164, 165]. Однако злоупотребление антибиотиками в последние годы привело к высокому уровню остаточных количеств антибиотиков в грунтовых и поверхностных водах, поэтому антибиотики стали одним из наиболее опасных загрязнителей окружающей среды [166, 167]. Следует отметить, что

офлоксацин является одним из наиболее широко используемых антибактериальных препаратов группы хинолонов [168, 169]. Чрезмерное использование офлоксацина в животноводстве приводит к его присутствию в мясе, яйцах и молоке [170–172]. Употребление в пищу большого количества этих продуктов, содержащих антибиотики, приведет к высокому уровню антибиотиков в организме человека. Отравление офлоксацином чревато различными проблемами со здоровьем, такими как наследственные дефекты генов, рак, снижение иммунитета и аллергические реакции [173]. Чрезмерное использование офлоксацина также приводит к антибиотикорезистентности, что, в свою очередь, увеличивает вероятность появления супербактерий [174]. В Европейском союзе установлено, что максимально допустимый уровень остаточного содержания хинолонов в тканях животных составляет 10-90 мкг/кг. Согласно Техническому регламенту Таможенного союза ТР ТС 034/2013, в мясных продуктах допускается содержание не более чем 100 мкг/кг хинолоновых антибиотиков, а Министерство сельского хозяйства Китайской Народной Республики издало Объявление № 2292, запрещающее использование OFX для мясных животных с 31 декабря 2016 г [175]. Поэтому очень важно следить за содержанием офлоксацина и других антибиотиков в объектах окружающей среды.

Помимо широкого пика поглощения в диапазоне 290-320 нм, в спектре возбуждения NПС-2-Еи наблюдается слабый пик поглощения при 395 нм (рис. 54), что потенциально позволяет обнаруживать органические молекулы с сильным поглощением вблизи 400 нм. Нитрофурановые антибиотики, такие как нитрофуразон (NTZ) и нитрофурантоин (NFN), демонстрируют пики поглощения вблизи 390-400 нм, что делает их эффективными конкурентами по возбуждению для NПС-2-Еи.

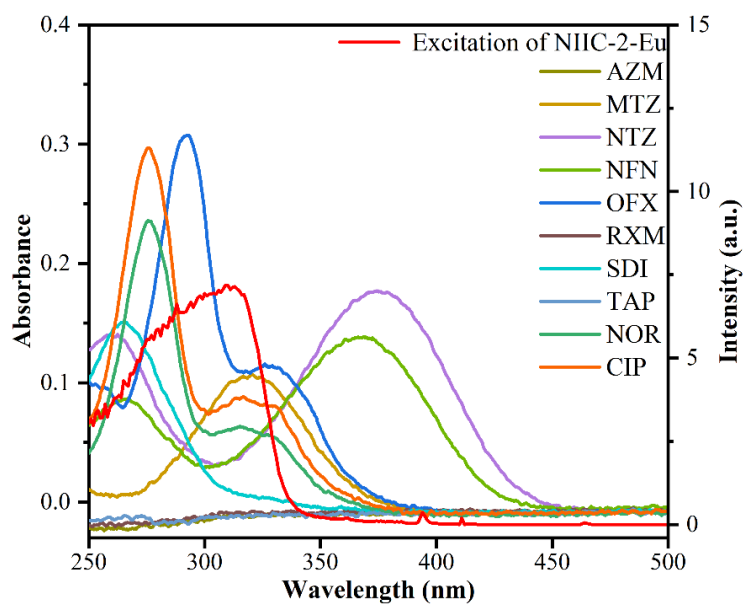


Рис. 54. УФ спектр поглощения антибиотиков ($C = 10^{-5}$ моль/л) и спектр возбуждения NiIC-2-Eu.

Была проведена оценка тушения люминесценции водной суспензии NiIC-2-Eu в присутствии антибиотиков различных групп. При возбуждении на длине волны 320 нм большинство исследуемых антибиотиков (MTZ, NTZ, NFN, OFX, NOR и CIP) демонстрировали различную степень тушения в соответствии с перекрытием полос в спектре возбуждения NiIC-2-Eu и полос поглощения этих антибиотиков (рис. 55a). Изменение длины волны возбуждения до 395 нм делает тушение селективным только для NTZ и NFN (рис. 55b), что позволяет определять антибиотики нитрофурановой группы при низких концентрациях (100 мкмоль/л).

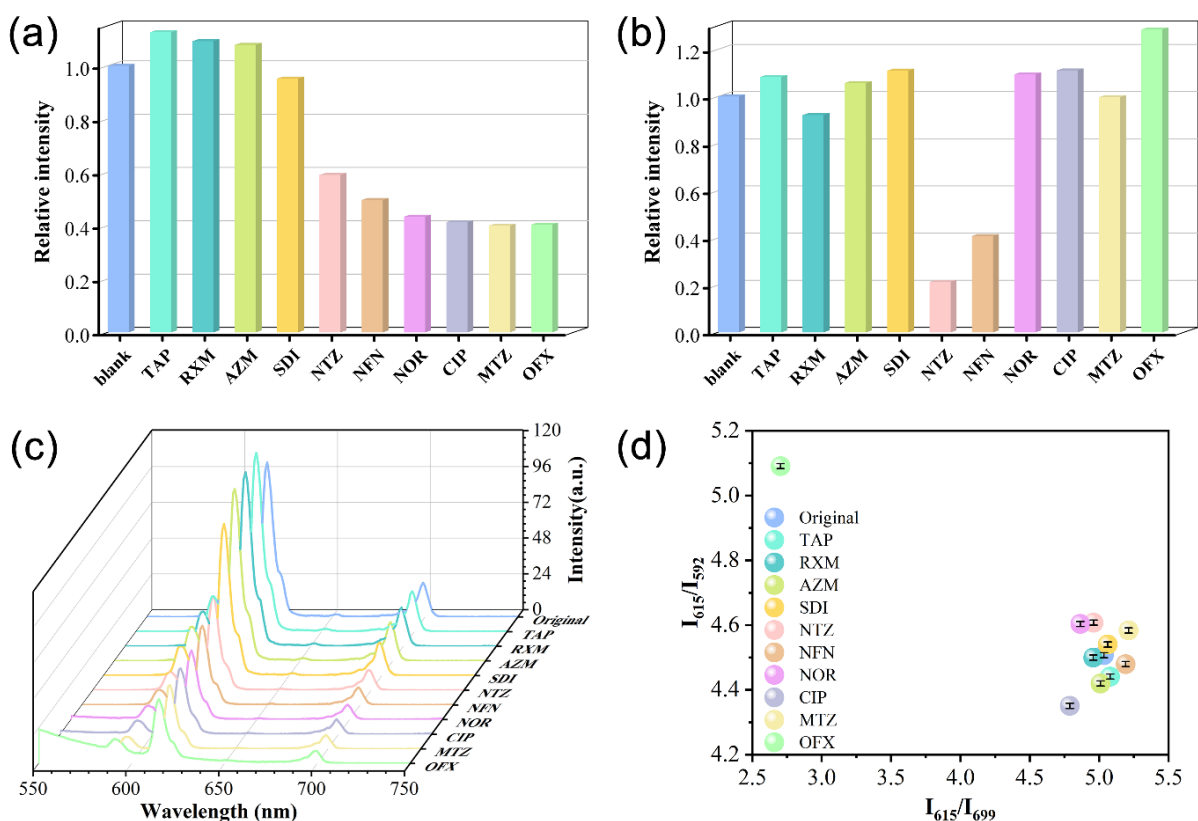


Рис. 55. (а) Относительная интенсивность эмиссии ($\lambda_{ex} = 320$ нм) суспензии NiPC-2-Eu в присутствии различных антибиотиков ($C_{антибиотика} = 10^{-4}$ моль/л) в воде; (б) относительные интенсивности эмиссии ($\lambda_{ex} = 395$ нм) суспензии NiPC-2-Eu в присутствии различных антибиотиков ($C_{антибиотика} = 10^{-4}$ моль/л) в воде; (с) спектры эмиссии ($\lambda_{ex} = 320$ нм) суспензии NiPC-2-Eu в присутствии различных антибиотиков ($C_{антибиотика} = 10^{-4}$ моль/л); (d) диаграмма отношений интенсивности эмиссии NiPC-2-Eu I_{615}/I_{699} и I_{615}/I_{592} для различных антибиотиков ($C_{антибиотика} = 10^{-4}$ моль/л).

Сравнение спектров эмиссии NiPC-2-Eu в присутствии различных антибиотиков (рис. 55с) показывает, что добавление OFX приводит к некоторому усилению люминесценции при 592 нм в дополнение к значительной степени тушения при 615 нм, что связано с широким эмиссионным пиком OFX при 500 нм (рис. 56).

Используя измерение соотношений интенсивности эмиссии I_{615}/I_{699} и I_{615}/I_{592} , можно нанести данные на двумерную диаграмму, на которой каждое соединение имеет уникальное положение, а расположение точки OFX позволяет отличить его от других антибиотиков (рис. 55d). Таким образом, NiPC-2-Eu может быть использован для обнаружения нитрофурановых антибиотиков и OFX с использованием различных длин волн возбуждения и измерения интенсивности.

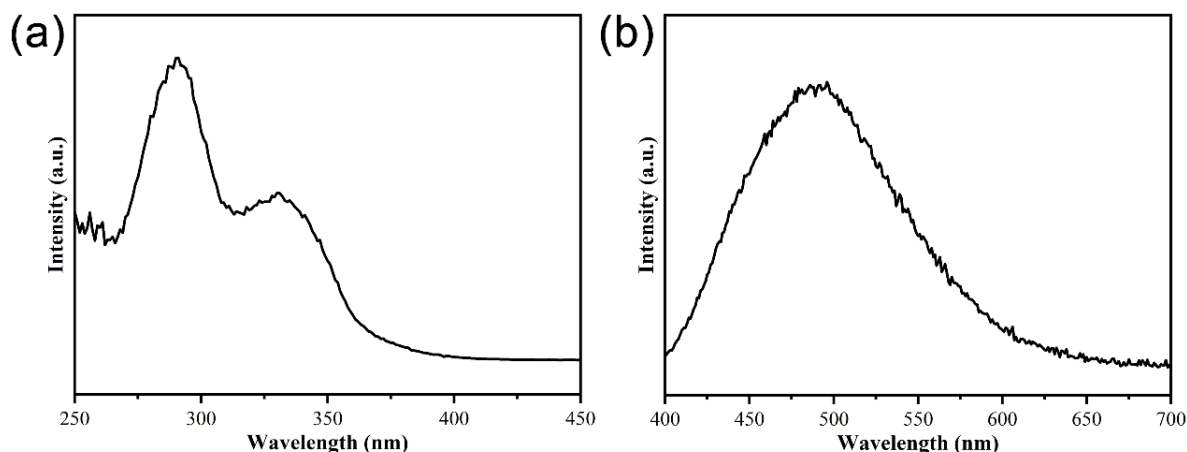


Рис. 56. Спектр возбуждения (а) и спектр эмиссии (б) раствора OFX ($C_{\text{OFX}} = 10^{-5}$ моль/л).

3.2.3.3.4. Люминесцентное детектирование госсипола в воде

Госсипол является полифенольным фитотоксикантом, который может вызывать отеки и кровоизлияния, потерю аппетита, неврологические расстройства, потерю веса и негативно влиять на мужскую фертильность [109, 176]. В последние годы было доказано, что госсипол и его производные являются потенциальными противоопухолевыми препаратами [177]. Как активный ингредиент мужских контрацептивов, госсипол распределяется в организме после перорального приема. Поскольку он способен преодолевать гематоэнцефалический барьер и медленно метаболизируется в организме, низкие концентрации госсипола могут наблюдаться в тканях мозга или яичках, а полное выведение занимает около 20 дней или больше. Госсипол обнаруживается в кормах для рыб и скота, а также в хлопковом масле [111]. Использование кормов, содержащих госсипол, не только приводит к нарушению обмена веществ у рыб и животных, но и загрязняет воду. Также госсипол может накапливаться в мясе и молочных продуктах, что может привести к гипокалиемии и постоянному бесплодию, были случаи отравления госсиполом, вызванные потреблением сырого хлопкового масла в некоторых районах Китая [107, 108, 110]. Министерство здравоохранения Китая требует, чтобы концентрация свободного госсипола в пищевом хлопковом масле не превышала 200 ppm. Максимальный диапазон концентрации свободного госсипола, разрешенный ЕС для различных кормовых материалов для животных, составляет от 20 до 5000 ppm [178]. Учитывая, что госсипол может накапливаться в организмах по пищевой цепи, необходимо разработать эффективные

сенсоры для обнаружения и количественного определения госсипола в низких концентрациях в образцах воды и хлопкового масла.

Учитывая, что НИС-2-Тб обладает более высокой чувствительностью к тушению Fe^{3+} , чем НИС-2-Ец, мы выбрали НИС-2-Тб в качестве чувствительного материала для детального изучения его люминесцентного отклика на госсипол. Для оценки способности НИС-2-Тб к люминесцентному обнаружению госсипола было проведено сравнение УФ спектров поглощения госсипола и спектров эмиссии/возбуждения НИС-2-Тб (рис. 57). Результаты показывают, что спектр поглощения госсипола перекрывается со спектром возбуждения НИС-2-Тб в области 260-320 нм (рис. 57b), поэтому можно ожидать тушения люминесценции за счет конкурентного поглощения.

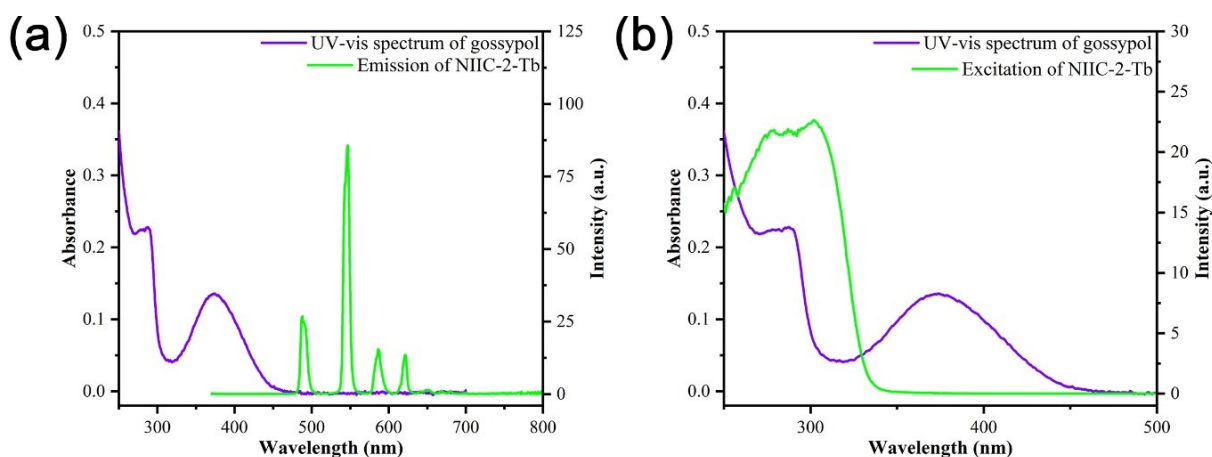


Рис. 57. (а) УФ спектр поглощения госсипола ($C = 10^{-5}$ моль/л) и спектр эмиссии НИС-2-Тб в водной суспензии; (б) УФ спектр поглощения госсипола ($C = 10^{-5}$ моль/л) и спектры возбуждения НИС-2-Тб в водной суспензии.

Эксперименты по флуориметрическому титрованию проводились при длине волны возбуждения 285 нм в диапазоне низких концентраций госсипола 0.01-0.06 мкмоль/л; после каждого добавления госсипола эмиссия НИС-2-Тб постепенно снижалась и достигала постоянного уровня через 20 мин (рис. П12). В диапазоне концентраций госсипола 0.01-0.06 мкмоль/л наблюдалось тушение люминесценции с линейной зависимостью Штерна-Фольмера ($R^2 = 0.9989$) с исключительно высокой константой тушения K_{SV} , равной $2.45 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}$ (рис. 58). Рассчитанный предел обнаружения составил 0.76 нмоль/л, что на два порядка превышает лучшие опубликованные значения для других сенсоров на основе МОКП (табл. 3). Кроме того, НИС-2-Тб является первым примером высокоэффективного сенсора на госсипол в воде.

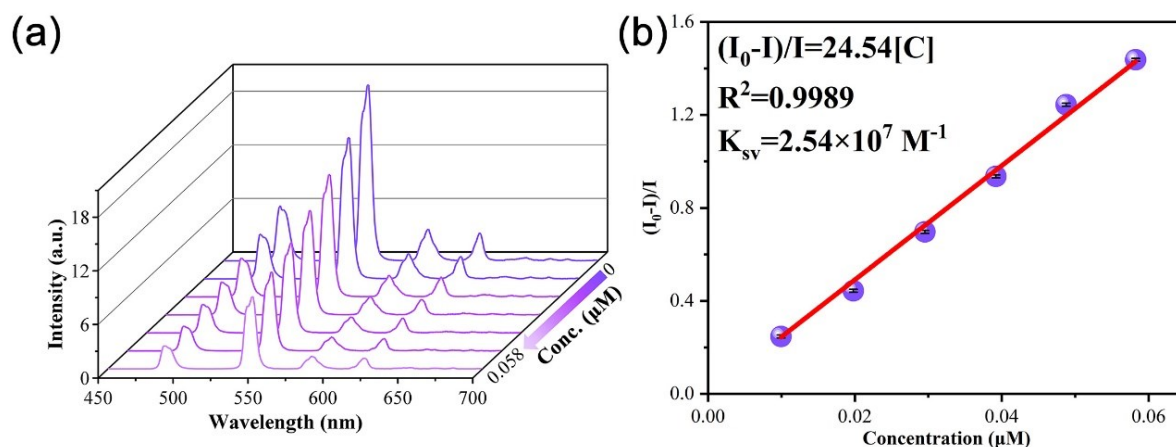


Рис. 58. (а) Спектры эмиссии ($\lambda_{\text{ex}}=285$ нм) водной суспензии NiCS-2-Tb с различными концентрациями госсипола (шаг 0.01 мкмоль/л); (б) график Штерна-Фольмера для тушения люминесценции NiCS-2-Tb госсиполом.

Таблица 3. Сравнение сенсорных свойств МОКП для обнаружения госсипола.

МОКП	K_{sv} (M^{-1})	LOD, нмоль/л	Растворитель	Ссылка
Yb-NH ₂ -TPDC	$1.33 \cdot 10^5$	$48 \cdot 10^3$	ацетон	[179]
(MOF)QBA-Yb	–	$1.25 \cdot 10^3$	ДМФА	[178]
Eu-TTPDC	–	$4.32 \cdot 10^3$	этанол	[113]
$\{[Cd(dcdps)(im_2btd)] \cdot DMA\}_n$	$6.08 \cdot 10^4$	$6.4 \cdot 10^2$	этанол	[180]
In-pdda-1	$1.0 \cdot 10^7$	48.9	этанол	[181]
In-pdda-2	$1.70 \cdot 10^7$	28.6	этанол	[181]
NiCS-2-Tb	$2.54 \cdot 10^7$	0.76	вода	эта работа
	$7.94 \cdot 10^6$	1.89	этанол	эта работа
NiCS-3-Tb	$9.09 \cdot 10^6$	2.27	вода	эта работа

Обратимость тушения люминесценции и возможность повторного использования NiCS-2-Tb была подтверждена измерением степени тушения после центрифугирования и тщательной промывки порошка NiCS-2-Tb водой. Хотя интенсивность излучения холостой суспензии несколько снижается с каждым циклом из-за неизбежной потери материала при центрифугировании и промывке, относительное тушение люминесценции оставалось неизменным в течение как минимум трех циклов (рис. 59).

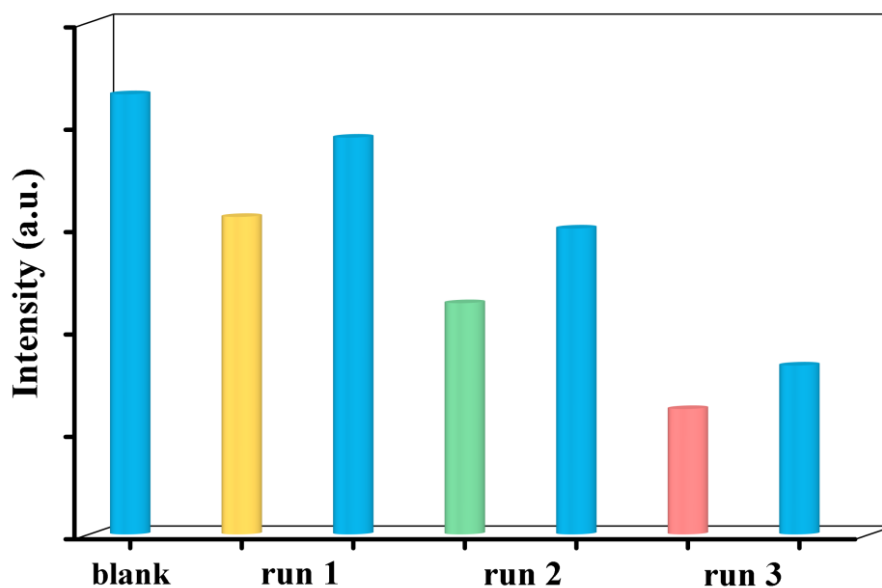


Рис. 59. Интенсивность люминесценции суспензии NIIC-2-Tb (1 мг/мл в присутствии $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л госсипола и после промывки водой) в течение трех последовательных циклов.

Учитывая отличный сенсорный отклик NIIC-2-Tb на госсипол в воде, была оценена возможность его практического использования для анализа плазмы крови. Тушение люминесценции NIIC-2-Tb изучалось в присутствии некоторых потенциально мешающих соединений, используемых в качестве моделей плазмы крови человека [182]. К суспензии NIIC-2-Tb добавляли водные растворы основных компонентов плазмы крови, и было показано, что, за исключением NaHCO_3 и L-пролина, эти соединения оказывают лишь незначительное влияние на интенсивность люминесценции (рис. 60a). Введение равных количеств госсипола ($C = 10^{-6}$ моль/л) в каждый раствор вызывало практически идентичное тушение люминесценции, в том числе и в случае NaHCO_3 и L-пролина, что свидетельствует о селективности обнаружения госсипола на фоне компонентов плазмы крови (рис. 60b).

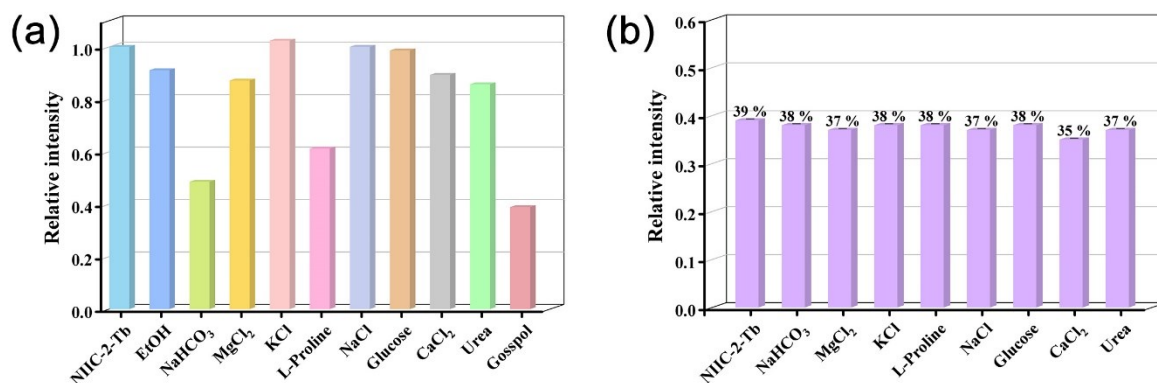


Рис. 60. (а) Относительные интенсивности эмиссии (при 547 нм, $\lambda_{\text{ex}}=285$ нм) водной суспензии NiIC-2-Tb в присутствии типичных компонентов плазмы крови человека ($C = 10^{-3}$ моль/л) или госсипола ($C = 10^{-6}$ моль/л); (б) относительные интенсивности эмиссии (при 547 нм, $\lambda_{\text{ex}}=285$ нм) NiIC-2-Tb при совместном присутствии госсипола ($C = 10^{-6}$ моль/л) и типичных компонентов плазмы крови человека ($C = 10^{-3}$ моль/л). Цифрами обозначено тушение люминесценции относительно суспензии NiIC-2-Tb, содержащей только компонент плазмы крови.

Хлопковое масло широко используется в питании человека, однако содержащийся в сыром хлопковом масле госсипол может вызывать поражение печени, кровеносных сосудов, кишечника и нервной системы, а также сперматозоидов. Прямое определение госсипола в хлопковом масле методом тушения люминесценции NiIC-2-Tb требует использования неводных суспензий, поскольку масло не смешивается с водой. Для определения возможности использования NiIC-2-Tb для определения госсипола в неводных средах была проведена оценка его стабильности в полярных органических растворителях. После замачивания порошка NiIC-2-Tb в этаноле и ацетонитриле в течение трех часов дифрактограммы порошков оставались неизменными (рис. 61).

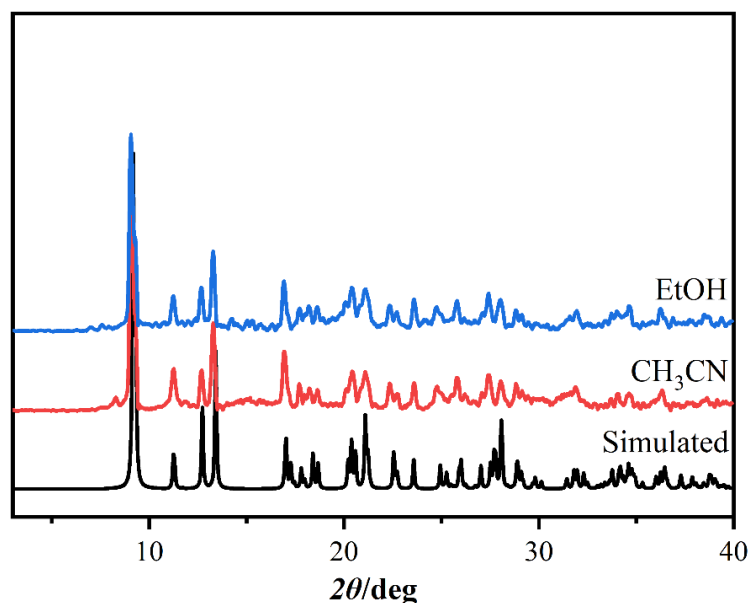


Рис. 61. Расчетные и экспериментальные дифрактограммы соединения NIIC-2-Tb после выдержки в этаноле и CH₃CN в течение 3 часа.

Этанол был выбран как менее вредный для окружающей среды растворитель, и эксперименты по флуориметрическому титрованию проводились при длине волны возбуждения 285 нм в диапазоне низких концентраций госсипола 0.01-0.05 мкмоль/л (рис. 62а). Из графика Штерна-Фольмера на рис. 62b следует, что линейная корреляция соответствует уравнению $(I_0 - I)/I = 7.94[c]$ ($R^2 = 0.9912$). Значение K_{SV} составляет $7.94 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$, в результате чего предел обнаружения госсипола составил 1.89 нмоль/л, что является самым низким значением из всех известных в литературе (табл. 3). Очень низкий предел обнаружения указывает на то, что NIIC-2-Tb может быть использован в качестве эффективного сенсора госсипола и в этаноле.

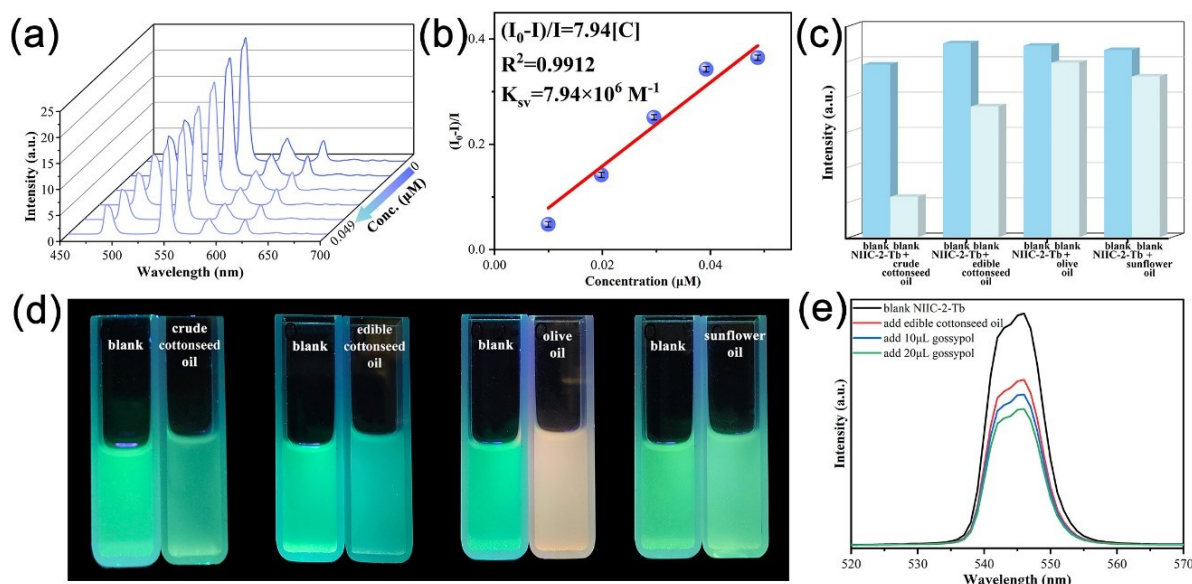


Рис. 62. (а) Спектры эмиссии ($\lambda_{ex}=285$ нм) суспензии NiIC-2-Tb в этаноле с различными концентрациями госсипола (шаг по 10 мкл); (б) график Штерна-Фольмера и линейная зависимость $(I_0-I)/I - C$ для определения госсипола; (с) интенсивности эмиссии (при 546 нм, $\lambda_{ex}=285$ нм) NiIC-2-Tb до и после добавления различных видов кулинарных масел (10 мкл); (д) фотографии суспензий NiIC-2-Tb до и после добавления 40 мкл различных видов масел под УФ лампой при 365 нм; (е) спектры эмиссии ($\lambda_{ex}=285$ нм) NiIC-2-Tb после добавления пищевого хлопкового масла (10 мкл) и двух аликвот (10 мкл) раствора госсипола в этаноле ($C_{госсипол}=2 \cdot 10^{-6}$ моль/л).

После добавления госсипола эмиссия NiIC-2-Tb постепенно снижалась в течение 10 мин, пока не достигла постоянного значения (рис. 63), что свидетельствует о более быстром отклике NiIC-2-Tb на присутствие госсипола в этаноле по сравнению с водой.

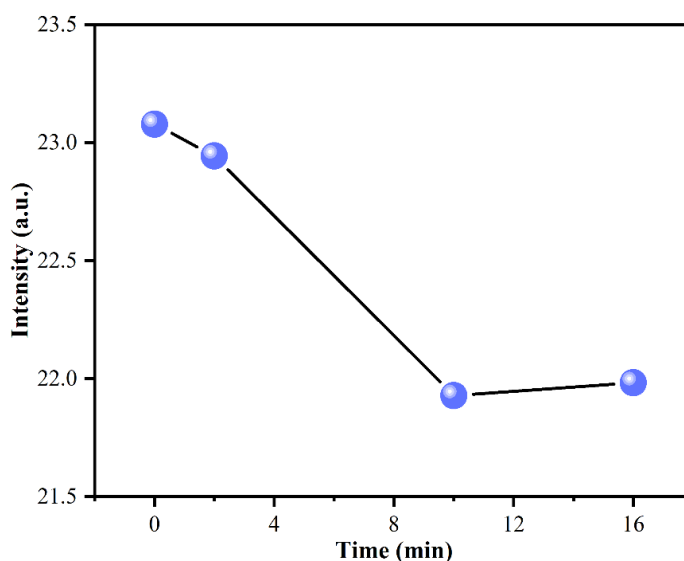


Рис. 63. Интенсивность эмиссии суспензии NiIC-2-Tb в этаноле после добавления госсипола в зависимости от времени.

После добавления к этанольной суспензии НИС-2-Тб 10 мкл нерафинированного хлопкового масла, пищевого (рафинированного) хлопкового масла, оливкового и подсолнечного масел интенсивность люминесценции снижается на 77 %, 33 %, 9 % и 14 %, соответственно (рис. 62с). Это свидетельствует о незначительном влиянии оливкового и подсолнечного масел на интенсивность люминесценции НИС-2-Тб, а также о том, что и нерафинированное, и пищевое хлопковое масло содержат госсипол, причем в рафинированном хлопковом масле содержание госсипола меньше. Изменение интенсивности люминесценции при добавлении нерафинированного масла видно невооруженным глазом под УФ лампой с длиной волны 365 нм, что позволяет легко обнаружить госсипол в образцах хлопкового масла (рис. 62d). Для дополнительной проверки возможности обнаружения госсипола в пищевом хлопковом масле в образец (10 мкл) пищевого хлопкового масла добавляли 0.01 мкг госсипола (10 мкл $2 \cdot 10^{-6}$ моль/л раствора), что соответствует 1 ppm госсипола и значительно ниже требований, установленных для пищевого масла в Китае и ЕС (50-200 ppm) [178]. Измерение тушения люминесценции для образца масла с добавлением 0.01 мкг госсипола и образца, содержащего дополнительно 0.01 мкг госсипола, показывает, что равные количества госсипола приводят к близким значениям относительного тушения (0.098 и 0.106, рис. 62е). Таким образом, многочисленные природные компоненты хлопкового масла (насыщенные и ненасыщенные триглицериды, токоферолы, токотриенолы, тритерпеновые спирты, фосфолипиды и др.) не влияют на определение госсипола и линейность концентрационной зависимости тушения люминесценции, что позволяет проводить количественное определение госсипола даже при низком содержании (1 ppm) с хорошей точностью.

3.2.3.3.5. Механизм тушения люминесценции в присутствии госсипола

Неизменность структуры НИС-2-Тб в присутствии госсипола была подтверждена РФА (рис. 64), а спектр поглощения госсипола свидетельствует об отсутствии перекрывания полос эмиссии НИС-2-Тб и полосы поглощения госсипола (рис. 57а). Таким образом, тушение люминесценции суспензии НИС-2-Тб не связано с разрушением каркаса или механизмом FRET. Перекрывание спектра возбуждения НИС-2-Тб и спектра поглощения госсипола при высоких концентрациях свидетельствует о наличии конкурентного поглощения (рис. 56b). Однако при низких

концентрациях, использованных в экспериментах по титрованию, поглощение госсипола становится незначительным, и следует рассматривать другие механизмы.

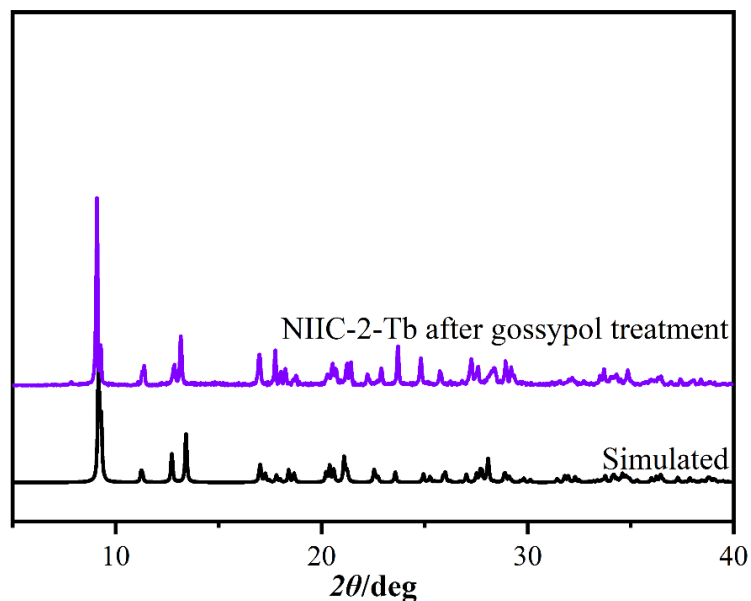


Рис. 64. Расчетная и экспериментальная дифрактограммы NiIC-2-Tb после обработки госсиполом ($C = 10^{-6}$ моль/л).

Время жизни люминесценции суспензий NiIC-2-Tb до и после добавления госсипола близко друг к другу (рис. 65), что свидетельствует об отсутствии химического взаимодействия между NiIC-2-Tb и госсиполом.

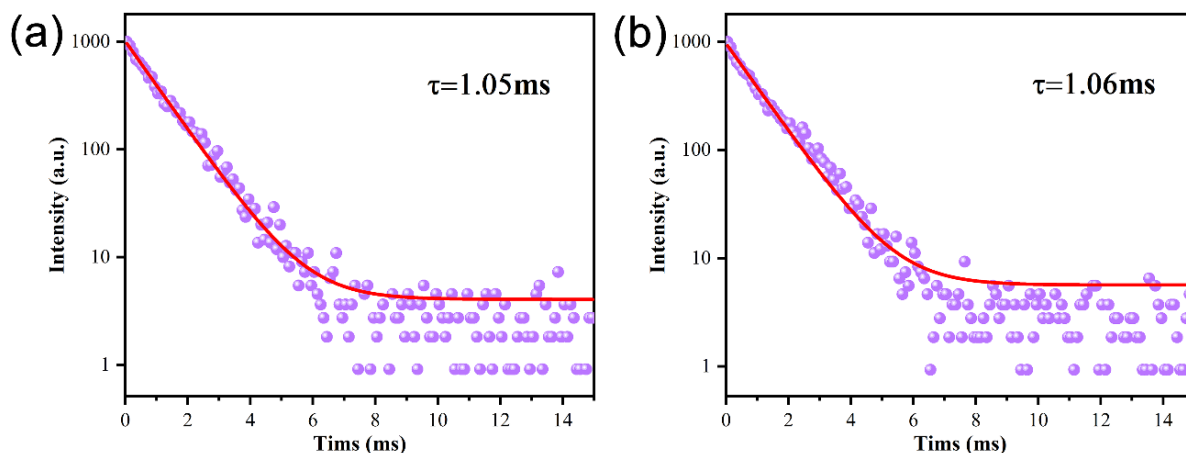


Рис. 65. Кривые затухания люминесценции NiIC-2-Tb до (a) и после (b) добавления госсипола (10^{-5} моль/л) при комнатной температуре.

Энергии граничных орбиталей лиганда в NiIC-2-Tb и госсипола были рассчитаны с помощью теории функционала плотности (DFT). Энергия HСМО NiIC-2-Tb выше энергии HСМО госсипола, а энергия ВЗМО NiIC-2-Tb ниже энергии ВЗМО госсипола (рис. 66), что указывает на возможность двух типов

фотоиндуцированного переноса электронов (d-PET и a-PET), приводящего к уменьшению числа эмиссионных состояний и тушению люминесценции, а значит, к сверхнизкому пределу обнаружения госсипола сенсором NIIC-2-Tb.

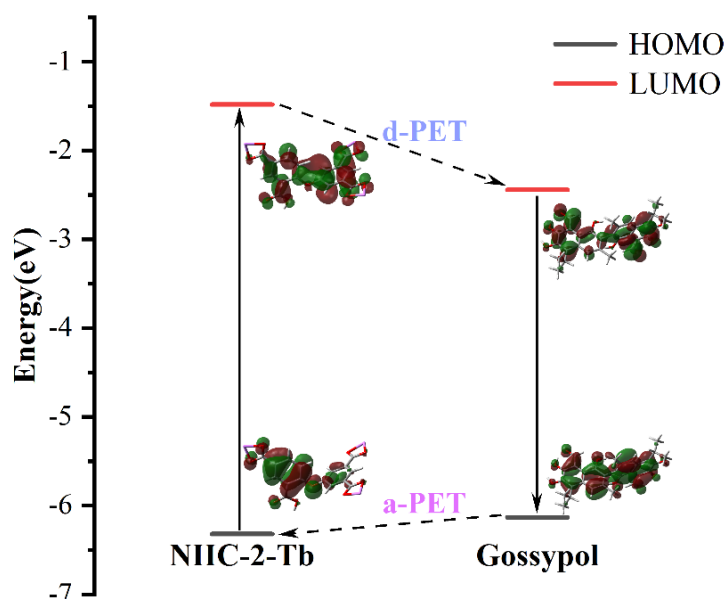


Рис. 66. Энергии ВЗМО и НСМО и изоповерхности орбиталей для NIIC-2-Tb и госсипола, рассчитанные на уровне теории B3LYP 6-311+G(2d,p).

3.2.4. Адсорбция диоксида углерода и ацетилена на NIIC-2-Eu

Согласно данным PCA, NIIC-2-Eu содержит узкие каналы и щелевидные поры (рис. 67), поэтому для определения параметров пористой структуры использовали адсорбцию диоксида углерода при 195 К.

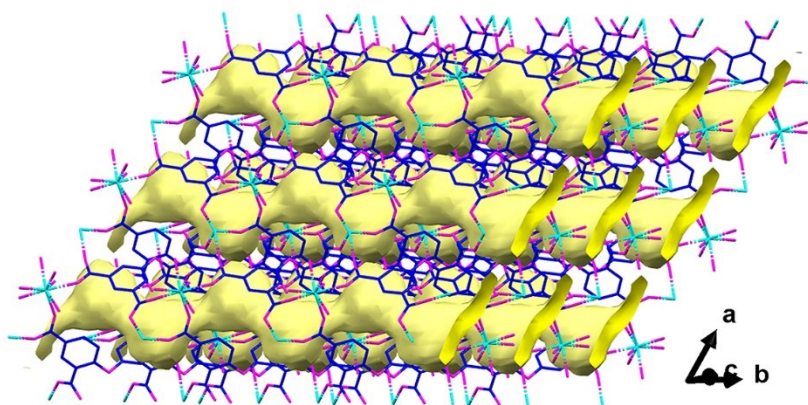


Рис. 67. Одномерные каналы в структуре NIIC-2-Eu (каналы показаны светло-желтым цветом).

Измеренная изотерма адсорбции-десорбции CO₂ на NIIC-2-Eu (рис. 68) близка к изотерме типа Ia по классификации IUPAC, что характерно для микропористых соединений с узкими порами. Точка перегиба при P/P₀ = 0.05 может быть обусловлена

незначительными структурными изменениями (например, поворотом линкера) или эффектом «открытия окон». Адсорбционно-десорбционный гистерезис типа II (по IUPAC) обусловлен блокировкой пор или кавитационно-индуцированным испарением в узких входах пор. Определенная из изотермы адсорбции диоксида углерода удельная поверхность (модель ВЭТ) составляет $143 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (табл. 4), что подтверждает микропористую структуру НИС-2-Еу.

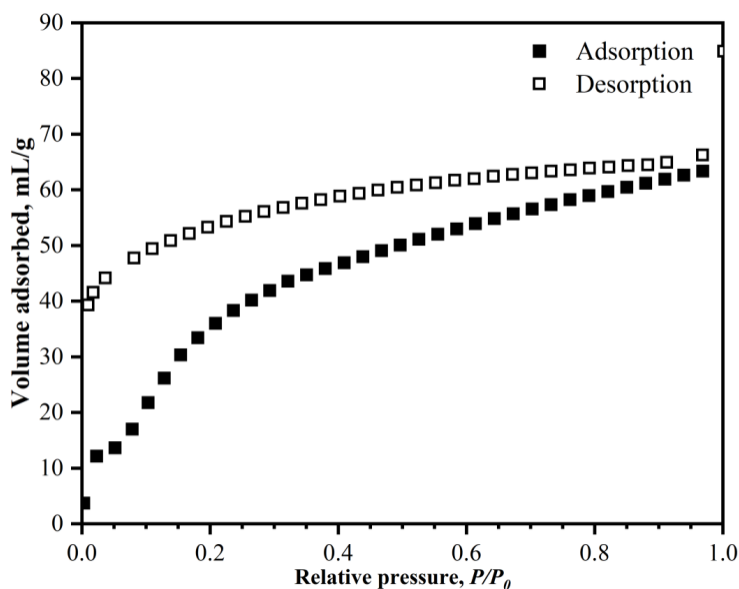


Рис. 68. Изотермы адсорбции и десорбции диоксида углерода при 195 К.

Таблица 4. Текстуальные характеристики НИС-2-Еу.

Удельная поверхность, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$			$V_{\text{пор}}$, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$		$V_{\text{адс}}(\text{N}_2)^a$, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ (н.у.)
По Лэнгмюру	БЭТ	DFT	Общий ^a	DFT	
-	142.7	84.5	0.098	0.093	62.5

^a при $P/P_0 = 0.95$.

Узкие гофрированные каналы в структуре НИС-2-Еу делают его хорошим кандидатом для селективной адсорбции газов и паров с молекулами малого кинетического диаметра: углекислого газа, ацетилена и воды. Измерения адсорбции CO_2 и C_2H_2 проводились при температурах 273 К и 298 К, все измеренные изотермы характеризовались ярко выраженным гистерезисом, что является следствием узких каналов в НИС-2-Еу (рис. 69).

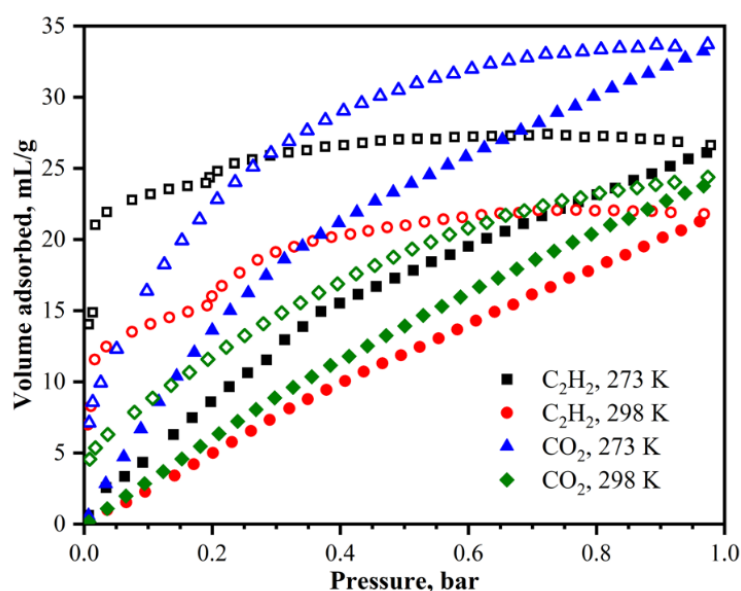


Рис. 69. Изотермы адсорбции-десорбции диоксида углерода и ацетилена при 273 и 298 К.

NIIC-2-Eu продемонстрировал селективность адсорбции диоксида углерода по отношению к ацетилену (табл. 5), что ранее наблюдалось лишь для нескольких МОКП: $[\text{Zn}(\text{atz})(\text{BDC}-\text{Cl}_4)_{0.5}]_n$ [183], $[\text{Mn}(\text{bdc})(\text{dpe})]_n$ [184], ZJU-60 [185], SIFSIX-3-Ni [186], $[\text{Sc}(\text{Hpzc})(\text{pzc})]$ [187], $\{[\text{Tm}_2(\text{OH}-\text{bdc})_2(\mu_3-\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]-11\text{H}_2\text{O}\}_n$ [188] и $\text{Cd}[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]_n$ [188].

Таблица 5. Сорбционная емкость и теплота адсорции CO_2 и C_2H_2 на NIIC-2-Eu при 273 и 298 К.

Газ	273 К			298 К			$Q_{\text{st}}(0)$, кДж/моль
	мл·г ⁻¹	ммол·г ⁻¹	% масс.	мл·г ⁻¹	ммол·г ⁻¹	% масс.	
CO_2	32.7	1.46	6.0	23.3	1.04	4.4	31.4
C_2H_2	25.6	1.14	2.9	20.7	0.93	2.4	27.3

Ацетилен является важным сырьем для промышленности, однако диоксид углерода является неизбежной примесью при производстве C_2H_2 и должен быть удален [189]. Разделение C_2H_2 и CO_2 является сложной задачей, поскольку обе молекулы имеют достаточно близкие физические характеристики: геометрические размеры ($3.3 \times 3.3 \times 5.7 \text{ \AA}$ для C_2H_2 и $3.2 \times 3.3 \times 5.4 \text{ \AA}$ для CO_2), температуры кипения (184 и 195 К, соответственно) и энтальпии парообразования (около 16.7 кДж/моль для обоих газов) [190]. Большинство адсорбентов демонстрируют предпочтительную адсорбцию

C_2H_2 по сравнению с CO_2 , что приводит к двухступенчатому процессу очистки ацетилена: i) адсорбция C_2H_2 из смеси; ii) десорбция чистого C_2H_2 , это ведет к увеличению экономических затрат и усложнению технологического оборудования [191–193]. Одноступенчатый процесс очистки более желателен, но для него необходимы адсорбенты с преимущественной адсорбцией диоксида углерода, которые встречаются очень редко [194].

Коэффициенты селективности CO_2/C_2H_2 НИС-2-Ев, рассчитанные методом IAST для эквимольной смеси при давлении 1 бар, составили 1.3 и 1.1 при 273 К и 298 К соответственно (табл. 6). Причина обратной селективности адсорбции CO_2 по отношению к C_2H_2 может быть объяснена несколькими взаимосвязанными факторами: (i) узкие гофрированные каналы более предпочтительны для более коротких молекул CO_2 , чем для более длинных молекул C_2H_2 ; (ii) рассчитанная изостерическая теплота адсорбции выше для CO_2 , чем для C_2H_2 (табл. 5); (iii) протонированные карбоксильные группы внутри каналов НИС-2-Ев могут образовывать водородные связи с атомами кислорода CO_2 . Несмотря на низкие коэффициенты селективности, соединение НИС-2-Ев представляет собой интересный пример необычной и редкой обратной селективности для бинарной смеси CO_2/C_2H_2 .

Таблица 6. Коэффициенты селективности для разделения эквимольной бинарной смеси CO_2/C_2H_2 .

Метод расчета	273 К	298 К
Коэффициент адсорбции	1.3	1.1
Соотношение констант Генри	1.5	1.3
IAST	1.3	1.1

3.2.5. Адсорбция воды и протонная проводимость

Некоординированные карбоксильные группы в структуре НИС-2-Ев потенциально могут выступать в качестве источника протонов, поэтому можно ожидать проявления у данного МОКП протонной проводимости. Обычно протонная проводимость сильно зависит от относительной влажности воздуха, так как молекулы воды являются одновременно и средой для переноса протонов, и источником протонов

для эффективной реализации механизма переноса протонов Гротгуса [195; 196]. Протонная проводимость НИС-2-Еu была измерена при различной относительной влажности (RH, рис. 70a) и температуре (рис. П13). Также была измерена изотерма адсорбции паров воды на НИС-2-Еu при 298 К. Адсорбционная емкость по воде около 95 мг/г (рис. 70b) хорошо согласуется с доступным объемом пор ($0.098 \text{ см}^3/\text{г}$), что свидетельствует о полном заполнении пор при адсорбции воды. Ярко выраженный гистерезис адсорбции-десорбции воды (рис. 70b) объясняется наличием в структуре НИС-2-Еu молекул воды двух типов: координированных и гостевых. В процессе активации при $150 \text{ }^\circ\text{C}$ удаляются оба типа молекул воды, что было подтверждено термогравиметрическим анализом (рис. 41). Адсорбция воды при 298 К приводит к координации воды к ионам Eu^{3+} и заполнению каналов гостевыми молекулами воды. Процесс десорбции при той же температуре и пониженном давлении не сопровождается декоординацией молекул воды, связанных с Eu, поэтому десорбируются только гостевые молекулы воды.

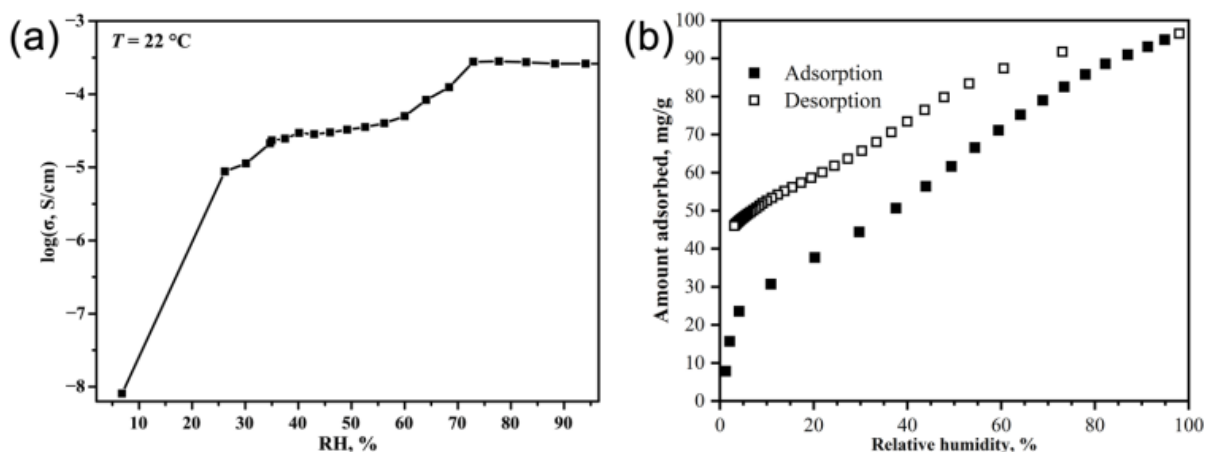


Рис. 70. (a) Протонная проводимость НИС-2-Еu в зависимости от относительной влажности воздуха при 295 К; (b) адсорбция паров воды на НИС-2-Еu при 298 К.

Протонная проводимость НИС-2-Еu сильно зависит от парциального давления водяного пара и возрастает на 5 порядков при увеличении относительной влажности от 7 до 100 % (рис. 70a). Кривая зависимости проводимости от влажности имеет S-образную форму, и при $\text{RH} = 7 \text{ } \%$ протонная проводимость низкая ($8 \cdot 10^{-9} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$), затем она резко возрастает примерно до $1 \cdot 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при $\text{RH} = 25\text{-}30 \text{ } \%$. При дальнейшем увеличении влажности рост проводимости замедляется и достигает плато в диапазоне $\text{RH} = 40\text{-}60 \text{ } \%$, а затем скачкообразно возрастает до постоянного значения $3 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при $\text{RH} = 70\text{-}100 \text{ } \%$.

Форма кривой проводимости может быть объяснена путем сравнения ее профиля с изотермой адсорбции воды. Процесс гидратации ионов Eu^{3+} происходит при $\text{RH} = 25\text{-}30\%$ с увеличением проводимости на 3.5 порядка. Количество поглощенной воды соответствует одной молекуле воды на формульную единицу, что хорошо согласуется с кристаллической структурой NiC-2-Eu . Заполнение каналов происходит при RH до 70-80 %, когда адсорбционная емкость соответствует примерно двум молекулам воды на формульную единицу, при этом проводимость достигает максимального значения. Таким образом, низкие значения проводимости при низкой влажности обусловлены неэффективностью путей переноса протонов из-за незначительного заполнения каналов молекулами воды. Первый этап изменения проводимости, очевидно, характеризуется гидратацией центров Eu^{3+} с восстановлением координационного окружения Eu^{3+} . Тем не менее, расстояние между двумя соседними аква-лигандами вдоль кристаллографической оси b составляет около 10.5 \AA , что слишком велико для организации эффективной сети водородных связей, поэтому значение протонной проводимости остается низким и находится на плато. Заметное увеличение протонной проводимости при $\text{RH}=60\text{-}70\%$ связано с заполнением каналов гостевыми молекулами воды и образованием эффективной сети водородных связей. Второй горизонтальный участок кривой отражает завершение заполнения каналов молекулами воды. При $\text{RH} = 100\%$ протонная проводимость достигает достаточно высокого значения $3 \cdot 10^{-4} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ при $21 \text{ }^\circ\text{C}$, а при $50 \text{ }^\circ\text{C}$ значение протонной проводимости возрастает до $8 \cdot 10^{-4} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ (рис. П13). Энергия активации переноса протона E_a для NiC-2-Eu , рассчитанная из графика Аррениуса, составила 0.38 эВ , что характерно для механизма переноса протонов Гротгуса в водных электролитах.

3.3. Синтез, структура и люминесцентные свойства МОКП серии NiC-3-Ln^3

3.3.1. Синтез NiC-3-La , NiC-3-Tb и NiC-3-Eu

Два изоструктурных соединения NiC-3-Tb и NiC-3-Eu были получены с высоким выходом по реакции нитратов европия(III) или тербия(III) и тетракарбоновой кислоты H_4L^3 в смеси растворителей вода-ацетонитрил (1:1) в условиях сольвотермального синтеза при $120 \text{ }^\circ\text{C}$. В случае нитрата лантана(III) были использованы те же условия (температура, растворитель, соотношение реагентов,

³Результаты опубликованы в работах [197; 198].

продолжительность синтеза), однако кристаллический продукт был получен только при уменьшении концентрации реагентов в 10 раз, и, как оказалось, он имел другое строение (схема 4).

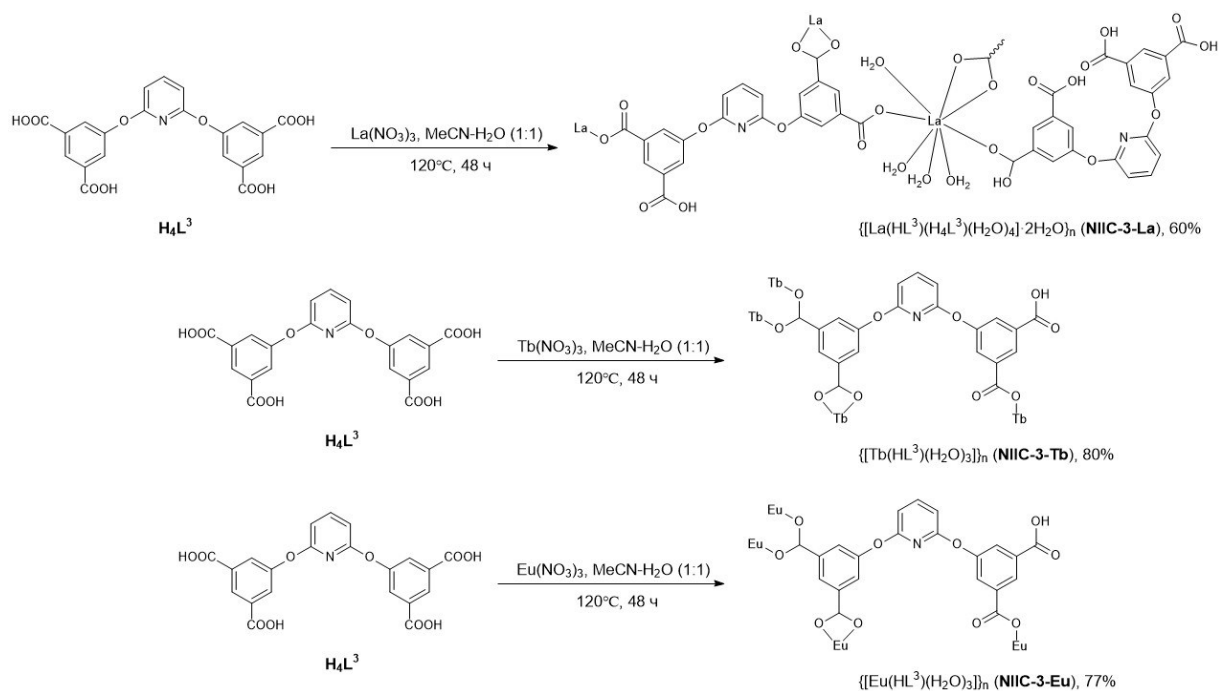


Схема 4. Синтез NiIC-3-La, NiIC-3-Tb и NiIC-3-Eu.

3.3.2. Строение NiIC-3-La, NiIC-3-Tb и NiIC-3-Eu

По данным РСА, соединение NiIC-3-La кристаллизуется в триклинной сингонии, пространственная группа P-1. Асимметрическая единица включает один ион La^{3+} и две формы лиганда - частично депротонированную и нейтральную, а также четыре координированные и две сольватные молекулы воды (рис. 71а, табл. ПЗ). Координационное число иона La^{3+} равно девяти, он координирует одну нейтральную молекулу H_4L^3 через один атом кислорода карбоксильной группы и три аниона HL^{3-} , причем для двух из них наблюдается монодентатная координация карбоксилатной группы, а для одного - бидентатная. Оставшиеся четыре координационных места заняты молекулами воды. Согласно оценке с помощью пакета Shape 2.1, координационный полиэдр ближе всего описывается формой «маффин» (MFF) (рис. 71б). Длины связей La–O находятся в интервале от 2.486(2) до 2.7316(19) Å, что является типичным для координационных соединений лантана с карбоксилатными лигандами [199, 200].

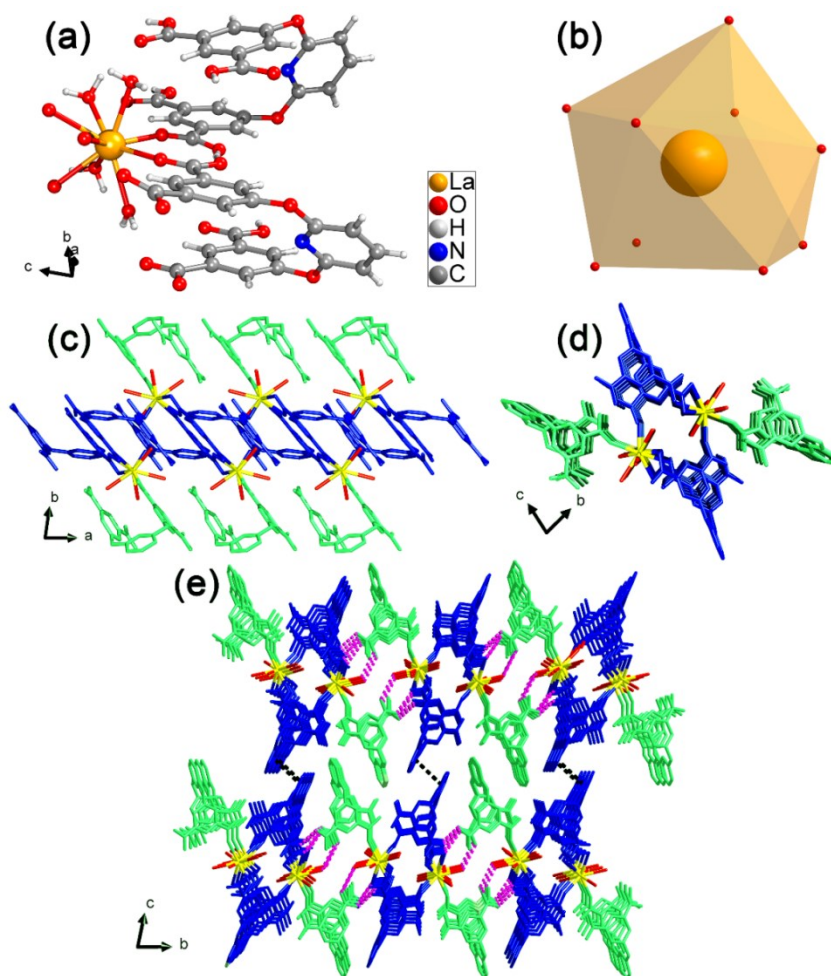


Рис. 37. Структура координационного полимера N1C-3-La по данным РСА: (а) структура асимметрической единицы; (b) координационный полиэдр иона La^{3+} ; (c, d) линейные цепи МОКП, вид вдоль кристаллографических осей c и a , депротонированные лиганды $(\text{HL}^3)^{3-}$ показаны синим цветом, протонированные (H_4L^3) - зеленым; (e) трехмерная супрамолекулярная структура координационного полимера, π - π стэкинговые взаимодействия показаны черными пунктирными линиями, водородные связи – фиолетовыми.

В кристаллической структуре соединения N1C-3-La каждый ион La^{3+} связан мостиковыми анионами HL^{3-} с двумя другими катионами La^{3+} в линейные цепочки координационного полимера, ориентированными вдоль кристаллографической оси a (рис. 71c, d). Эти цепочки упаковываются в слои за счет водородных связей, образующихся с участием карбоксильных групп нейтральных лигандов H_4L^3 , слои располагаются параллельно плоскости ab (Рис. 71e). Геометрические параметры водородных связей приведены в Таблице П10. Слои за счет π - π стэкинговых взаимодействий между пиридиновыми циклами, располагающимися в параллельных плоскостях на расстоянии 3.570 \AA , упаковываются в трехмерную супрамолекулярную структуру (рис. 71e).

Внутри строительного блока координационного полимера также имеется одна водородная связь O17–H···O19 между двумя координированными карбоксильными группами двух разных лигандов – (HL³)³⁻ и H₄L³ (рис. 72, табл. П10). Следует отметить, что такой способ координации протонированной и депротонированной карбоксильных групп с образованием водородной связи между ними является достаточно редким и ранее наблюдался лишь в пяти координационных соединениях – меди(II) [201], магния(II) [202] и трех изоструктурных карбоксилатных комплексах празеодима(III), неодима(III) и лантана(III) [202], в последнем случае расстояние между атомами кислорода, имеющими общий протон, (2.475(2) Å) близко к наблюдаемому в соединении НПС-3-La.

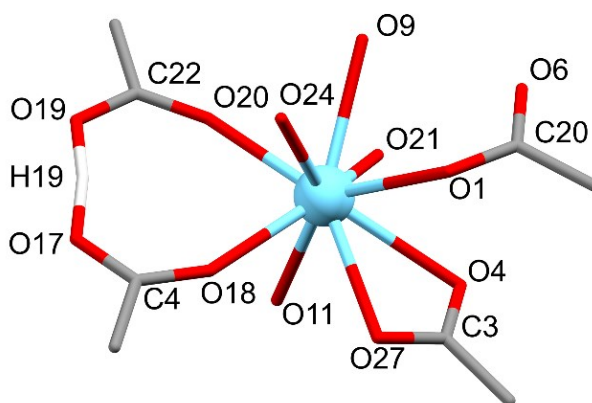


Рис. 72. Координация карбоксильной и карбоксилатой групп ионом La³⁺ в соединении НПС-3-La с образованием водородной связи O17–H···O19. Для упрощения рисунка показаны только атомы углерода групп COO, атомы водорода молекул воды не показаны.

Рентгеноструктурный анализ показал, что НПС-3-Tb и НПС-3-Eu изоструктурны и кристаллизуются в триклинной кристаллической системе, пространственная группа P-1. Асимметричная единица состоит из катиона Ln³⁺, аниона (HL³)³⁻ и трех координированных молекул воды (рис. 73a). Координационная сфера каждого катиона Ln³⁺ состоит из пяти атомов кислорода четырех лигандов (HL³)³⁻ и трех атомов кислорода координированных молекул воды и по форме близка к дважды наращенной треугольной призме (рис. П14). Вторичный строительный блок структуры может быть сведен к двум катионам Ln³⁺, связанным мостиковыми карбоксилатными группами двух анионов (HL³)³⁻ (рис. 73b). Эти биядерные блоки соединены четырьмя другими лигандами (HL³)³⁻ в двух направлениях с образованием двумерных слоев,

расположенных параллельно кристаллографической плоскости ab (рис. 73b). Топология слоя может быть описана как 4,12-сеть с точечным символом $\{3^{12}\cdot 4^{32}\cdot 5^{17}\cdot 6^5\}\{3^3\cdot 4^3\}_2$ (рис. 73c). Интересно отметить, что между слоями NHC-3-Ln, упакованными вдоль кристаллографической оси c , не обнаружено специфических взаимодействий, таких как π - π стэкинг или водородные связи (рис. 73d). Это может приводить к легкому расслаиванию и образованию моно- или малослойных дисперсий.

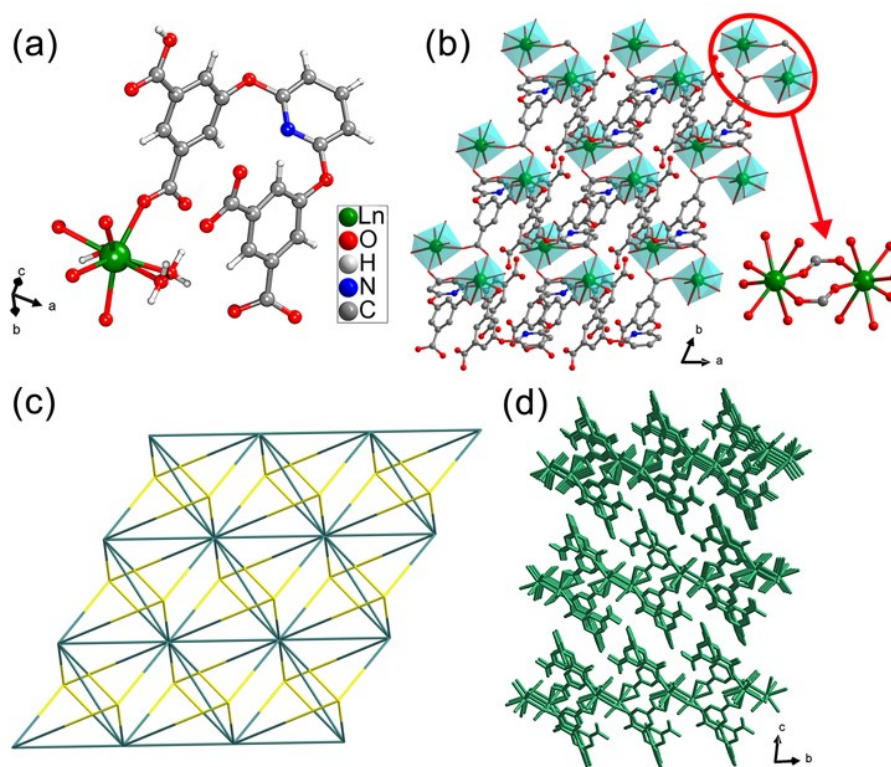


Рис. 73. (a) Асимметричная единица NHC-3-Ln. (b) Двумерный слой NHC-3-Ln. (c) Схематическое изображение топологии слоев NHC-3-Ln (цветовой код: Ln^{3+} - зеленый; $(\text{HL}^3)^{3-}$ - желтый). (d) Упаковка слоев NHC-3-Ln.

3.3.3. ИК спектры, стабильность в водных растворах и термическая стабильность NHC-3-La, NHC-3-Tb и NHC-3-Eu

Фазовая чистота соединения NHC-3-La была подтверждена методом РФА. Как видно из рис. 74, каждому из пиков, рассчитанных на основе дифракционных данных монокристалла соединения NHC-3-La, соответствует пик в экспериментальной дифрактограмме порошкообразного образца, а пики других фаз обнаружены не были. Результаты элементного анализа (CHN) также подтверждают химическую чистоту продукта и соответствие его брутто-формулы данным РСА.

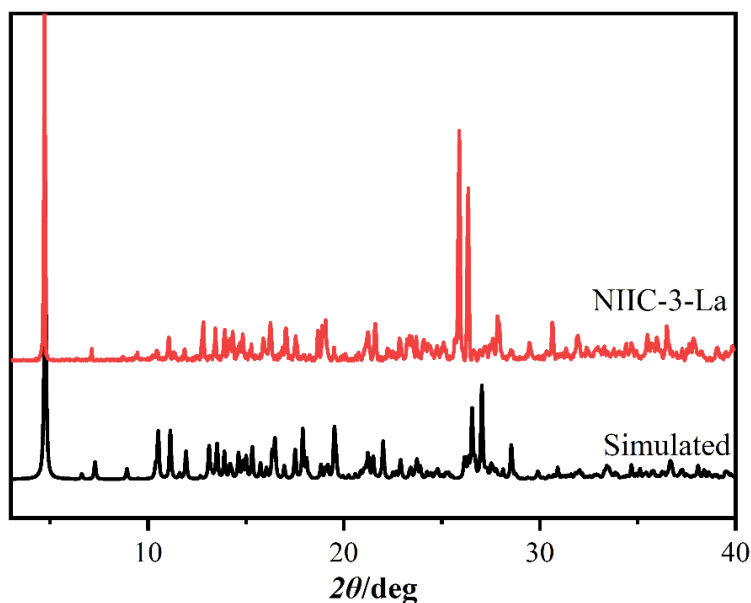


Рис. 74. Экспериментальные (вверху) и расчетные (внизу) порошковые дифрактограммы соединения NIIC-3-La.

По данным термогравиметрического анализа NIIC-3-La (рис. 75), потеря сольватных молекул воды начинается практически сразу после начала нагревания и заканчивается при температуре около 100 °С (потеря массы 3.6 %, для двух молекул воды вычислено 3.2 %). Сразу за этим начинается потеря четырех координированных молекул воды, заканчивающаяся около 290 °С (общая потеря массы 9.5 %, для шести молекул воды вычислено 9.6 %). Выше этой температуры начинается разложение органического лиганда в составе координационного полимера.

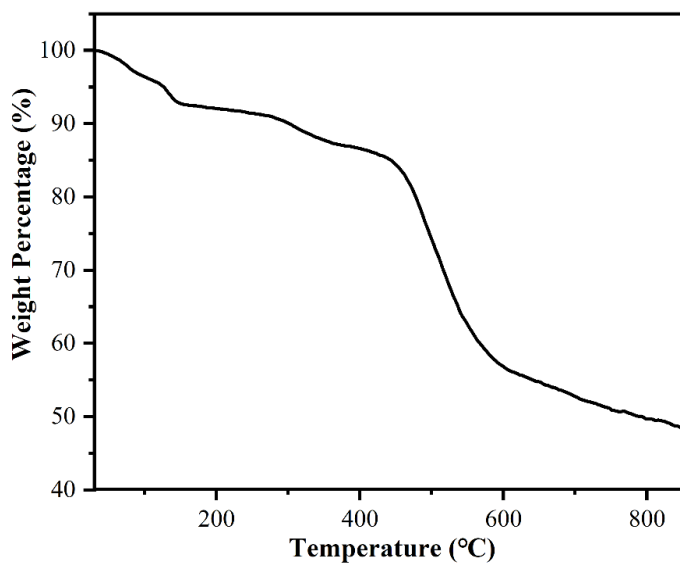


Рис. 75. Кривая термогравиметрического анализа соединения NIIC-3-La.

Как показано на рисунке 76, положение характеристических полос в ИК спектрах H_4L^3 и $NIIC-3-La$ очень схоже. В ИК спектре $NIIC-3-La$, по сравнению со спектром H_4L^3 , можно обнаружить, что полоса валентных колебаний $C=O$ в карбоксильной группе при 1703 см^{-1} в спектре лиганда смещается к 1690 см^{-1} в спектре $NIIC-3-La$, а ее интенсивность снижается. Кроме того, полоса валентных колебаний $C-O$ карбоксильной группы при 1277 см^{-1} в спектре лиганда сдвигается в сторону более высоких частот до 1294 см^{-1} с увеличением интенсивности. Таким образом, данные ИК спектроскопии находятся в хорошем согласии с данными РСА.

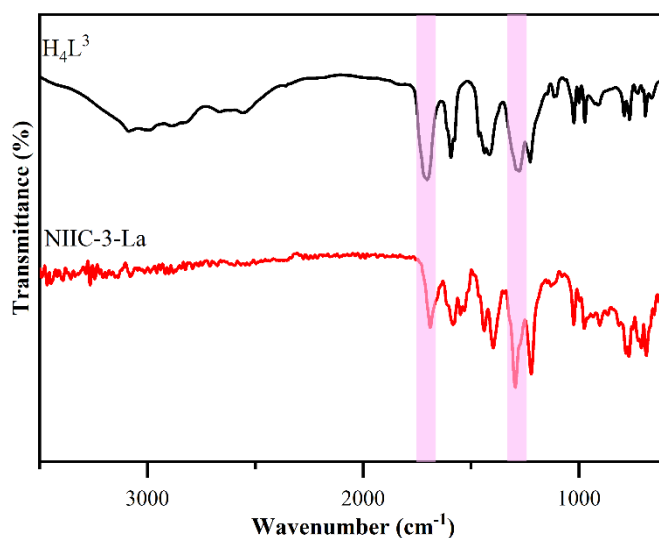


Рис. 76. ИК спектры лиганда H_4L^3 и $NIIC-3-La$.

Аналогично, в ИК спектрах $NIIC-3-Tb$ и $NIIC-3-Eu$ присутствуют основные характерные полосы поглощения H_4L^3 (рис. 77).

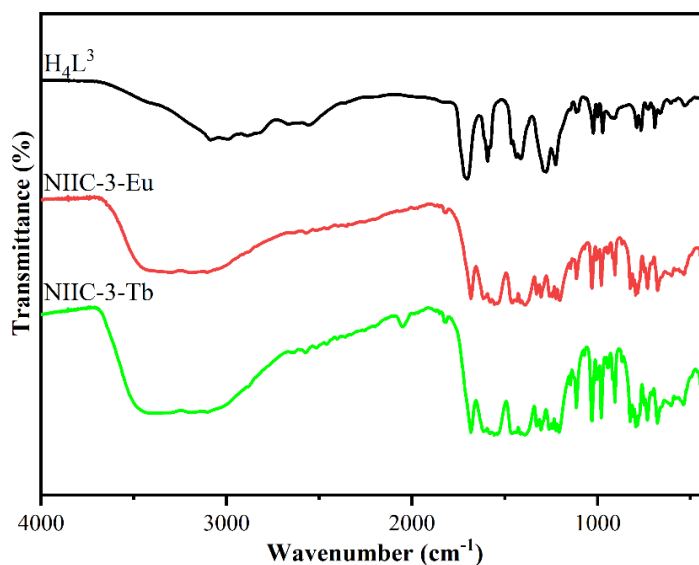


Рис. 77. ИК спектры лиганда H_4L^3 , $NIIC-3-Tb$ и $NIIC-3-Eu$.

Термогравиметрический анализ НИС-3-Тб и НИС-3-Ев показал, что в диапазоне температур от 80 до 140 °С они теряют координированные молекулы воды (рис. 78а, б). Далее в интервале температур от 150 до 480 °С в атмосфере гелия изменения массы не наблюдается, что свидетельствует о хорошей термической стабильности этих соединений. Кроме того, НИС-3-Тб также демонстрирует отличную термическую стабильность при нагревании на воздухе до 450 °С (рис. 78с).

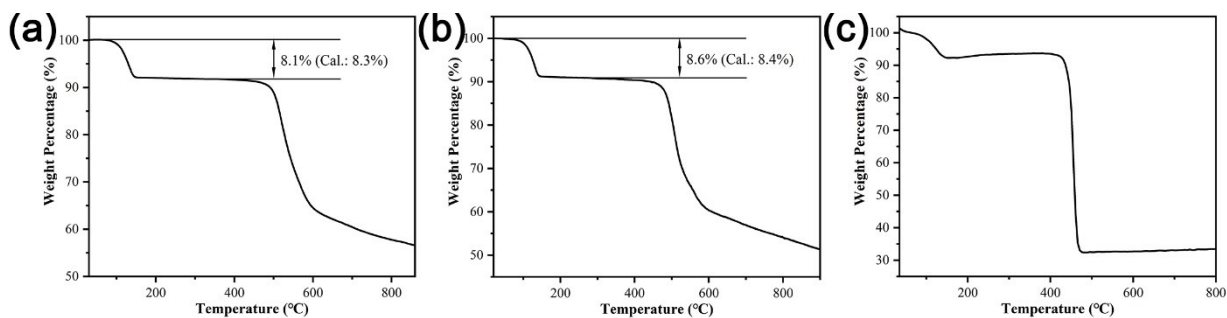


Рис. 78. Термогравиметрический анализ НИС-3-Тб (а) и НИС-3-Ев (б) в атмосфере гелия. Термогравиметрический анализ НИС-3-Тб (с) в атмосфере воздуха.

РФА подтверждает фазовую чистоту и сохранение структуры НИС-3-Лп после погружения в воду на 7 дней при 25 °С и даже при 100 °С (рис. 79а), а также при различных значениях рН от 2 до 12 при 25 °С в течение не менее 3 часов (рис. 79б, с).

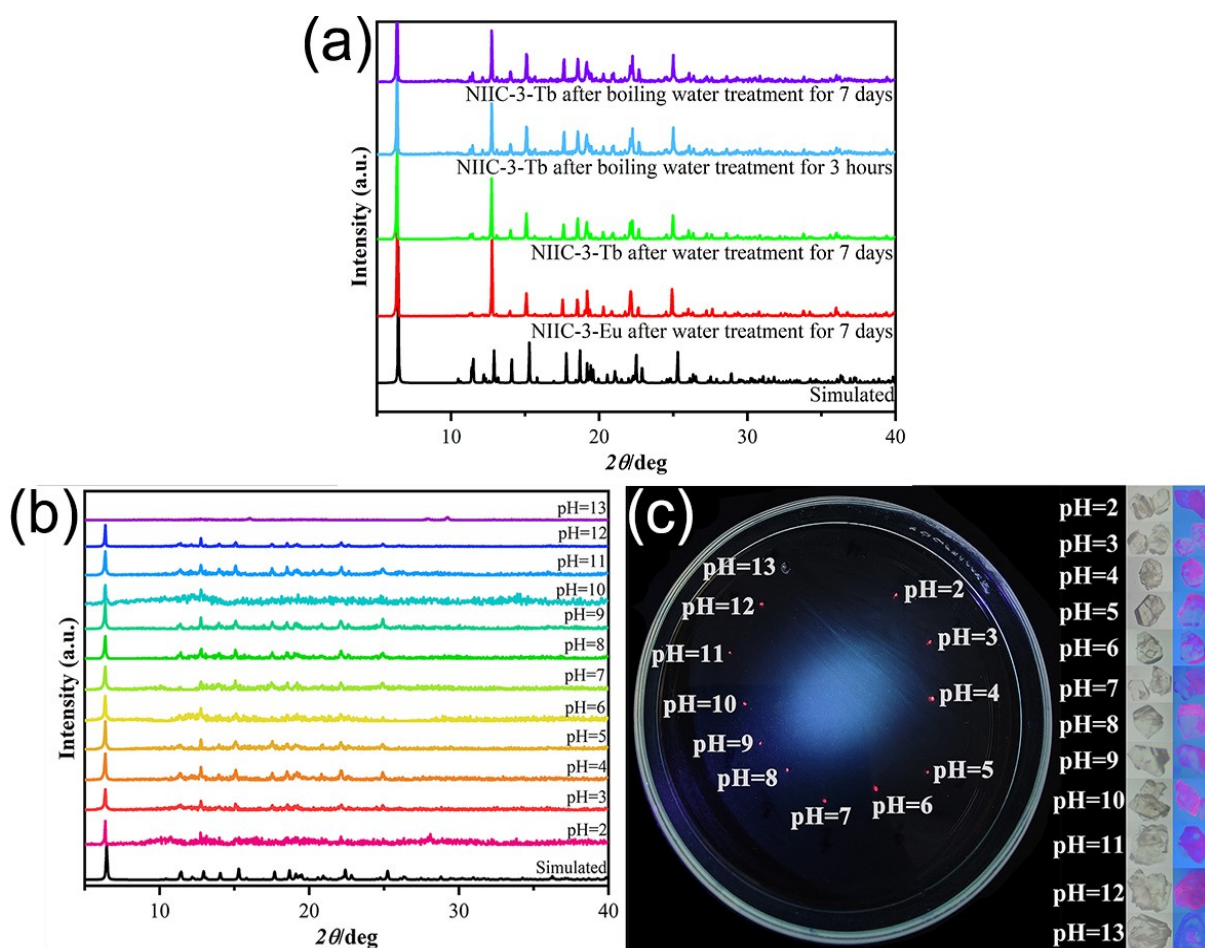


Рис. 79. Расчетные и экспериментальные дифрактограммы соединений NiIC-3-Tb и NiIC-3-Eu после погружения в воду при 25 °С и 100 °С в течение 7 дней (а); расчетные и экспериментальные дифрактограммы (б) и оптические изображения (с) в видимом и УФ свете (365 нм) кристаллов NiIC-3-Eu после выдерживания в водных растворах с различными значениями рН в течение 3 часов.

Анализ данных РФА показывает, что образцы NiIC-3-Eu имеют одинаковые дифрактограммы после нагревания в вакууме при 200 °С и при 450 °С, но они несколько отличаются от рассчитанной из данных РСА, что, вероятно, связано с полным удалением координированных молекул воды, приводящим к незначительным структурным изменениям (рис. 80).

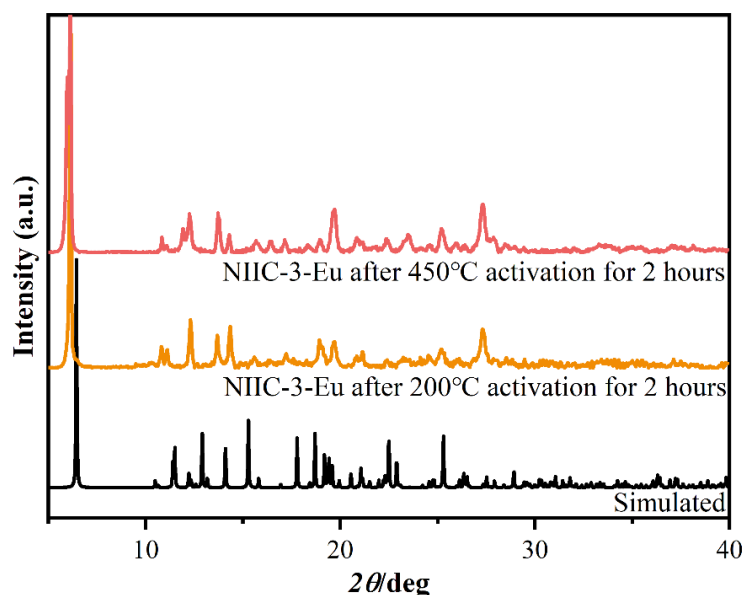


Рис. 80. Расчетная и экспериментальные дифрактограммы NiIC-3-Eu после прогрева при 200 °С и 450 °С в течение 2 часов.

3.3.4. Люминесцентные свойства соединений NiIC-3-La, NiIC-3-Tb и NiIC-3-Eu

Люминесцентные свойства тетракарбоновой кислоты H_4L^3 и МОКП NiIC-3-La, NiIC-3-Tb и NiIC-3-Eu были исследованы при комнатной температуре в твердой фазе. При возбуждении при 300 нм соединение H_4L^3 демонстрирует широкую полосу эмиссии с максимумом вблизи 350 нм, связанную с π^* - π переходами (рис. 81).

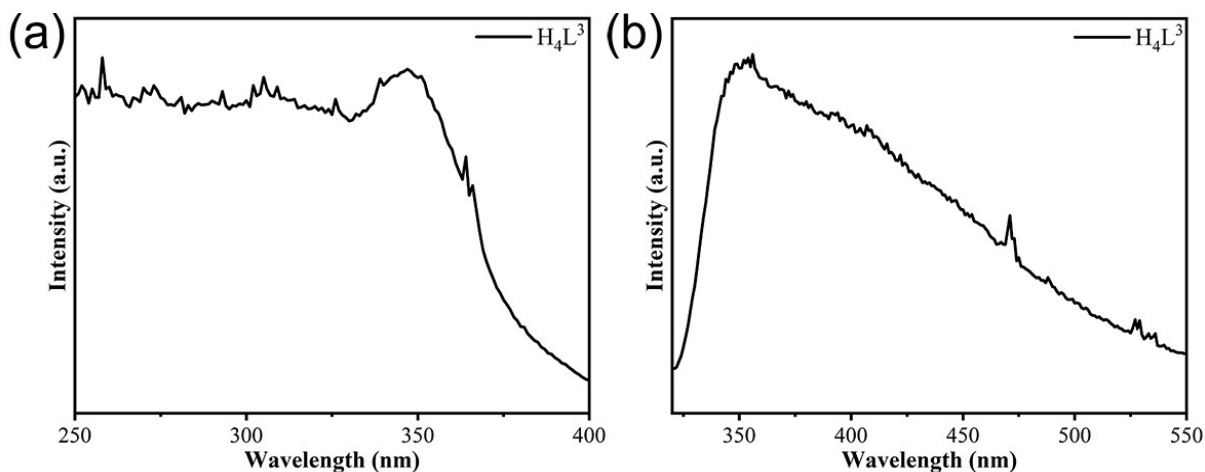


Рис. 81. Спектры возбуждения (a) и эмиссии (b) H_4L^3 при комнатной температуре в твердой фазе.

В спектрах люминесценции соединения NiIC-3-La наблюдается bathochromный сдвиг полосы эмиссии с максимумом около 392 нм и гипсохромный сдвиг полосы

поглощения (максимум около 327 нм, рис. 82а, б). Кинетика затухания люминесценции НИС-3-La при комнатной температуре (рис. 82с) может быть описана моноэкспоненциальной зависимостью $I = A_0 + A \cdot e^{-t/\tau}$. Вычисленное время жизни люминесценции τ составляет 3 нс, наносекундный диапазон времени свидетельствует о внутрiligандной природе флуоресценции. Цветовые координаты, определенные из спектра эмиссии НИС-3-La, равны (0.1722, 0.1351) и соответствуют холодному синему цвету (рис. 82d).

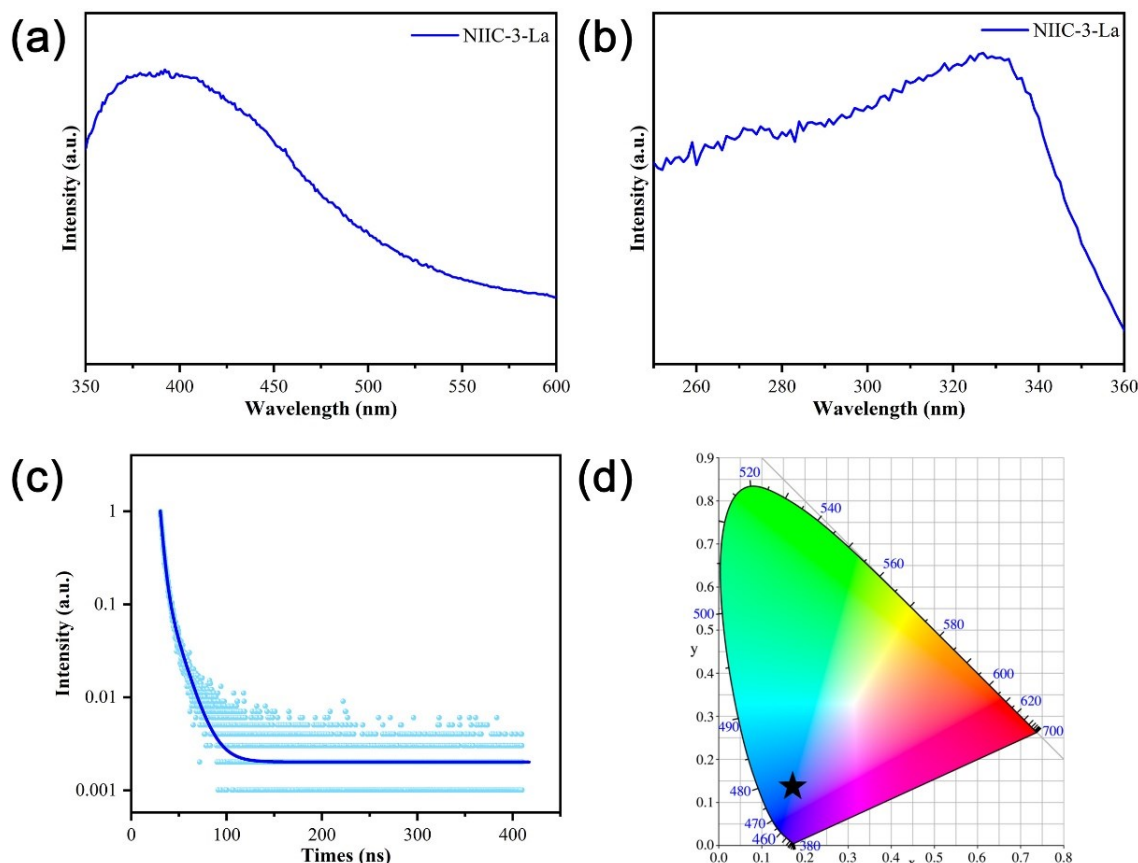


Рис. 82. Спектры возбуждения и эмиссии НИС-3-La (а, б); кривая затухания люминесценции НИС-3-La; (с) цветовая диаграмма CIE-1931 с точкой, соответствующей эмиссии соединения НИС-3-La (d).

В спектрах люминесценции НИС-3-Tb и НИС-3-Eu наблюдаются характерные пики эмиссии катионов Tb³⁺ и Eu³⁺ (рис. 83, П15) с временами жизни люминесценции 0.79 мс и 0.27 мс, соответственно (рис. 84).

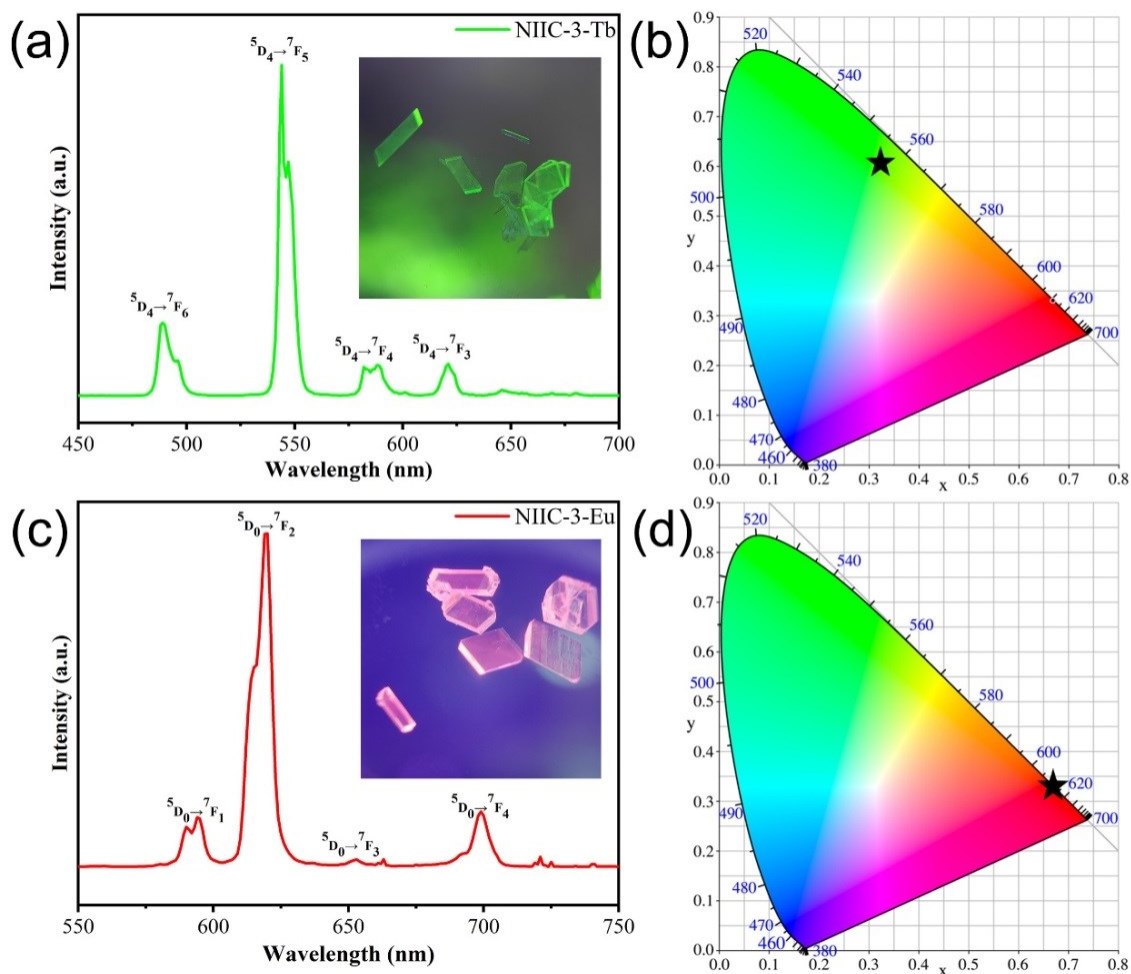


Рис. 39. (а, с) Спектры люминесценции NiIC-3-Tb и NiIC-3-Eu; (b, d) координаты цветности CIE-1931 для NiIC-3-Tb и NiIC-3-Eu.

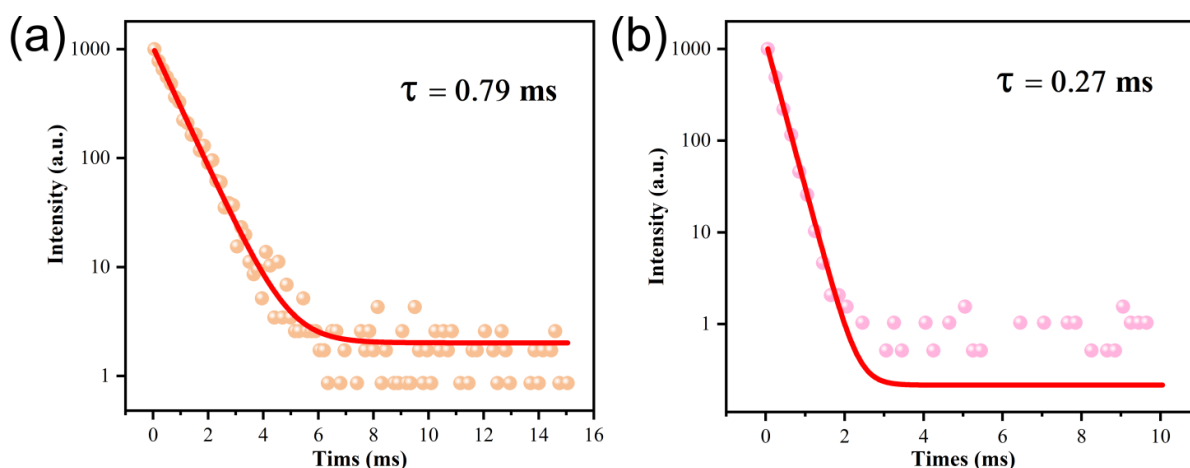


Рис. 84. Кривые затухания люминесценции NiIC-3-Tb (а) и NiIC-3-Eu (b).

Кроме того, в спектрах люминесценции NiIC-3-Tb и NiIC-3-Eu наблюдалось полное исчезновение полосы эмиссии органического лиганда, что свидетельствует о проявлении «эффекта антенны» и эффективной передаче энергии, поглощенной лигандом, на катионы Tb³⁺ или Eu³⁺ (рис. 85). Примечательно, что NiIC-3-Tb

продемонстрировал очень высокий квантовый выход фотолюминесценции, 93 %, что является одним из самых высоких показателей среди Ln-MOFs [101; 203–205], в то же время, для NIIC-3-Eu квантовый выход составил всего 3 % ($\lambda_{\text{ex}} = 300$ нм).

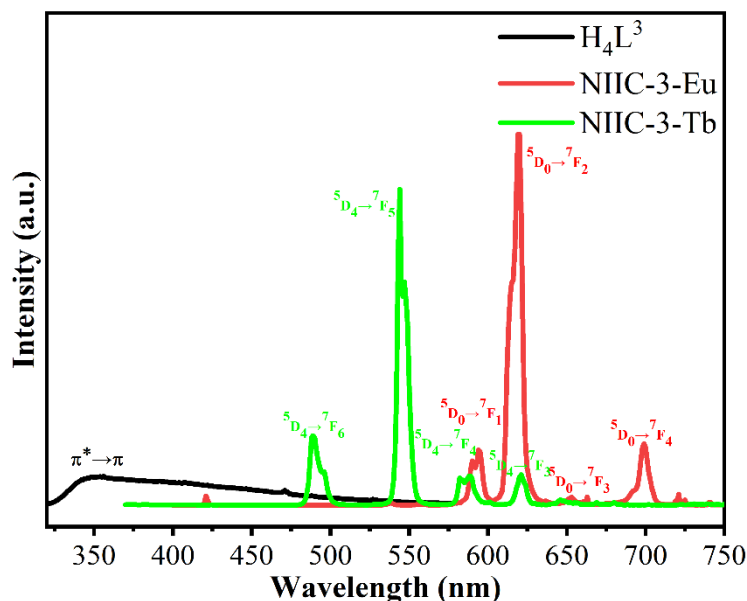


Рис. 85. Спектры твердотельного излучения H_4L^3 , NIIC-3-Tb и NIIC-3-Eu.

Для обоснования столь высокой разницы между квантовыми выходами соединений Eu и Tb были проведены квантово-химические расчеты в рамках теории функционала плотности. Энергетическая диаграмма, показывающая процессы поглощения с переходом в синглетное возбужденное состояние лиганда (S_1), интеркомбинационной конверсии в триплетное состояние (T_1), переноса энергии на Ln^{3+} и эмиссии приведена на рис. 86. Рассчитанные энергии первых синглетных и триплетных состояний (S_1 и T_1) лиганда $(\text{HL}^3)^{3-}$ были равны 37400 cm^{-1} и 25600 cm^{-1} , соответственно. Энергетическая щель $\Delta E(S_1 \rightarrow T_1)$ составляет 11800 cm^{-1} , что значительно больше 5000 cm^{-1} , и, в соответствии с эмпирическим правилом Рейнхаудта [206], это свидетельствует о том, что интеркомбинационная конверсия может происходить достаточно эффективно. Самые низколежащие излучательные уровни ионов лантанидов имеют энергии 20500 cm^{-1} для 5D_4 в Tb^{3+} и 17300 cm^{-1} для 5D_0 в Eu^{3+} [207, 208], поэтому энергетические зазоры составляют $\Delta E(T_1 \rightarrow ^5D_4) = 5100 \text{ cm}^{-1}$ и $\Delta E(T_1 \rightarrow ^5D_0) = 8300 \text{ cm}^{-1}$, что значительно превышает 1500 cm^{-1} - порог для обратного переноса энергии от Ln^{3+} к лиганду [209], что указывает на низкую вероятность такого переноса. Кроме того, согласно эмпирическому правилу Латвы, оптимальные энергетические зазоры $\Delta E(T_1 \rightarrow ^5D_j)$ для эффективной сенсбилизации Ln^{3+} составляют

2000-5000 cm^{-1} для Tb^{3+} и 2500-4000 cm^{-1} для Eu^{3+} [208, 210, 211]. Для НИС-3-Тб $\Delta E(\text{T}_1\text{-}^5\text{D}_4)$ близка к указанному диапазону, а для НИС-3-Еу $\Delta E(\text{T}_1\text{-}^5\text{D}_0)$ находится далеко за пределами оптимального диапазона, что указывает на возможность эффективного переноса энергии от $(\text{HL}^3)^{3-}$ только на катионы Tb^{3+} , что согласуется с наблюдаемым различием в квантовых выходах.

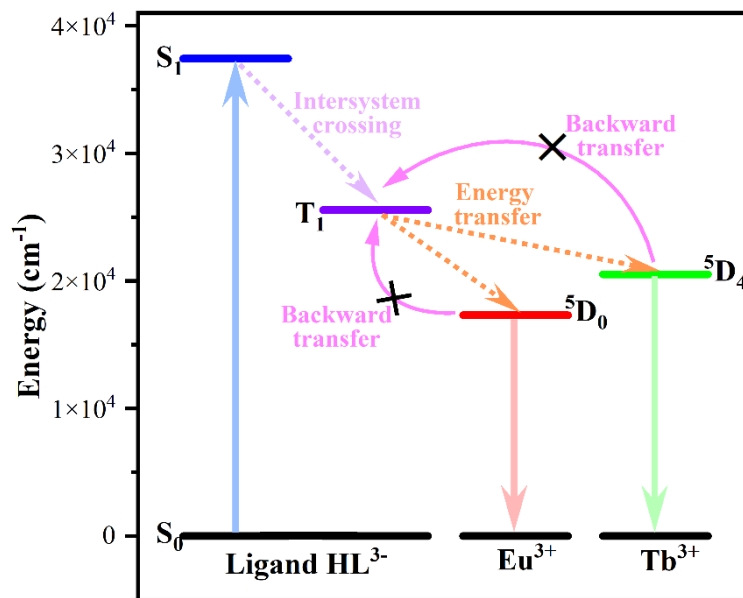


Рис. 86. Схема процессов поглощения, переноса и излучения энергии НИС-3-Тб и НИС-3-Еу.

3.3.5. Люминесцентные свойства биметаллических МОКП НИС-3- $\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}$

Использование смешанных лантанидных соединений позволяет добиться модуляции цвета излучения. Регулируя молярные соотношения исходных нитратов $\text{Eu}(\text{III})$ и $\text{Tb}(\text{III})$, была успешно получена серия биметаллических координационных полимеров НИС-3- $\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}$, которая, как показали результаты РФА, являются изоструктурными по отношению к исходным НИС-3-Тб и НИС-3-Еу (рис. 87).

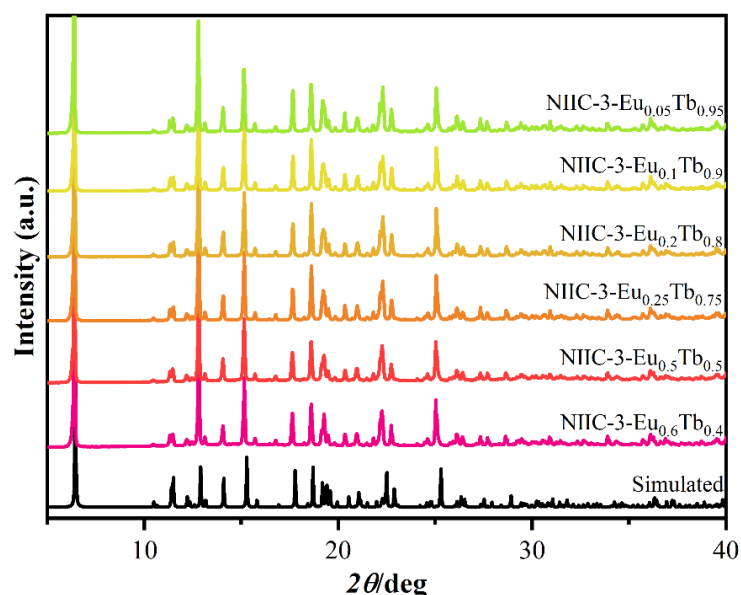


Рис. 87. Расчетные и экспериментальные дифрактограммы серии биметаллических МОКП NiIC-3-Eu_xTb_{1-x}.

Молярные соотношения Eu и Tb, определенные методом атомно-эмиссионной спектроскопии, были очень близки к соотношениям солей лантанидов, использованных при синтезе (табл. 7).

Таблица 7. Результаты ICP-AES анализа биметаллических МОКП NiIC-3-Eu_xTb_{1-x}.

Соединения	Содержание Eu, мол. %	Содержание Tb, мол. %
NiIC-3-Eu _{0.6} Tb _{0.4}	60.6	39.4
NiIC-3-Eu _{0.5} Tb _{0.5}	49.8	50.2
NiIC-3-Eu _{0.25} Tb _{0.75}	25.6	74.4
NiIC-3-Eu _{0.2} Tb _{0.8}	20.4	79.6
NiIC-3-Eu _{0.1} Tb _{0.9}	10.6	89.4
NiIC-3-Eu _{0.05} Tb _{0.95}	5.3	94.7

Как показано на рис. 88а, с увеличением содержания Tb³⁺ в NiIC-3-Eu_xTb_{1-x} цвет эмиссии постепенно меняется с красного на зеленый (рис. 89), а характерные пики Eu³⁺ в спектрах люминесценции постепенно заменяются пиками Tb³⁺ (рис. 88б).

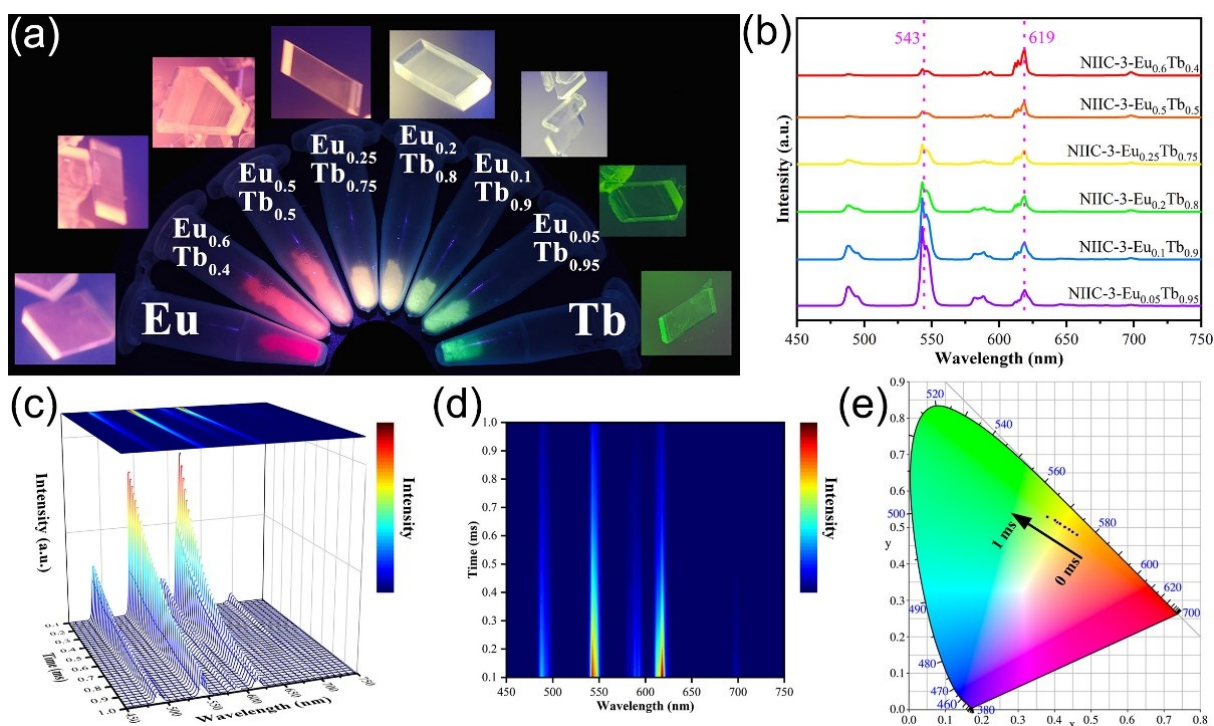


Рис. 88. (а) Фотографии серии монокристаллов и порошков моно- и биметаллических координационных полимеров $\text{NiIC-3-Eu}_x\text{Tb}_{1-x}$ под УФ лампой с длиной волны 365 нм. (б) Твердотельные эмиссионные спектры биметаллических координационных полимеров $\text{NiIC-3-Eu}_x\text{Tb}_{1-x}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 300$ нм). (в) Разрешенные во времени спектры твердотельной эмиссии $\text{NiIC-3-Eu}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}$. (г) Карта изменения интенсивности время-разрешенного эмиссионного спектра для $\text{NiIC-3-Eu}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}$. (е) Координаты цветности CIE-1931, показывающая изменение цвета излучения $\text{NiIC-3-Eu}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}$ с течением времени.

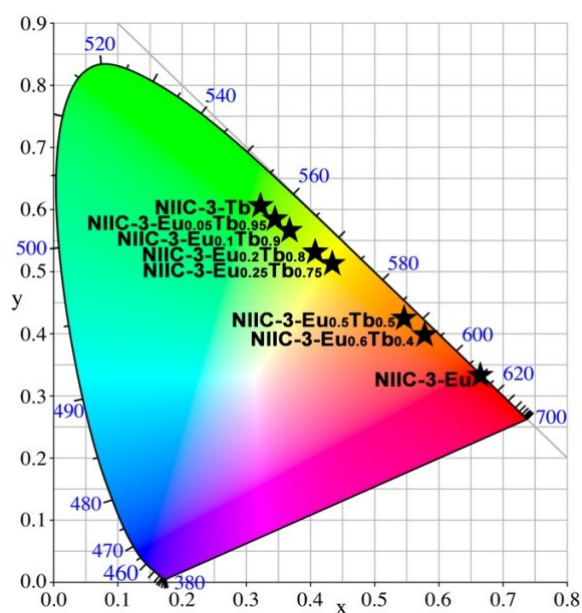


Рис. 89. Соответствующие координаты цветности CIE-1931 серии биметаллических $\text{NiIC-3-Eu}_x\text{Tb}_{1-x}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 300$ нм).

Фотофизические свойства биметаллических координационных полимеров $\text{NiIC-3-Eu}_x\text{Tb}_{1-x}$ приведены в табл. 8.

Таблица 8. Координаты цветности CIE, время жизни люминесценции, эффективность переноса энергии и квантовый выход для биметаллических МОКП $\text{NiIC-3-Eu}_x\text{Tb}_{1-x}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 300$ нм).

	τ (мкс)				
	координаты				
	цветности CIE	${}^5\text{D}_4$ в Tb^{3+}	${}^5\text{D}_0$ в Eu^{3+}	$\eta_{\text{Tb} \rightarrow \text{Eu}}$ (%) ¹	Φ (%)
NiIC-3-Eu	(0.66, 0.33)	–	273	–	2.5
NiIC-3-Eu _{0.6} Tb _{0.4}	(0.58, 0.40)	421	284	37.6	2.5
NiIC-3-Eu _{0.5} Tb _{0.5}	(0.54, 0.43)	498	283	26.2	2.5
NiIC-3-Eu _{0.25} Tb _{0.75}	(0.43, 0.52)	562	380	16.6	5.3
NiIC-3-Eu _{0.2} Tb _{0.8}	(0.41, 0.54)	617	419	8.5	5.6
NiIC-3-Eu _{0.1} Tb _{0.9}	(0.37, 0.57)	629	453	6.8	11
NiIC-3-Eu _{0.05} Tb _{0.95}	(0.35, 0.58)	648	551	4.0	16
NiIC-3-Tb	(0.32, 0.60)	792	–	–	93

¹Эффективность переноса энергии от Tb^{3+} к Eu^{3+} рассчитывается как $\eta_{\text{Tb} \rightarrow \text{Eu}} = 1 - \tau/\tau_0$ [210].

Почти двукратное увеличение времени жизни люминесценции Eu^{3+} по сравнению с монометаллическим NiIC-3-Eu может быть достигнуто при увеличении содержания Tb^{3+} в биметаллических соединениях, что может быть результатом переноса энергии между Tb^{3+} (${}^5\text{D}_4$) и Eu^{3+} (${}^5\text{D}_0$) (рис. 90) или разбавления, приводящего к увеличению расстояния между катионами Eu^{3+} в кристаллической структуре [212, 213].

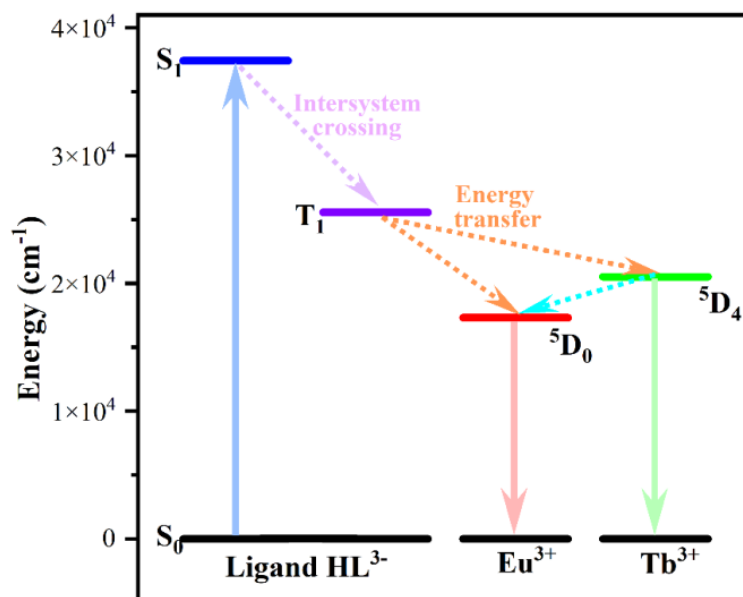


Рис. 90. Схематическая диаграмма процессов переноса энергии в NHC-3-Eu_xTb_{1-x}.

Для дальнейшего изучения изменения цвета эмиссии смешаннометаллических координационных полимеров NHC-3-Eu_xTb_{1-x} были зарегистрированы спектры люминесценции NHC-3-Eu_{0.5}Tb_{0.5} (рис. 88с, d), разрешенные по времени. Вначале обнаруживается эмиссия как Tb³⁺, так и Eu³⁺, причем интенсивность характерного пика Eu³⁺ (618 нм) выше, чем Tb³⁺ (543 нм), поэтому наблюдается красная люминесценция (рис. 88е). С увеличением времени интенсивность эмиссии Tb³⁺ снижается медленнее, чем Eu³⁺, и цвет постепенно меняется с красного на желтый, а затем на зеленый (рис. 88е). Таким образом, биметаллические МОКП NHC-3-Eu_xTb_{1-x} могут применяться для генерации излучения с цветом, изменяющимся в микросекундном диапазоне времени.

3.3.6. Люминесцентное детектирование железа(III), офлоксацина и госсипола в воде

Учитывая высокую стабильность в воде и высокий квантовый выход NHC-3-Tb, его исследовали в качестве люминесцентного сенсора для трех типов вредных веществ в воде - катионов металлов, антибиотиков и госсипола. Стабильность эмиссии суспензии NHC-3-Tb в воде была подтверждена измерением спектров эмиссии после выдерживания ее в течение различных промежутков времени при комнатной температуре и облучении при длине волны 300 нм. Интенсивность эмиссии не изменялась в течение как минимум 30 минут, что достаточно для проведения аналитического определения (рис. 91а), и лишь незначительные изменения наблюдались через 7 суток при комнатной температуре (рис. 91б).

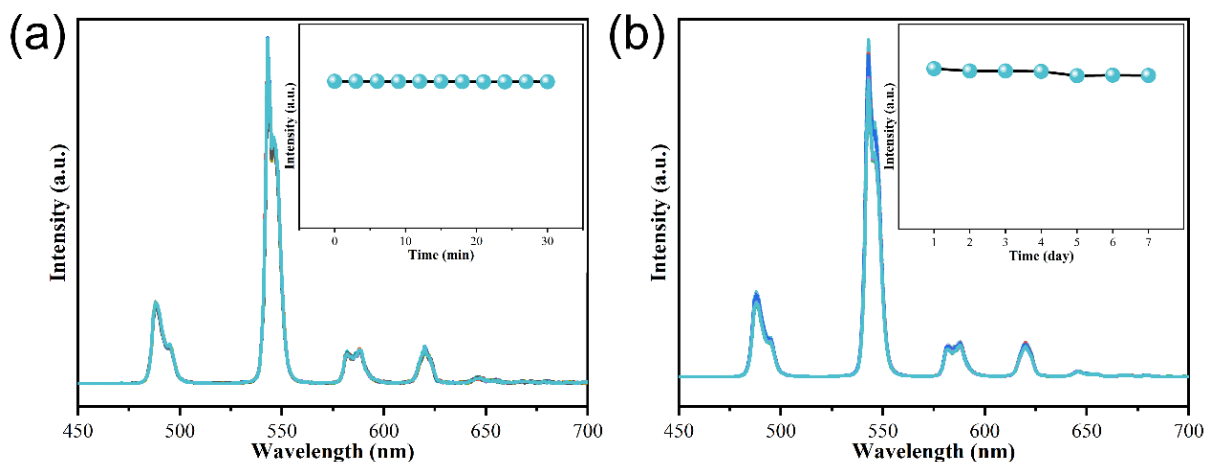


Рис. 91. Спектры эмиссии ($\lambda_{\text{ex}} = 300$ нм) суспензии НИС-3-Тб (0.4 мг/мл) в воде, записанные с интервалом 3 минут в течение 30 минут (а) и с интервалом 1 день в течение 7 дней (б).

Изменение рН суспензии в диапазоне от 4 до 10 также не приводило к существенным изменениям эмиссии (рис. 92).

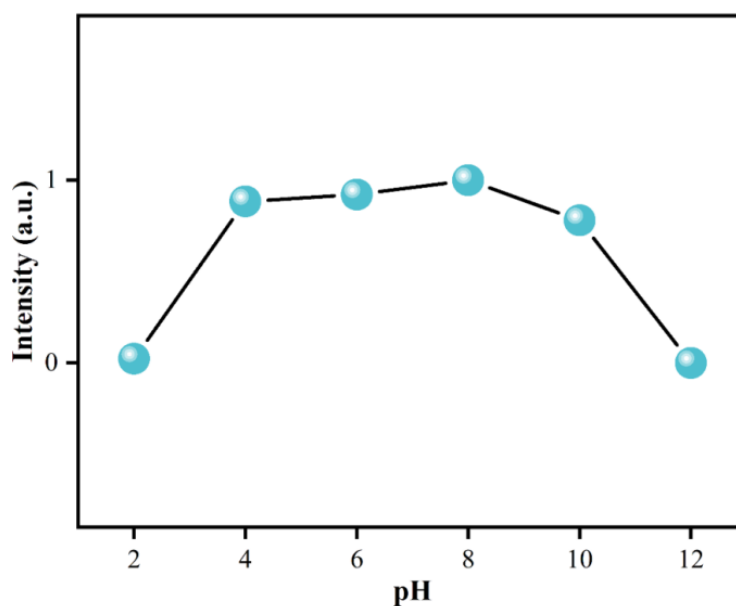


Рис. 92. Интенсивность эмиссии (при 543 нм, $\lambda_{\text{ex}} = 300$ нм) суспензии НИС-3-Тб (0.4 мг/мл) в воде при различных значениях рН.

Помимо воды, в качестве дисперсионной среды для суспензий были испытаны органические растворители (ацетонитрил, этанол, диметилформамид), и наблюдался тот же профиль эмиссии с незначительным изменением интенсивности (рис. 93).

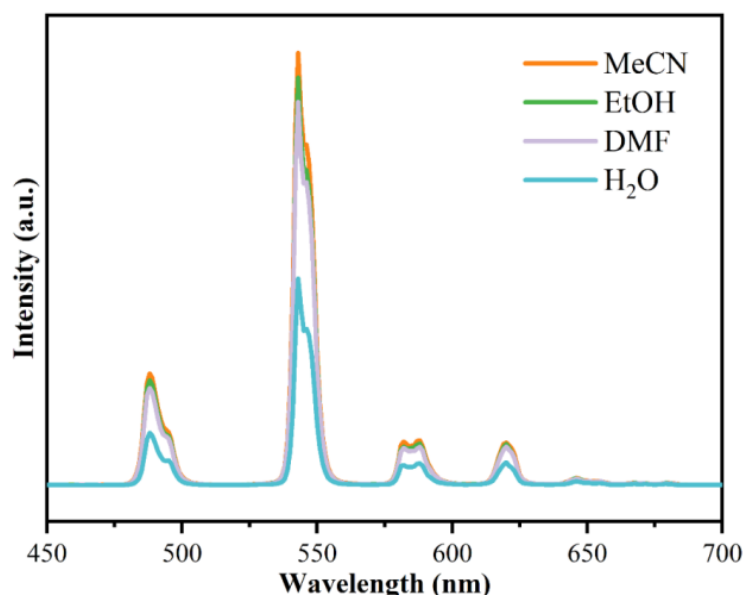


Рис. 93. Спектры эмиссии ($\lambda_{ex} = 300$ nm) суспензии NiIC-3-Tb (0.4 мг/мл) в различных растворителях.

Интенсивность люминесценции водной суспензии NiIC-3-Tb значительно снижалась в присутствии ионов Fe^{3+} и практически не изменялась в присутствии катионов других металлов (рис. 94а).

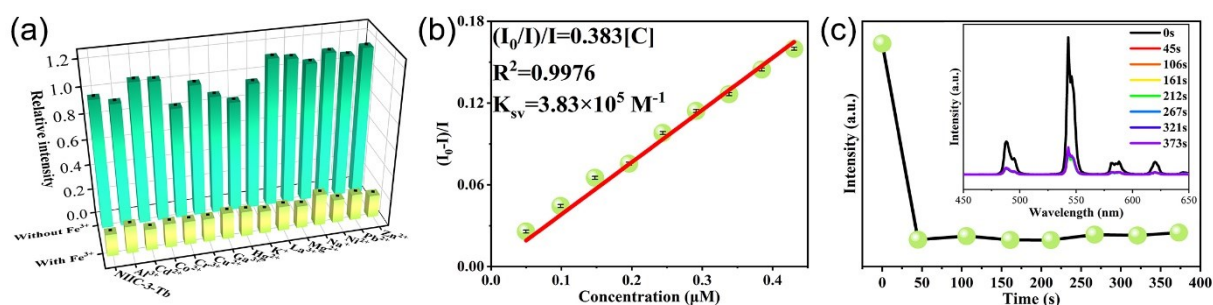


Рис. 94. (а) Относительная интенсивность люминесценции NiIC-3-Tb при 543 nm в присутствии различных катионов металлов с добавлением и без добавления Fe^{3+} ; (б) график Штерна-Фольмера для определения Fe^{3+} ; (с) зависимость интенсивности люминесценции от времени и спектры люминесценции суспензии NiIC-3-Tb, снятые через различное время после добавления Fe^{3+} (вставка).

Чувствительность NiIC-3-Eu и NiIC-3-Tb к Fe^{3+} оценивали в экспериментах по флуориметрическому титрованию (рис. 95а). Для двух соединений тушение люминесценции происходило в соответствии с уравнением Штерна-Фольмера $I_0/I = 1 + K_{SV}[C]$. Линейные графики Штерна-Фольмера были получены в диапазоне очень низких концентраций: 0.05-0.5 мкмоль/л для NiIC-3-Tb (рис. 94b) и 0.5-5 мкмоль/л для NiIC-3-Eu (рис. 95b), из которых были рассчитаны константы тушения K_{SV} , равные $3.83 \cdot 10^5 M^{-1}$ и $2.84 \cdot 10^4 M^{-1}$, соответственно.

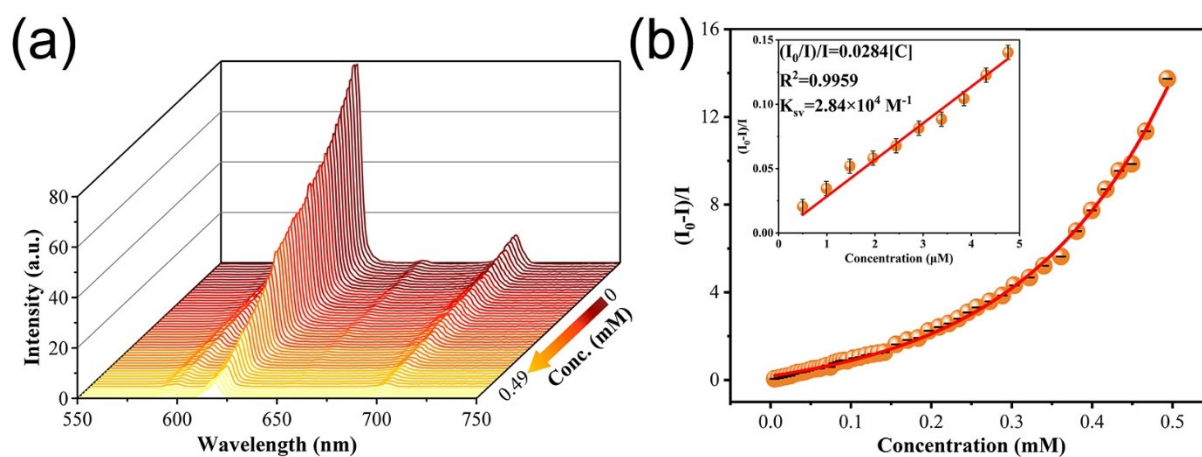


Рис. 95. (а) Спектры люминесценции НИС-3-Еu в воде с различными концентрациями Fe^{3+} ; (б) график Штерна-Фольмера для НИС-3-Еu в присутствии ионов Fe^{3+} и линейный диапазон зависимости $(I_0-I)/I$ от концентрации Fe^{3+} (вставка).

Рассчитанные пределы обнаружения (LOD) коррелируют с более высокой интенсивностью эмиссии и квантовым выходом, то есть LOD для НИС-3-Тb (8.6 нмоль/л) был значительно ниже, чем для НИС-3-Еu (0.58 мкмоль/л). Наномолярный уровень обнаружения Fe^{3+} , достигнутый НИС-3-Тb, является самым низким среди описанных МОКП сенсоров в воде (табл. 9). Другим очень важным показателем является время отклика, которое для НИС-3-Тb достаточно мало, а тушение наблюдалось сразу после добавления Fe^{3+} (рис. 94с).

Таблица 9. Сравнение констант тушения (K_{SV}) и пределов обнаружения (LOD) Fe^{3+} для различных МОКП.

Материал	K_{SV} (M^{-1})	LOD, нмоль/л	Растворитель	Время отклика	Лит.
ZSTU-1	$2.69 \cdot 10^6$	63.8	вода	—	[214]
Eu-MOF	$2.45 \cdot 10^4$	27	вода	—	[156]
LCU-109	$5.71 \cdot 10^4$	77.1	вода	—	[215]
Eu-MOF@PAN	$0.1 \cdot 10^6$	63	вода	—	[216]
[[Tb(μ_6 -H ₂ cpboda)(μ_2 -OH ₂) ₂] \cdot H ₂ O] _n	$6.50 \cdot 10^4$	840	вода	—	[217]
CTGU-1	2400	100	вода	—	[218]
[Eu ₂ (btpdc) ₃ \cdot DMF \cdot 2H ₂ O] \cdot 2DMF \cdot 4H ₂ O] _n	$2.32 \cdot 10^4$	260	вода	—	[219]
EuUCH	$3.97 \cdot 10^4$	120	вода	—	[220]
НИС-3-Еu	$2.84 \cdot 10^4$	580	вода	менее	эта
НИС-3-Тb	$3.83 \cdot 10^5$	8.62	вода	45 с	работа

Для расширения областей практического применения НИС-3-Тb в люминесцентном детектировании мы исследовали его чувствительность и к различным антибиотикам. Как показано на рис. 96а, различная степень тушения люминесценции

наблюдалась для антибиотиков SDI, NTZ, NFN, CIP, NOR, MTZ и OFX.

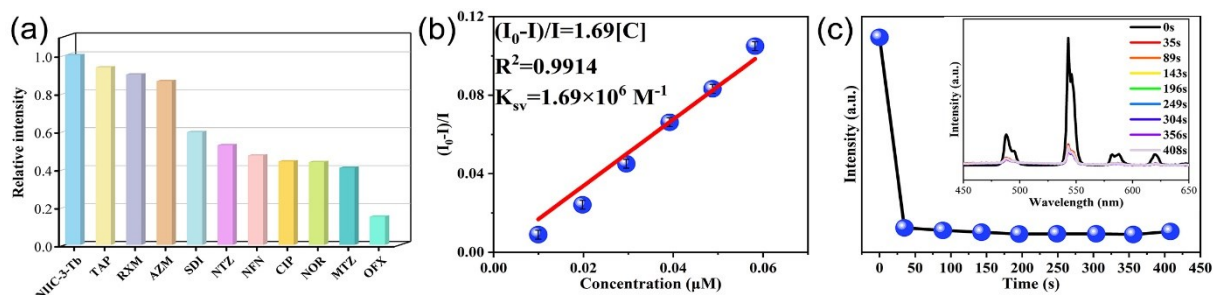


Рис. 96. (а) Относительная интенсивность люминесценции NiIC-3-Tb при 543 нм в растворах антибиотиков; (б) график Штерна-Фольмера NiIC-3-Tb для определения OFX; (с) зависимость интенсивности люминесценции от времени и спектры люминесценции суспензии NiIC-3-Tb, снятые через различное время после добавления OFX (вставка).

Наиболее значительный эффект тушения наблюдался для OFX, и для этого анализа было проведено количественное исследование (рис. 97а, б).

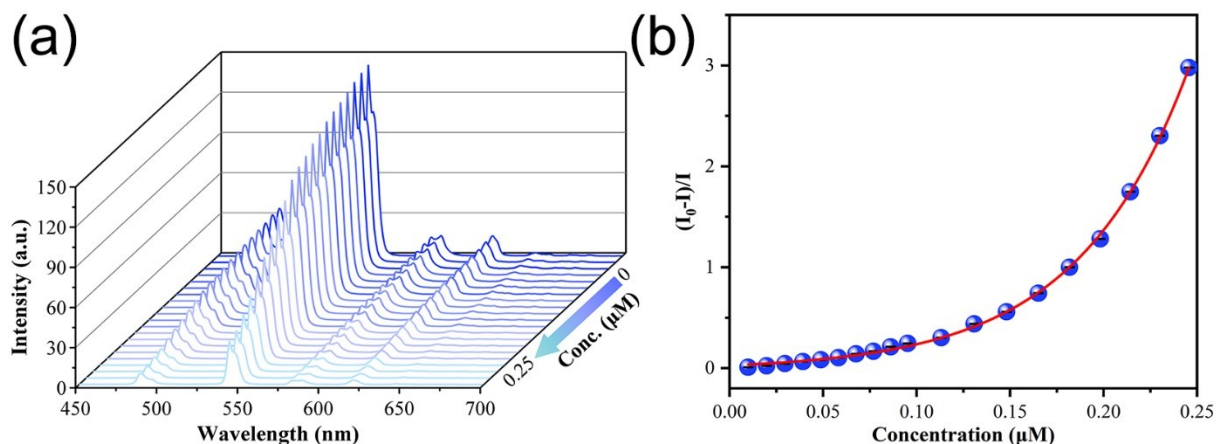


Рис. 97. (а) Спектры люминесценции NiIC-3-Tb в воде с различными концентрациями OFX; (б) график Штерна-Фольмера для NiIC-3-Tb в присутствии OFX.

В диапазоне концентраций 10-60 нмоль/л наблюдался линейный отклик тушения (рис. 96б) с $K_{SV} = 1.69 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$ и $\text{LOD} = 3.9 \text{ нмоль/л}$, что близко к лучшим сенсорам на основе МОКП для OFX (табл. 10). Кроме того, время отклика NiIC-3-Tb на OFX составляло менее 35 с (рис. 96с).

Таблица 10. Сравнение констант тушения (K_{sv}) и предела обнаружения (LOD) различных МОКП для определения OFX.

МОКП	$K_{SV} (\text{M}^{-1})$	LOD, нмоль/л	Растворитель	Время отклика	Лит.
FCS-3	$1.36 \cdot 10^5$	530	вода	—	[221]
Eu-MOF	$2.28 \cdot 10^4$	2.2	вода	менее 30 с	[222]
NiIC-3-Tb	$1.69 \cdot 10^6$	3.9	вода	менее 35 с	Эта работа

Для изучения возможности применения НИС-3-Тб для определения OFX в крови и моче были проведены эксперименты по тушению люминесценции НИС-3-Тб в присутствии типичных компонентов плазмы крови и мочи (рис. 98). Интенсивность люминесценции суспензий НИС-3-Тб незначительно изменялась после добавления этих компонентов, а степень тушения люминесценции в присутствии OFX была одинаковой в пределах $\pm 5\%$ для каждого из модельных компонентов, что указывает на возможность обнаружения и количественного определения OFX в образцах плазмы крови и мочи.

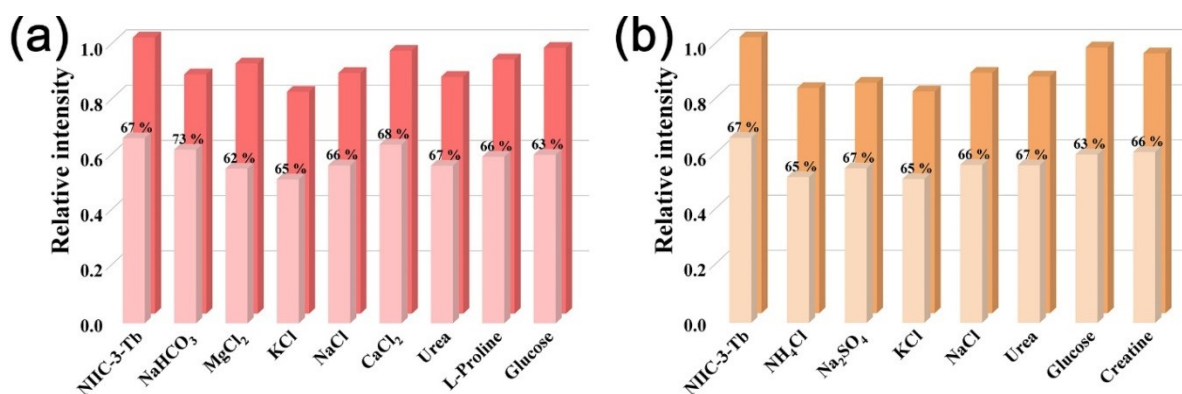


Рис. 98. Интенсивность люминесценции суспензий НИС-3-Тб при 543 нм до и после добавления OFX ($C = 10^{-5}$ моль/л) к типичным компонентам ($C = 10^{-3}$ моль/л) плазмы крови (а) и мочи (б).

В предыдущем разделе было показано, что НИС-2-Тб пригоден для детектирования госсипола с очень низким пределом обнаружения в воде ($LOD = 0.76$ нмоль/л), однако реакция сенсора была медленной и требовала не менее 20 мин для каждого измерения. Учитывая быстрый отклик НИС-3-Тб на Fe^{3+} и OFX, была проведена оценка его чувствительности к госсиполу. Эксперименты по определению чувствительности проводились по схеме, описанной выше для OFX (рис. 99а), и в диапазоне концентраций госсипола 10-80 нмоль/л наблюдался линейный отклик тушения люминесценции (рис. 99б) со значением $K_{SV} = 9.09 \cdot 10^6 M^{-1}$ и $LOD = 2.3$ нмоль/л, что уступает только упомянутому выше НИС-2-Тб и превосходит другие сенсоры (табл. 11).

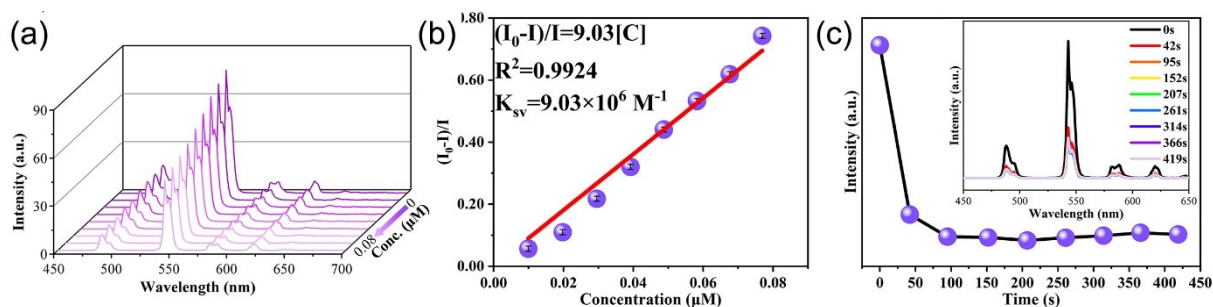


Рис. 99. (а) Спектры люминесценции НПС-3-Тб в воде при различных концентрациях госсипола; (б) график Штерна-Фольмера для определения госсипола. (с) зависимость интенсивности люминесценции от времени и спектры люминесценции суспензии НПС-3-Тб, снятые через различное время после добавления госсипола (вставка).

Таблица 11. Сравнение констант тушения (K_{sv}) и пределов обнаружения (LOD) госсипола для различных МОКП.

Материал	K_{sv} (M^{-1})	LOD, нмоль/л	Растворитель	Время отклика	Ссылка
Yb-NH ₂ -TPDC	$1.33 \cdot 10^5$	48000	ацетон	0.5-5 ч	[179]
(MOF)QBA-Yb	–	1250	ДМФА	менее 10 мин	[178]
Eu-TTPDC	–	4320	этанол	менее 1 мин	[113]
{[Cd(dcdps)(im ₂ btd)]·DMA} _n	$6.08 \cdot 10^4$	640	этанол	–	[180]
In-pdda-1	$1.0 \cdot 10^7$	48.9	этанол	10 с	[181]
In-pdda-2	$1.70 \cdot 10^7$	28.6	этанол	10 с	[181]
НПС-2-Тб	$2.54 \cdot 10^7$ $7.94 \cdot 10^6$	0.76 1.89	вода этанол	20 мин 10 мин	[146]
НПС-3-Тб	$9.09 \cdot 10^6$	2.27	вода	менее 95 с	Эта работа

Особый интерес представляет то, что НПС-3-Тб демонстрирует значительно более быстрый отклик - менее 95 с (рис. 99с) и по этому параметру превосходит другие, даже более чувствительные сенсоры на основе МОКП (табл. 11). Кроме того, было подтверждено отсутствие заметных мешающего влияния компонентов плазмы крови и мочи при определении госсипола (рис. 100).

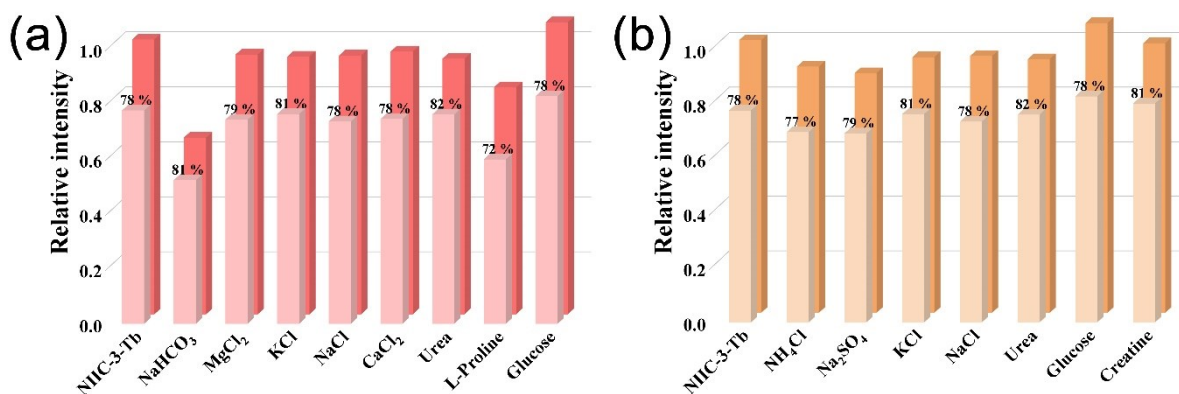


Рис. 100. Относительная интенсивность люминесценции суспензий НПС-3-Тб при 543 нм до и после добавления госсипола ($C = 10^{-5}$ моль/л) к типичным компонентам ($C = 10^{-3}$ моль/л) плазмы крови (а) и мочи (б).

Для того чтобы продемонстрировать отсутствие мешающего влияния других компонентов хлопкового масла эксперимент по флуориметрическому титрованию проводили в присутствии хлопкового масла в качестве фона. Поскольку масло нерастворимо в воде, для приготовления суспензии НПС-3-Тб использовали этанол. Было установлено, что графики Штерна-Фольмера для суспензии в чистом этаноле и в присутствии фона хлопкового масла идентичны и дают значение $LOD = 0.23$ мкмоль/л (рис. 101), это свидетельствует об отсутствии мешающего влияния со стороны многочисленных компонентов хлопкового масла, включая такие сложные органические соединения, как насыщенные и ненасыщенные триглицериды, токоферолы, токотриенолы, тритерпеновые спирты и фосфолипиды.

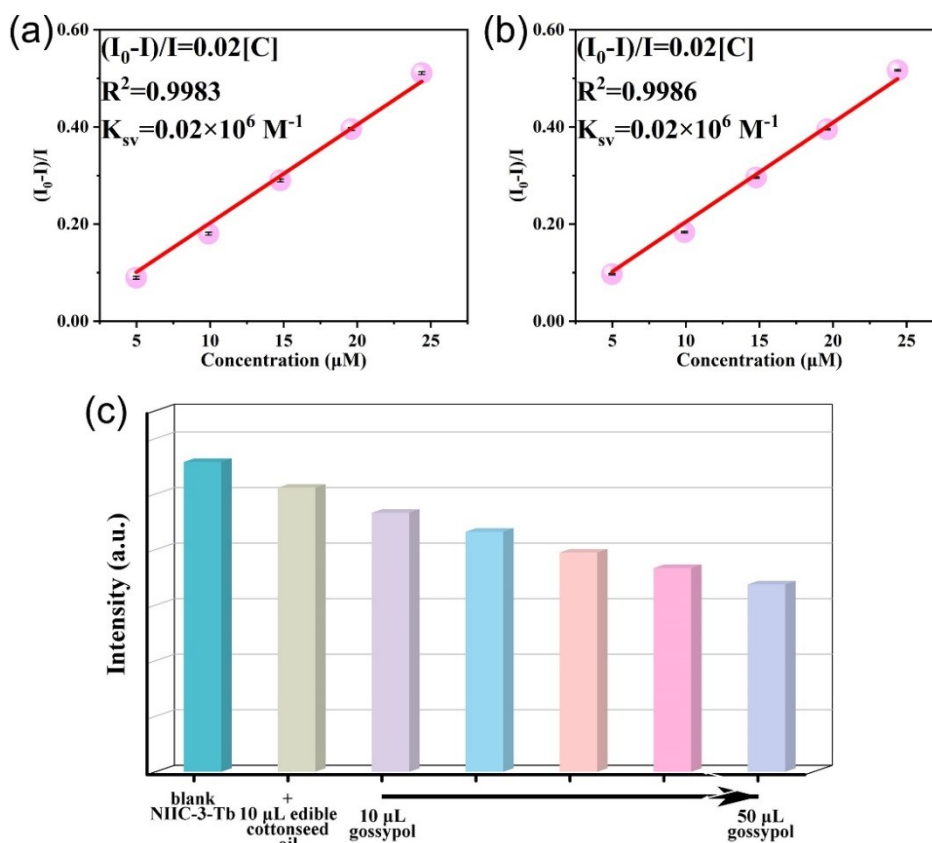


Рис. 101. Графики Штерна-Фольмера для НИС-3-Тб в присутствии госсипола в этаноле (а) и в этаноле с добавлением 10 мкл пищевого хлопкового масла (б); относительная интенсивность люминесценции (при 543 нм, $\lambda_{\text{ex}} = 300$ нм) суспензий НИС-3-Тб (0.4 мг/мл) до и после добавления хлопкового масла и аликвот (по 10 мкл) 10^{-3} моль/л раствора госсипола.

Следует отметить, что несмотря на то, что несколько аналитов (Fe^{3+} , OFX и госсипол) вызывают сильный отклик тушения, проблема селективности детектирования не возникает, поскольку объекты, в которых проводится детектирование, различны: природные и сточные воды для железа(III), плазма крови или моча для OFX и образцы пищевых продуктов для госсипола.

3.3.7. Механизм тушения люминесценции НИС-3-Тб в присутствии Fe^{3+} , OFX и госсипола

Для выяснения причин тушения люминесценции НИС-3-Тб под влиянием Fe^{3+} , OFX и госсипола было проведено экспериментальное и расчетное исследование механизма тушения.

Результаты РФА показывают, что НИС-3-Тб после обработки растворами Fe^{3+} , OFX или госсипола сохраняет свою структуру (рис. 102), следовательно, разрушение структуры соединения не является причиной тушения люминесценции.

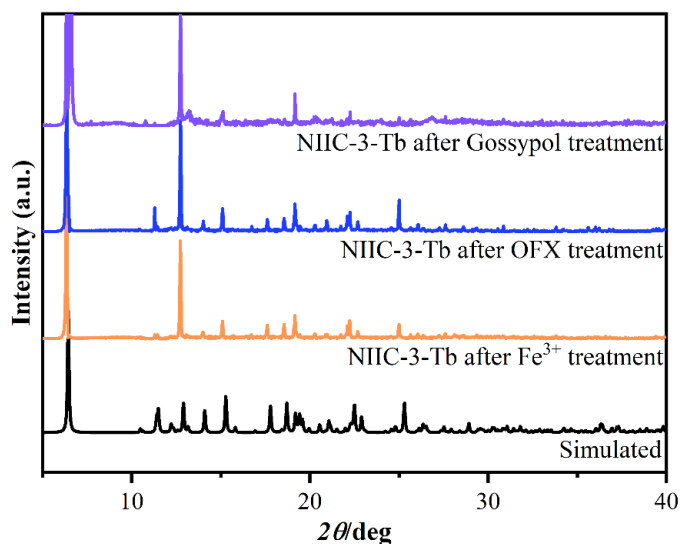


Рис. 102. Расчетная и экспериментальные дифрактограммы NiIC-3-Tb, выдержанного в водных растворах Fe³⁺ ($C = 10^{-5}$ моль/л), OFX ($C = 10^{-6}$ моль/л) и госсипола ($C = 10^{-6}$ моль/л) в течение 3 часов.

Кроме того, соотношение интенсивностей трех основных полос эмиссии иона лантанида в экспериментах по флуориметрическому титрованию Fe³⁺, OFX и госсипола не зависит от концентрации (рис. 103), что свидетельствует об отсутствии изменений в координационной сфере Eu³⁺ или Tb³⁺.

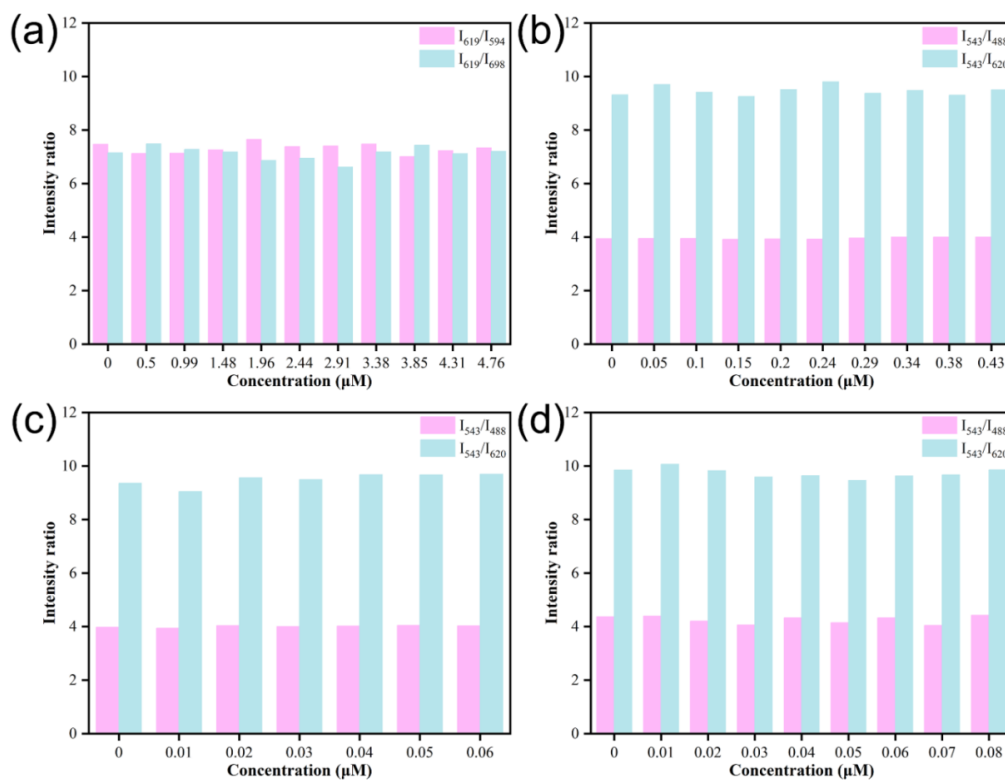


Рис. 103. Гистограммы отношения интенсивностей полос в спектрах люминесценции NiIC-3-Ln в зависимости от концентрации: (a) Fe³⁺ для NiIC-3-Eu; (b) Fe³⁺ для NiIC-3-Tb; (c) OFX для NiIC-3-Tb; (d) госсипола для NiIC-3-Tb.

Время жизни люминесценции НИС-3-Тб до и после добавления аналитов составляло 0.41 мс и 0.48 мс для Fe^{3+} ; 0.49 мс и 0.37 мс для OFX; 0.50 мс и 0.54 мс для госсипола (рис. 104), что свидетельствует о статическом механизме тушения для Fe^{3+} и госсипола и динамическом - для OFX.

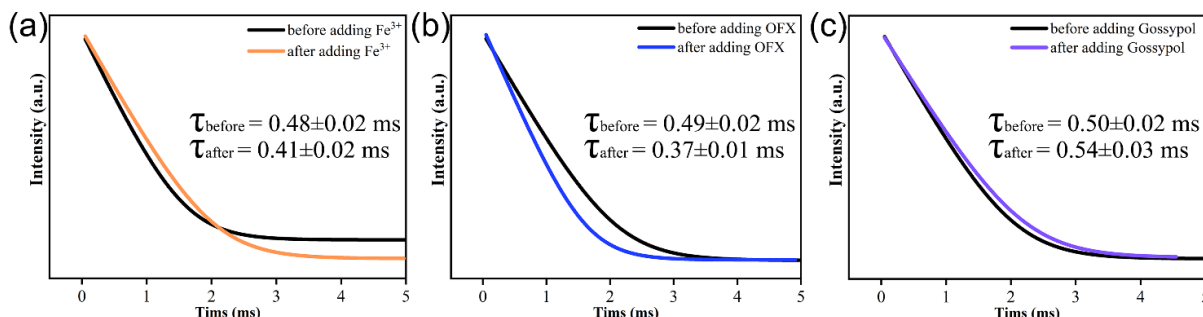


Рис. 104. Кривые затухания люминесценции НИС-3-Тб до и после добавления Fe^{3+} , OFX, госсипола при комнатной температуре.

Для установления возможного механизма тушения люминесценции, УФ спектры поглощения аналитов сравнивали со спектрами эмиссии и возбуждения НИС-3-Тб. УФ спектры поглощения аналитов (Fe^{3+} , OFX и госсипол) не перекрываются со спектром эмиссии НИС-3-Тб (рис. 105), поэтому тушение люминесценции не обусловлено механизмом FRET.

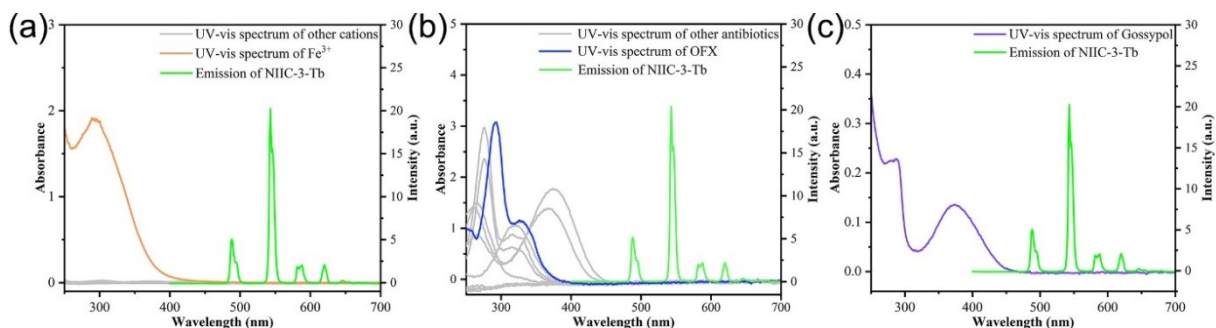


Рис. 105. (а) УФ спектры поглощения водных растворов Fe^{3+} , других катионов и спектр эмиссии НИС-3-Тб ($C_{\text{катионы}} = 10^{-4}$ моль/л); (б) УФ спектры поглощения водных растворов OFX, других антибиотиков и спектр эмиссии НИС-3-Тб ($C_{\text{антибиотики}} = 10^{-5}$ моль/л); (с) УФ спектры поглощения водных растворов госсипола и спектр эмиссии НИС-3-Тб ($C_{\text{госсипол}} = 10^{-5}$ моль/л).

Напротив, полосы в УФ спектрах поглощения Fe^{3+} , OFX и госсипола ($C=1 \cdot 10^{-4}$ моль/л) в значительной степени перекрываются со спектром возбуждения НИС-3-Тб (рис. 106), поэтому при относительно высоких концентрациях происходит тушение по механизму конкурентного поглощения.

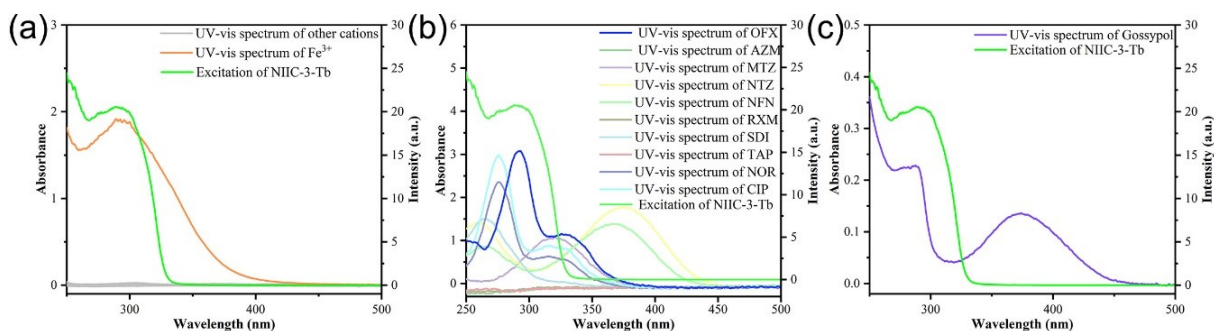


Рис. 106. (a) УФ спектры поглощения водных растворов Fe^{3+} , других катионов ($C_{\text{катионы}}=10^{-4}$ моль/л) и спектр возбуждения НИИС-3-Тб; (b) УФ спектры поглощения водных растворов OFX, других антибиотиков ($C_{\text{антибиотики}}=10^{-5}$ моль/л) и спектр возбуждения для НИИС-3-Тб; (c) УФ спектры поглощения водных растворов госсипола ($C_{\text{госсипол}}=10^{-5}$ моль/л) и спектр возбуждения НИИС-3-Тб.

Среди протестированных антибиотиков для OFX наблюдается наиболее эффективное перекрытие его полосы поглощения с полосой возбуждения НИИС-3-Тб (рис. 106b), что согласуется с наблюдаемой селективностью обнаружения OFX (рис. 96a). Для оценки роли конкурентного поглощения при концентрациях ниже $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л были сопоставлены зависимости поглощения в УФ области (выраженные как $1/T$) и тушения люминесценции (I_0/I) от концентрации аналитов (рис. 107). В случае, если за тушение отвечает только механизм конкурентного поглощения, то $1/T$ должно быть больше или равно I_0/I . Для всех трех аналитов (Fe^{3+} , OFX и госсипол) в диапазонах концентраций, использованных при флуориметрическом титровании, поглощение растворов было незначительным (рис. 107), поэтому при низких концентрациях (менее 10^{-6} моль/л) конкурентное поглощение не может являться причиной тушения люминесценции и следует рассматривать другие механизмы.

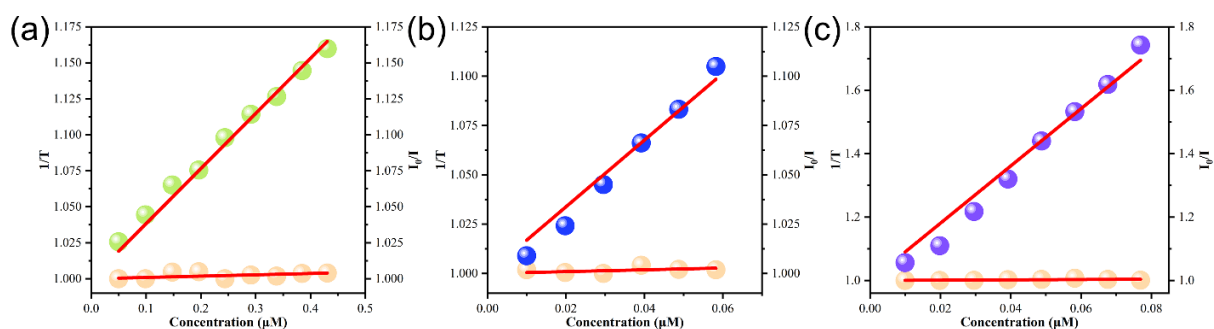


Рис. 107. Сравнение графиков Штерна-Фольмера для экспериментов по флуориметрическому титрованию Fe^{3+} (a), OFX (b) и госсипола (c) с кривыми поглощения в УФ области при различных концентрациях.

Возможность переноса заряда оценивалась путем сравнения уровней энергии граничных орбиталей НИИС-3-Тб и аналитов, рассчитанных с помощью теории

функционала плотности (DFT). Уровень НСМО НИС-3-Тб выше уровней ВЗМО аналитов и, наоборот, уровень ВЗМО НИС-3-Тб ниже уровней НСМО аналитов (табл. 12, рис. 108), поэтому перенос заряда (СТ) в основном состоянии маловероятен.

Таблица 12. Энергии ВЗМО и НСМО для H_4L^3 , антибиотиков и госсипола в воде.

Аналиты	$E_{ВЗМО}$ (эВ)	$E_{НСМО}$ (эВ)	$E_{НСМО}-E_{ВЗМО}$ (эВ)
НИС-3-Тб	-6.297	-1.978	4.319
AZM	-5.739	-0.227	5.512
MTZ	-7.324	-2.838	4.486
NTZ	-6.842	-3.216	3.626
NFN	-7.005	-3.427	3.578
OFX	-5.983	-1.686	4.297
RXM	-6.310	-0.298	6.012
SDI	-6.320	-1.562	4.758
TAP	-7.691	-1.838	5.853
NOR	-5.941	-1.608	4.333
CIP	-5.987	-1.738	4.250
госсипол	-6.132	-2.443	3.689

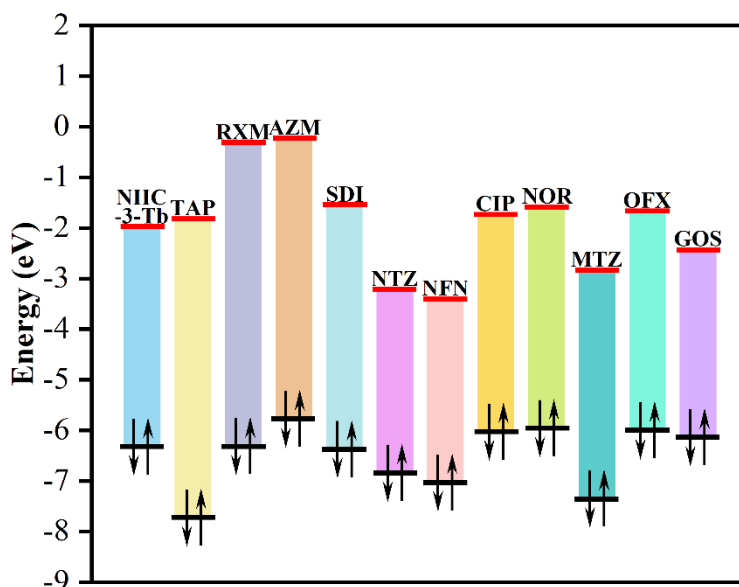


Рис. 108. Энергии ВЗМО и НСМО для НИС-3-Тб, антибиотиков и госсипола в воде.

Энергия ВЗМО OFX выше энергии ВЗМО НИС-3-Тб (рис. 109), поэтому при возбуждении НИС-3-Тб возможен фотоиндуцированный перенос электрона (а-РЕТ). В случае госсипола энергия НСМО выше, а энергия ВЗМО ниже соответствующих энергий граничных орбиталей госсипола (рис. 109), поэтому возможны процессы как а-РЕТ, так и d-РЕТ, что приводит к двухканальному тушению люминесценции [223].

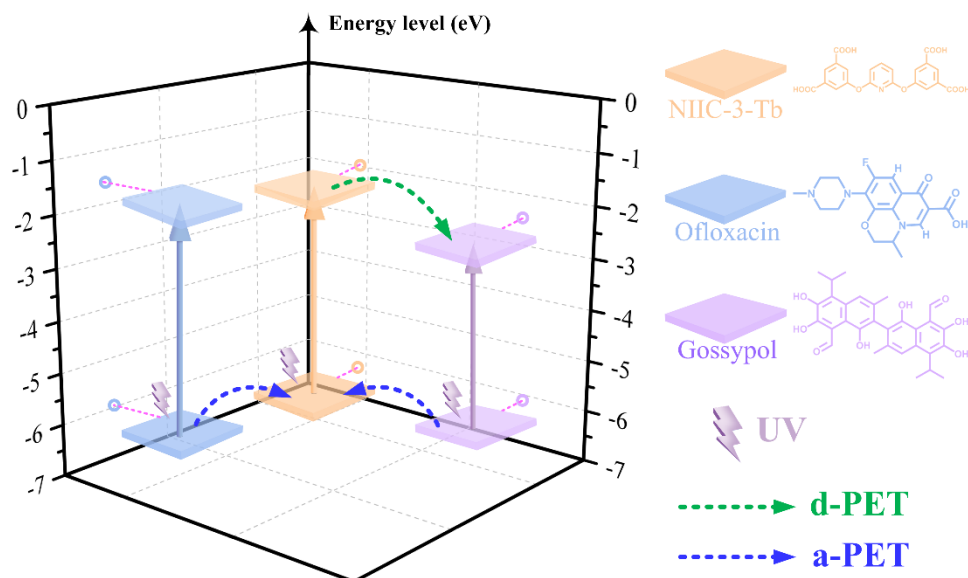


Рис. 109. Схема процессов переноса энергии, приводящих к тушению люминесценции NiIC-3-Tb под действием OFX и госсипола.

В случае ионов Fe^{3+} тушение люминесценции может быть обусловлено взаимодействием этих катионов с некоординированными карбоксильными группами на поверхности частиц NiIC-3-Tb, такое взаимодействие ранее рассматривалось в литературе как механизм тушения других лантанид-карбоксилатных МОКП [99]. Связывание железа(III) NiIC-3-Tb было подтверждено ICP-AES анализом образца МОКП, полученного после эксперимента по дектированию с использованием 10^{-4} моль/л раствора Fe^{3+} . Перед анализом осадок NiIC-3-Tb был тщательно промыт водой и 0.001 моль/л раствором HCl для удаления всего несвязанного Fe^{3+} . Содержание железа в этом образце соответствовало примерно 2 % карбоксильных групп, связанных с катионами Fe^{3+} .

3.3.8. Разработка способа антиконтрафактной маркировки с использованием NiIC-3-Ln

Поскольку NiIC-3-Eu и NiIC-3-Tb обладают уникальной двумерной слоистой структурой без специфических взаимодействий между слоями, была предпринята попытка эксфолиации металл-органических нанослоев путем механического измельчения с последующей обработкой ультразвуком в деионизированной воде и центрифугированием. В полученном супернатанте наблюдался отчетливый эффект светорассеяния Тиндаля (рис. 110а), что свидетельствует о наличии частиц размером менее 500 нм. Таким образом, было установлено, что NiIC-3-Eu и NiIC-3-Tb могут

легко диспергироваться в растворителях, сохраняя при этом характерную красную и зеленую люминесценцию. Полученные суспензии в смеси глицерина и этанола были стабильны в течение не менее 6 месяцев и использовались в качестве капиллярных чернил (рис. 110b), пригодных для письма и рисования. Надписи были невидимы при дневном свете (рис. 110c), но ярко светились под УФ лампой с длиной волны 254 нм (рис. 110d).

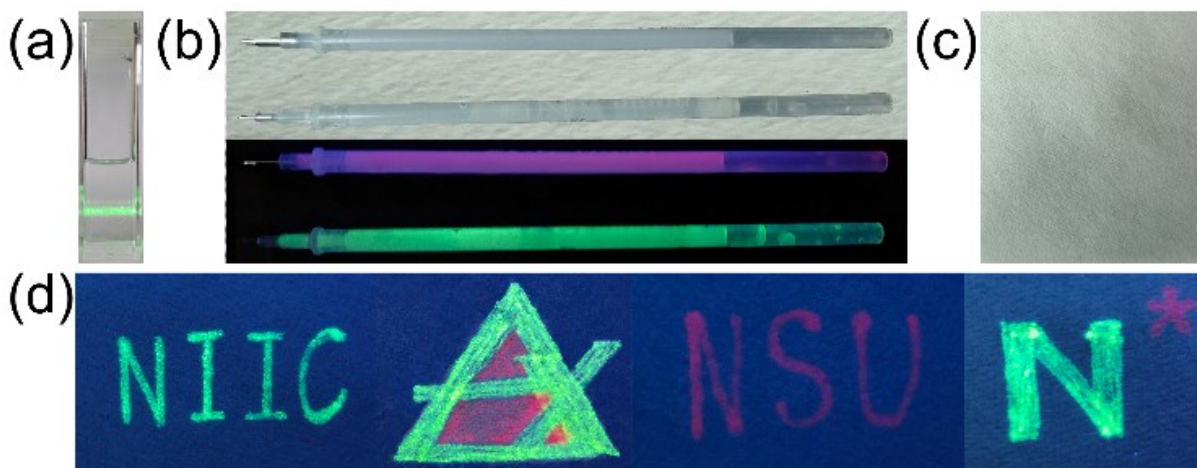


Рис. 110. (a) Эффект светорассеяния Тиндаля в суспензии NIIC-3-Eu; (b) шариковые стержни с люминесцентными чернилами на основе NIIC-3-Ln, при дневном свете (вверху) и под УФ лампой с длиной волны 254 нм (внизу); (c) бумага после письма при дневном свете; (d) бумага после письма под УФ лампой с длиной волны 254 нм.

Далее полученные люминесцентные чернила были использованы для защиты от подделок. На основе уникальных спектров люминесценции NIIC-3-Eu и NIIC-3-Tb был разработан новый антиконтрафактный QR-код с высоким уровнем защиты. Алгоритм кодирования QR-кода заключался в следующем. Во-первых, четыре основных пика в спектрах люминесценции NIIC-3-Ln преобразуются в гистограмму из четырех одинаковых по высоте столбиков, цвет которых в RGB-коде соответствует интенсивности спектрального пика (рис. 111a). Так, самый высокий пик в спектре NIIC-3-Eu (619 нм) дает полосу с цветовым кодом R-255/G-0/B-0, а для NIIC-3-Tb (пик на 543 нм) - R-0/G-255/B-0. Горизонтальные (ось x) и вертикальные (ось y) точки QR-кода определяются несколькими люминесцентными метками для защиты от подделок (рис. 111b), из которых по заданному алгоритму строится двумерный рисунок (рис. 111c). Пересечение X- и Y-гистограмм с N полосами формирует многоцветный QR-код из N^2 цветных блоков (рис. 111d), шестнадцатеричные цветовые коды каждого цветового блока этих QR-кодов (в качестве примера $N = 4$) приведены в табл. П11.

Процесс декодирования и идентификации может осуществляться с помощью мобильного устройства с камерой и ультрафиолетовой подсветкой (рис. 112).

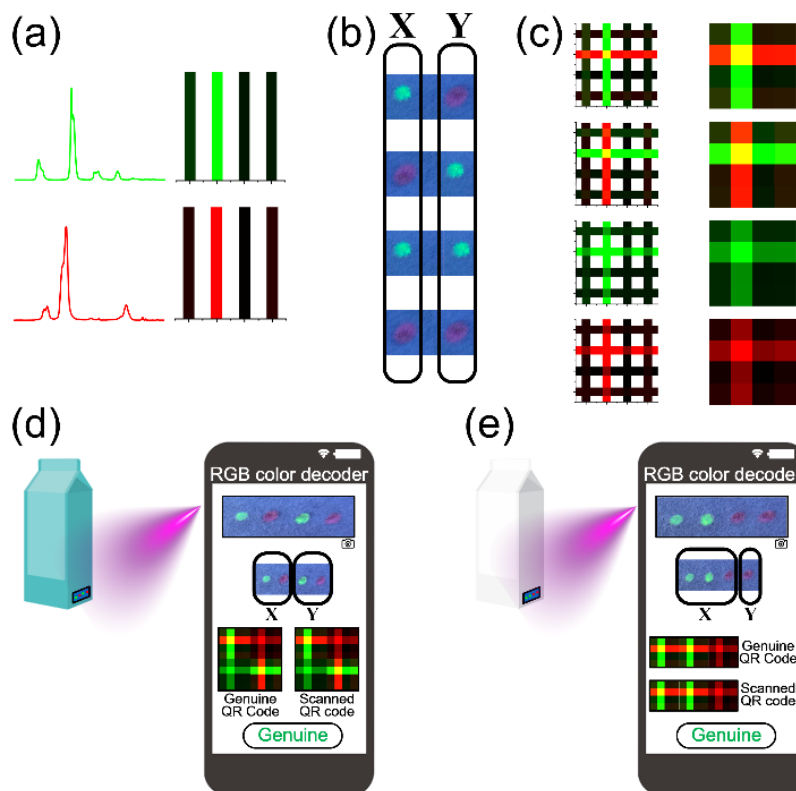


Рис. 111. (а) Спектры излучения NIIC-1-Eu и NIIC-1-Tb и соответствующие им гистограммы с цветовым кодированием; (b) схема определения осей XY; (c) построение двумерных QR-кодов путем пересечения цветовых гистограмм; (d, e) примеры люминесцентной маркировки товаров с использованием различных алгоритмов кодирования.

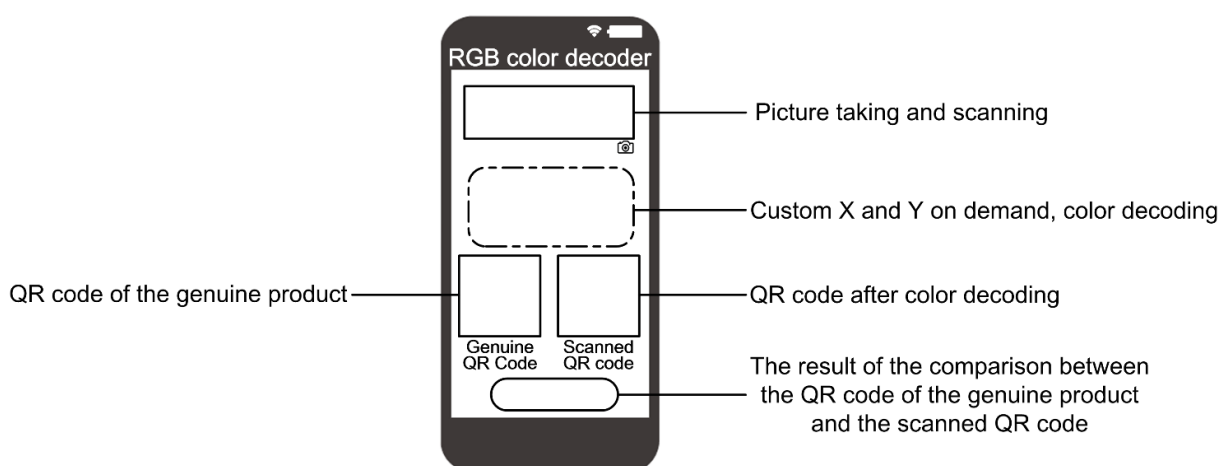


Рис. 112. Интерфейс дисплея для мобильного фотоустройства с ультрафиолетовой подсветкой.

Для защиты от подделок точки наносятся на товары предлагаемые люминесцентными антиконтрафактными чернилами. При облучении ультрафиолетовым светом проявляются красные и зеленые точки с уникальными спектрами. После съемки спектр распознается, затем автоматически генерируется комбинированный QR-код по алгоритму, выбранному в пользовательской программе, и этот QR-код сравнивается с оригинальным подлинным QR-кодом по цвету и порядку расположения цветов. Если коды совпадают, то результат показывает «Genuine» (подлинный), в противном случае – «Fake» (подделка) (рис. 111d, e).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в данной диссертационной работе были разработаны методики синтеза и установлено строение трех рядов МОКП на основе ионов Ln^{3+} и гибких поликарбоксилатных лигандов, производных дифенилового эфира. Синтезированные МОКП отличаются превосходной термической и гидролитической стабильностью и демонстрируют многофункциональные свойства, такие как люминесцентный отклик на ряд вредных веществ, необычную обратную селективность адсорбции диоксида углерода по сравнению с ацетиленом, протонную проводимость. Рациональный выбор лиганда, содержащего карбоксильные группы в количестве, превышающем заряд ионов лантанидов, и конформационно гибкие мостики, позволяет получать МОКП с яркой и настраиваемой люминесценцией, в то время как гибкость лиганда обеспечивает формирование узких каналов для селективной адсорбции газов, а присутствие свободных карбоксильных групп увеличивает протонную проводимость и способствует повышению чувствительности обнаружения ионов металлов. В целом, эта работа демонстрирует превосходные функциональные свойства Ln-MOF и указывает на перспективы дальнейшего изучения МОКП на основе гибких поликарбоксилатных лигандов с целью создания полифункциональных материалов на их основе.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Установлено, что гексакарбоновая кислота с тремя эфирными мостиками H_6L^1 с ионами европия(III) и тербия(III) образует различные координационные соединения – молекулярный комплекс с Tb^{3+} и цепочечный МОКП с Eu^{3+} , что связано, вероятно, с эффектом лантанидного сжатия.

2. Впервые получен ряд МОКП на основе тетракарбоновой кислоты с двумя эфирными мостиками H_4L^2 (НИС-2-Ln), и установлено, что независимо от положения иона лантанида в ряду 4f-элементов образуются каркасные МОКП с узкими каналами, приводящими к появлению селективности адсорбции диоксида углерода по сравнению с ацетиленом.

3. Соединение НИС-2-Tb является первым примером МОКП, демонстрирующим люминесцентный отклик на госсипол в воде с очень низким пределом обнаружения 0.76 нмоль/л. Кроме того, НИС-2-Tb обеспечивает обнаружение следов госсипола (менее 1 ppm) в хлопковом масле, что открывает возможности для его практического применения.

4. Показано, что в зависимости от природы иона лантанида тетракарбоновая кислота с двумя эфирными мостиками и пирилиновым фрагментом H_4L^3 образует МОКП различной структуры, так La^{3+} дает цепочечный МОКП, в то время как ионы Eu^{3+} и Tb^{3+} – слоистые МОКП (серия НИС-3-Ln).

5. Отсутствие специфических взаимодействий между слоями в НИС-3-Tb и НИС-3-Eu обеспечивает образование стабильных суспензий в воде с быстрым и селективным люминесцентным откликом на ионы Fe^{3+} , офлоксацин и госсипол с наномолярными пределами обнаружения.

6. На основе данных электронной спектроскопии и квантово-химических расчетов предложен механизм тушения люминесценции НИС-2-Ln и НИС-3-Ln в присутствии офлоксацина или госсипола, включающий фотоиндуцированный перенос электрона.

7. Продемонстрирована возможность практического применения синтезированных МОКП в качестве люминофоров с белым или модулируемым в широком диапазоне спектра излучением, а также люминесцентных красителей для защитной маркировки от подделок.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю д.х.н. Федину Владимиру Петровичу и д.х.н. Потапову Андрею Сергеевичу за помощь в постановке задач исследования, обсуждении полученных результатов и, прежде всего, за чуткое научное руководство и поощрение свободы творчества.

Автор благодарен сотрудникам ИНХ СО РАН за помощь в проведении экспериментов по характеристике и исследованию свойств полученных соединений: к.ф.-м.н. Рядуну А.А. за проведение люминесцентных измерений, к.х.н. Гусельниковой Т.Я. за проведение ICP-AES анализа на редкоземельные элементы, к.х.н. Коваленко К.А. за исследование адсорбции газов, д.х.н. Пономаревой В.Г. (ИХХТ СО РАН) за проведение измерения протонной проводимости.

Автор также благодарит коллектив Лаборатории металл-органических координационных полимеров ИНХ СО РАН и всех соавторов за помощь в повседневной работе и обсуждении результатов, прежде всего, Павлову Дмитрию Игоревичу и к.х.н. Матвеевской Владиславе Вадимовне за помощь в повседневной работе и обсуждении результатов, за поддержку на всех этапах выполнения работы и оптимизм.

Особую благодарность автор выражает маме Лю Синьчунь и папе Юй Сибиню за достойное воспитание и всестороннюю поддержку. Еще раз благодарность автор выражает Федину Владимиру Петровичу, Потапову Андрею Сергеевичу, Павлову Дмитрию Игоревичу и Матвеевской Владиславе Вадимовне за поддержку и помощь в моей жизни в России.

Наконец, написав это, автор вспоминает, что учится в России уже восемь лет, с 2016 года, и, несмотря на трудности, он благодарен за все эти годы, проведенные в России, и всем, кто ему помогал.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sahoo S., Mondal S., Sarma D. Luminescent Lanthanide Metal Organic Frameworks (LnMOFs): A Versatile Platform towards Organomolecule Sensing // *Coordination Chemistry Reviews*, 2022, Vol. 470, P. 214707.
2. Meng S., Li G., Wang P., He M., Sun X., Li Z. Rare earth-based MOFs for photo/electrocatalysis // *Materials Chemistry Frontiers*, 2023, Vol. 7, No. 5, P. 806-827.
3. Saraci F., Quezada-Novoa V., Donnarumma P.R., Howarth A.J. Rare-earth metal–organic frameworks: from structure to applications // *Chemical Society Reviews*, 2020, Vol. 49, Rare-earth metal–organic frameworks, No. 22, P. 7949-7977.
4. Zuliani A., Khair N., Carrillo-Carrion C. Recent progress of metal–organic frameworks as sensors in (bio)analytical fields: towards real-world applications // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2023, Vol. 415, No. 11, P. 2005-2023.
5. Sohrabi H., Ghasemzadeh S., Ghoreishi Z., Majidi M.R., Yoon Y., Dizge N., Khataee A. Metal-organic frameworks (MOF)-based sensors for detection of toxic gases: A review of current status and future prospects // *Materials Chemistry and Physics*, 2023, Vol. 299, P. 127512.
6. Deneff J.I., Butler K.S., Rohwer L.E.S., Pearce C.J., Valdez N.R., Rodriguez M.A., Luk T.S., Sava Gallis D.F. Encoding Multilayer Complexity in Anti-Counterfeiting Heterometallic MOF-Based Optical Tags // *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, Vol. 60, No. 3, P. 1203-1211.
7. Zhou H., Han J., Cuan J., Zhou Y. Responsive luminescent MOF materials for advanced anticounterfeiting // *Chemical Engineering Journal*, 2022, Vol. 431, P. 134170.
8. Gu W.-J., Gu J.-Z., Kirillova M.V., Kirillov A.M. Zn(II) metal–organic architectures from ether-bridged tetracarboxylate linkers: assembly, structural variety and catalytic features // *CrystEngComm*, 2022, Vol. 24, No. 29, P. 5297-5306.
9. Yang Z., Hashimoto T., Oketani R., Nakamura T., Hisaki I. Geometrically Mismatched Hydrogen-bonded Framework Composed of Tetratopic Carboxylic Acid // *Chemistry – A European Journal*, 2022, Vol. 28, No. 50, P. e202201571.
10. Gu J., Wen M., Liang X., Shi Z., Kirillova M.V., Kirillov A.M. Multifunctional Aromatic Carboxylic Acids as Versatile Building Blocks for Hydrothermal Design of

Coordination Polymers // Crystals, 2018, Vol. 8, No. 2, P. 83.

11. Bhadra B.N., Ahmed I., Lee H.J., Jung S.H. Metal-organic frameworks bearing free carboxylic acids: Preparation, modification, and applications // Coordination Chemistry Reviews, 2022, Vol. 450, Metal-organic frameworks bearing free carboxylic acids, P. 214237.

12. Zhang Y., Gao Z., Liu W., Liu G., Zhu M., Wu S., Yao W., Gao E. Synthesis of copper-based metal-organic framework for sensing nitroaromatic compounds // Inorganic Chemistry Communications, 2021, Vol. 134, P. 109017.

13. Rosi N.L., Eckert J., Eddaoudi M., Vodak D.T., Kim J., O’Keeffe M., Yaghi O.M. Hydrogen Storage in Microporous Metal-Organic Frameworks // Science, 2003, Vol. 300, No. 5622, P. 1127-1129.

14. Suh M.P., Park H.J., Prasad T.K., Lim D.-W. Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks // Chemical Reviews, 2012, Vol. 112, No. 2, P. 782-835.

15. Getman R.B., Bae Y.-S., Wilmer C.E., Snurr R.Q. Review and Analysis of Molecular Simulations of Methane, Hydrogen, and Acetylene Storage in Metal–Organic Frameworks // Chemical Reviews, 2012, Vol. 112, No. 2, P. 703-723.

16. Sculley J., Yuan D., Zhou H.-C. The current status of hydrogen storage in metal–organic frameworks—updated // Energy & Environmental Science, 2011, Vol. 4, No. 8, P. 2721-2735.

17. Li J.-R., Sculley J., Zhou H.-C. Metal–Organic Frameworks for Separations // Chemical Reviews, 2012, Vol. 112, No. 2, P. 869-932.

18. Voorde B.V. de, Bueken B., Denayer J., Vos D.D. Adsorptive separation on metal–organic frameworks in the liquid phase // Chemical Society Reviews, 2014, Vol. 43, No. 16, P. 5766-5788.

19. Zhao X., Wang Y., Li D.-S., Bu X., Feng P. Metal–Organic Frameworks for Separation // Advanced Materials, 2018, Vol. 30, No. 37, P. 1705189.

20. Zhang Z., Yao Z.-Z., Xiang S., Chen B. Perspective of microporous metal–organic frameworks for CO₂ capture and separation // Energy & Environmental Science, 2014, Vol. 7, No. 9, P. 2868-2899.

21. Wang J.-L., Wang C., Lin W. Metal–Organic Frameworks for Light Harvesting and Photocatalysis // ACS Catalysis, 2012, Vol. 2, No. 12, P. 2630-2640.

22. Liu J., Chen L., Cui H., Zhang J., Zhang L., Su C.-Y. Applications of metal–organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis // *Chemical Society Reviews*, 2014, Vol. 43, No. 16, P. 6011-6061.
23. Yoon M., Srirambalaji R., Kim K. Homochiral Metal–Organic Frameworks for Asymmetric Heterogeneous Catalysis // *Chemical Reviews*, 2012, Vol. 112, No. 2, P. 1196-1231.
24. Jiao L., Wang Y., Jiang H.-L., Xu Q. Metal–Organic Frameworks as Platforms for Catalytic Applications // *Advanced Materials*, 2018, Vol. 30, No. 37, P. 1703663.
25. Kreno L.E., Leong K., Farha O.K., Allendorf M., Van Duyne R.P., Hupp J.T. Metal–Organic Framework Materials as Chemical Sensors // *Chemical Reviews*, 2012, Vol. 112, No. 2, P. 1105-1125.
26. Allendorf M.D., Bauer C.A., Bhakta R.K., Houk R.J.T. Luminescent metal–organic frameworks // *Chemical Society Reviews*, 2009, Vol. 38, No. 5, P. 1330-1352.
27. Cui Y., Yue Y., Qian G., Chen B. Luminescent Functional Metal–Organic Frameworks // *Chemical Reviews*, 2012, Vol. 112, No. 2, P. 1126-1162.
28. Hu Z., Deibert B.J., Li J. Luminescent metal–organic frameworks for chemical sensing and explosive detection // *Chemical Society Reviews*, 2014, Vol. 43, No. 16, P. 5815-5840.
29. Yuan S., Feng L., Wang K., Pang J., Bosch M., Lollar C., Sun Y., Qin J., Yang X., Zhang P., Wang Q., Zou L., Zhang Y., Zhang L., Fang Y., Li J., Zhou H.-C. Stable Metal–Organic Frameworks: Design, Synthesis, and Applications // *Advanced Materials*, 2018, Vol. 30, No. 37, P. 1704303.
30. Lim D.-W., Kitagawa H. Rational strategies for proton-conductive metal–organic frameworks // *Chemical Society Reviews*, 2021, Vol. 50, No. 11, P. 6349-6368.
31. Furukawa H., Cordova K.E., O’Keeffe M., Yaghi O.M. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks // *Science*, 2013, Vol. 341, No. 6149, P. 1230444.
32. Zhao D., Rao X., Yu J., Cui Y., Yang Y., Qian G. Design and Synthesis of an MOF Thermometer with High Sensitivity in the Physiological Temperature Range // *Inorganic Chemistry*, 2015, Vol. 54, No. 23, P. 11193-11199.
33. Xia T., Cui Y., Yang Y., Qian G. A luminescent ratiometric thermometer based on thermally coupled levels of a Dy-MOF // *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, Vol. 5,

No. 21, P. 5044-5047.

34. Amiaud T., Jubera V., Serier-Brault H. A new highly sensitive cryogenic luminescent MOF thermometer built with pyromellitic acid // *Journal of Materials Chemistry C*, 2023.

35. Rocha J., Brites C.D.S., Carlos L.D. Lanthanide Organic Framework Luminescent Thermometers // *Chemistry – A European Journal*, 2016, Vol. 22, No. 42, P. 14782-14795.

36. Jia P., He X., Yang J., Sun X., Bu T., Zhuang Y., Wang L. Dual-emission MOF-based ratiometric platform and sensory hydrogel for visible detection of biogenic amines in food spoilage // *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2023, Vol. 374, P. 132803.

37. Tan G., Wang S., Yu J., Chen J., Liao D., Liu M., Nezamzadeh-Ejhi A., Pan Y., Liu J. Detection mechanism and the outlook of metal-organic frameworks for the detection of hazardous substances in milk // *Food Chemistry*, 2024, Vol. 430, P. 136934.

38. Yao C.-X., Zhao N., Liu J.-C., Chen L.-J., Liu J.-M., Fang G.-Z., Wang S. Recent Progress on Luminescent Metal-Organic Framework-Involved Hybrid Materials for Rapid Determination of Contaminants in Environment and Food // *Polymers*, 2020, Vol. 12, No. 3, P. 691.

39. Wu W., Li Y., Song P., Xu Q., Long N., Li P., Zhou L., Fu B., Wang J., Kong W. Metal-organic framework (MOF)-based sensors for exogenous contaminants in food: Mechanisms, advances, and prospects // *Trends in Food Science & Technology*, 2023, Vol. 138, P. 238-271.

40. Li Z., Wang G., Ye Y., Li B., Li H., Chen B. Loading Photochromic Molecules into a Luminescent Metal-Organic Framework for Information Anticounterfeiting // *Angewandte Chemie*, 2019, Vol. 131, No. 50, P. 18193-18199.

41. Yuan B., Gou G., Fan T., Liu M., Ma Y., Matsuda R., Li L. Delicate and Fast Photochemical Surface Modification of 2D Photoresponsive Organosilicon Metal-Organic Frameworks // *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, Vol. 61, No. 28, P. e202204568.

42. Tang L., Gong L., Xu Y., Wu S., Wang W., Zheng B., Tang Y., Zhang D., Tang J., Zheng J. Mechanically Strong Metal-Organic Framework Nanoparticle-Based Double Network Hydrogels for Fluorescence Imaging // *ACS Applied Nano Materials*, 2022, Vol. 5, No. 1, P. 1348-1355.

43. Wang Y.-M., Tian X.-T., Zhang H., Yang Z.-R., Yin X.-B. Anticounterfeiting Quick Response Code with Emission Color of Invisible Metal–Organic Frameworks as Encoding Information // *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, Vol. 10, No. 26, P. 22445-22452.
44. Kulachenkov N., Haar Q., Shipilovskikh S., Yankin A., Pierson J.-F., Nominé A., Milichko V.A. MOF-Based Sustainable Memory Devices // *Advanced Functional Materials*, 2022, Vol. 32, No. 5, P. 2107949.
45. Yoon S.M., Warren S.C., Grzybowski B.A. Storage of Electrical Information in Metal–Organic-Framework Memristors // *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, Vol. 53, No. 17, P. 4437-4441.
46. Oh J., Yoon S.M. Resistive Memory Devices Based on Reticular Materials for Electrical Information Storage // *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, Vol. 13, No. 48, P. 56777-56792.
47. Pan L., Ji Z., Yi X., Zhu X., Chen X., Shang J., Liu G., Li R.-W. Metal-Organic Framework Nanofilm for Mechanically Flexible Information Storage Applications // *Advanced Functional Materials*, 2015, Vol. 25, No. 18, P. 2677-2685.
48. Gorai T., Schmitt W., Gunnlaugsson T. Highlights of the development and application of luminescent lanthanide based coordination polymers, MOFs and functional nanomaterials // *Dalton Transactions*, 2021, Vol. 50, No. 3, P. 770-784.
49. Zhang R., Zhu L., Yue B. Luminescent properties and recent progress in applications of lanthanide metal-organic frameworks // *Chinese Chemical Letters*, 2023, Vol. 34, No. 2, P. 108009.
50. Zhao Y., Li D. Lanthanide-functionalized metal–organic frameworks as ratiometric luminescent sensors // *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, Vol. 8, No. 37, P. 12739-12754.
51. SeethaLekshmi S., Ramya A.R., Reddy M.L.P., Varughese S. Lanthanide complex-derived white-light emitting solids: A survey on design strategies // *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2017, Vol. 33, P. 109-131.
52. Singh P., Kachhap S., Singh P., Singh S.K. Lanthanide-based hybrid nanostructures: Classification, synthesis, optical properties, and multifunctional applications // *Coordination Chemistry Reviews*, 2022, Vol. 472, P. 214795.
53. Sun S., Zhao Y., Wang J., Pei R. Lanthanide-based MOFs: synthesis approaches

and applications in cancer diagnosis and therapy // *Journal of Materials Chemistry B*, 2022, Vol. 10, No. 46, P. 9535-9564.

54. Yang Y., Xu S., Gai Y., Zhang B., Chen L. Recent Progresses in Lanthanide Metal-Organic Frameworks (Ln-MOFs) as Chemical Sensors for Ions, Antibiotics and Amino Acids // *Chinese Journal of Structural Chemistry*, 2022, Vol. 41, No. 11, P. 2211045-2211070.

55. Belousov Y.A., Drozdov A.A., Taydakov I.V., Marchetti F., Pettinari R., Pettinari C. Lanthanide azolecarboxylate compounds: Structure, luminescent properties and applications // *Coordination Chemistry Reviews*, 2021, Vol. 445, P. 214084.

56. Marimuthu M., Arumugam S.S., Jiao T., Sabarinathan D., Li H., Chen Q. Metal organic framework based sensors for the detection of food contaminants // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2022, Vol. 154, P. 116642.

57. Bünzli J.-C.G., Chauvin A.-S., Kim H.K., Deiters E., Eliseeva S.V. Lanthanide luminescence efficiency in eight- and nine-coordinate complexes: Role of the radiative lifetime: 18th International Symposium on the Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds Sapporo, 2009 // *Coordination Chemistry Reviews*, 2010, Vol. 254, No. 21, P. 2623-2633.

58. Bünzli J.-C.G., Piguet C. Lanthanide-Containing Molecular and Supramolecular Polymetallic Functional Assemblies // *Chemical Reviews*, 2002, Vol. 102, No. 6, P. 1897-1928.

59. Bünzli J.-C.G. Review: Lanthanide coordination chemistry: from old concepts to coordination polymers // *Journal of Coordination Chemistry*, 2014, Vol. 67, No. 23-24, P. 3706-3733.

60. Fordham S., Wang X., Bosch M., Zhou H.-C. Lanthanide Metal-Organic Frameworks: Syntheses, Properties, and Potential Applications // *Lanthanide Metal-Organic Frameworks : Structure and Bonding/* ed. P. Cheng. – Berlin, Heidelberg: Springer, 2015. – P. 1-27.

61. Liu Y., Xie X.-Y., Cheng C., Shao Z.-S., Wang H.-S. Strategies to fabricate metal-organic framework (MOF)-based luminescent sensing platforms // *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, Vol. 7, No. 35, P. 10743-10763.

62. Moore E.G., Samuel A.P.S., Raymond K.N. From Antenna to Assay: Lessons Learned in Lanthanide Luminescence // *Accounts of Chemical Research*, 2009, Vol. 42, No. 4,

P. 542-552.

63. Bünzli J.-C.G. Chapter 287 - Lanthanide Luminescence: From a Mystery to Rationalization, Understanding, and Applications // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths : Including Actinides/ eds. J.-C.G. Bünzli, V.K. Pecharsky. – Elsevier, 2016. – Vol. 50. – P. 141-176.

64. dos Santos C.M.G., Harte A.J., Quinn S.J., Gunnlaugsson T. Recent developments in the field of supramolecular lanthanide luminescent sensors and self-assemblies: 17th International Symposium on the Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds // Coordination Chemistry Reviews, 2008, Vol. 252, No. 23, P. 2512-2527.

65. Cui Y., Chen B., Qian G. Lanthanide metal-organic frameworks for luminescent sensing and light-emitting applications: Applications of Lanthanide Compounds to Materials Science and Biology // Coordination Chemistry Reviews, 2014, Vol. 273-274, P. 76-86.

66. Zeng X., Long Z., Jiang X., Zhang Y., Liu Q., Hu J., Li C., Wu L., Hou X. Single Bimetallic Lanthanide-Based Metal–Organic Frameworks for Visual Decoding of a Broad Spectrum of Molecules // Analytical Chemistry, 2020, Vol. 92, No. 7, P. 5500-5508.

67. Leonard J.P., Gunnlaugsson T. Luminescent Eu(III) and Tb(III) Complexes: Developing Lanthanide Luminescent-Based Devices // Journal of Fluorescence, 2005, Vol. 15, No. 4, P. 585-595.

68. Yang X., Lin X., Zhao Y., Zhao Y.S., Yan D. Lanthanide Metal–Organic Framework Microrods: Colored Optical Waveguides and Chiral Polarized Emission // Angewandte Chemie, 2017, Vol. 129, No. 27, P. 7961-7965.

69. Heine J., Müller-Buschbaum K. Engineering metal-based luminescence in coordination polymers and metal–organic frameworks // Chemical Society Reviews, 2013, Vol. 42, No. 24, P. 9232-9242.

70. Cui Y., Zhang J., He H., Qian G. Photonic functional metal–organic frameworks // Chemical Society Reviews, 2018, Vol. 47, No. 15, P. 5740-5785.

71. Carter K.P., Young A.M., Palmer A.E. Fluorescent Sensors for Measuring Metal Ions in Living Systems // Chemical Reviews, 2014, Vol. 114, No. 8, P. 4564-4601.

72. Zhang Y., Yuan S., Day G., Wang X., Yang X., Zhou H.-C. Luminescent sensors based on metal-organic frameworks: Recent Progress on Fluorescent Probes // Coordination Chemistry Reviews, 2018, Vol. 354, P. 28-45.

73. Zou K.-Y., Li Z.-X. Controllable Syntheses of MOF-Derived Materials // *Chemistry – A European Journal*, 2018, Vol. 24, No. 25, P. 6506-6518.
74. Ding M., Cai X., Jiang H.-L. Improving MOF stability: approaches and applications // *Chemical Science*, 2019, Vol. 10, No. 44, P. 10209-10230.
75. Yan W., Zhang C., Chen S., Han L., Zheng H. Two Lanthanide Metal–Organic Frameworks as Remarkably Selective and Sensitive Bifunctional Luminescence Sensor for Metal Ions and Small Organic Molecules // *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, Vol. 9, No. 2, P. 1629-1634.
76. Zhang P.-F., Yang G.-P., Li G.-P., Yang F., Liu W.-N., Li J.-Y., Wang Y.-Y. Series of Water-Stable Lanthanide Metal–Organic Frameworks Based on Carboxylic Acid Imidazolium Chloride: Tunable Luminescent Emission and Sensing // *Inorganic Chemistry*, 2019, Vol. 58, No. 20, P. 13969-13978.
77. 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 // *Journal of Luminescence*, 2020, Vol. 226, P. 117418.
78. Xue J., Wang Y., Yang G., Wang Y. Energy transfer, anticounterfeiting, white light emission and sensing in fine-regulating series of lanthanide metal-organic frameworks // *Journal of Rare Earths*, 2023.
79. Lin Z.-J., Lü J., Hong M., Cao R. Metal–organic frameworks based on flexible ligands (FL-MOFs): structures and applications // *Chemical Society Reviews*, 2014, Vol. 43, No. 16, P. 5867-5895.
80. Chang Z., Yang D.-H., Xu J., Hu T.-L., Bu X.-H. Flexible Metal–Organic Frameworks: Recent Advances and Potential Applications // *Advanced Materials*, 2015, Vol. 27, No. 36, P. 5432-5441.
81. Wang C., Li L., Bell J.G., Lv X., Tang S., Zhao X., Thomas K.M. Hysteretic Gas and Vapor Sorption in Flexible Interpenetrated Lanthanide-Based Metal–Organic Frameworks with Coordinated Molecular Gating via Reversible Single-Crystal-to-Single-Crystal Transformation for Enhanced Selectivity // *Chemistry of Materials*, 2015, Vol. 27, No. 5, P. 1502-1516.
82. Wang L., He W.-W., Yao Z.-Q., Hu T.-L. A Flexible Porous MOF Exhibiting Reversible Breathing Behavior through Single-Crystal to Single-Crystal Transformation //

ChemistrySelect, 2017, Vol. 2, No. 1, P. 283-287.

83. Zhang Y.-R., Xie X.-Z., Yin X.-B., Xia Y. Flexible ligand–Gd dye-encapsulated dual-emission metal–organic framework // Dalton Transactions, 2022, Vol. 51, No. 46, P. 17895-17901.

84. Qiu W., Perman J.A., Wojtas Ł., Eddaoudi M., Zaworotko M.J. Structural diversity through ligand flexibility: two novel metal–organic nets via ligand-to-ligand cross-linking of “paddlewheels” // Chemical Communications, 2009, Vol. 46, No. 46, P. 8734-8736.

85. Karmakar A., Goldberg I. Coordination polymers of flexible tetracarboxylic acids with metal ions. I. Synthesis of CH₂- and (CH₂)₂-spaced bis(oxy)isophthalic acid ligands, and structural characterization of their polymeric adducts with lanthanoid ions // CrystEngComm, 2010, Vol. 13, No. 1, P. 339-349.

86. Yang D., Lu L., Feng S., Zhu M. First Ln-MOF as a trifunctional luminescent probe for the efficient sensing of aspartic acid, Fe³⁺ and DMSO // Dalton Transactions, 2020, Vol. 49, No. 22, P. 7514-7524.

87. Wei M., Luo L., Cui R., Wang X., Chen J., Cai Z., Li X., Wei H., Wei C., Bian Z. Highly luminescent and stable lanthanide coordination polymers based 2-(3',4'-dicarboxyphenoxy)-benzoic acid: Crystal structure, photoluminescence, white light emission and fluorescence sensing // Dyes and Pigments, 2022, Vol. 206, P. 110650.

88. Wang J.-M., Zhang P.-F., Cheng J.-G., Wang Y., Ma L.-L., Yang G.-P., Wang Y.-Y. Luminescence tuning and sensing properties of stable 2D lanthanide metal–organic frameworks built with symmetrical flexible tricarboxylic acid ligands containing ether oxygen bonds // CrystEngComm, 2021, Vol. 23, No. 2, P. 411-418.

89. Ma L.-N., Liu Y., Li Y.-Z., Hu Q.-X., Hou L., Wang Y.-Y. Three Lanthanide Metal-Organic Frameworks Based on an Ether-Decorated Polycarboxylic Acid Linker: Luminescence Modulation, CO₂ Capture and Conversion Properties // Chemistry – An Asian Journal, 2020, Vol. 15, No. 1, P. 191-197.

90. Haldar R., Bhattacharyya S., Maji T.K. Luminescent metal–organic frameworks and their potential applications // Journal of Chemical Sciences, 2020, Vol. 132, No. 1, P. 99.

91. Kumar P., Deep A., Kim K.-H. Metal organic frameworks for sensing applications // TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2015, Vol. 73, P. 39-53.

92. Hu D., Song Y., Wang L. Nanoscale luminescent lanthanide-based metal–organic

frameworks: properties, synthesis, and applications // *Journal of Nanoparticle Research*, 2015, Vol. 17, No. 7, P. 310.

93. Sun T., Gao Y., Du Y., Zhou L., Chen X. Recent Advances in Developing Lanthanide Metal–Organic Frameworks for Ratiometric Fluorescent Sensing // *Frontiers in Chemistry*, 2021, Vol. 8.

94. Karmakar A., Samanta P., Desai A.V., Ghosh S.K. Guest-Responsive Metal–Organic Frameworks as Scaffolds for Separation and Sensing Applications // *Accounts of Chemical Research*, 2017, Vol. 50, No. 10, P. 2457-2469.

95. Manna K., Natarajan S. Highly Selective MOF-Based Turn-Off Luminescence Detection of Hg²⁺ Ions in an Aqueous Medium and Its Dual Functional Catalytic Activity toward Aldol Condensation and β -Enamination Reactions // *Inorganic Chemistry*, 2023, Vol. 62, No. 1, P. 508-519.

96. Karmakar A., Samanta P., Dutta S., Ghosh S.K. Fluorescent “Turn-on” Sensing Based on Metal–Organic Frameworks (MOFs) // *Chemistry – An Asian Journal*, 2019, Vol. 14, No. 24, P. 4506-4519.

97. Natour R.A., Ali Z.K., Assoud A., Hmadeh M. Two-Dimensional Metal–Organic Framework Nanosheets as a Dual Ratiometric and Turn-off Luminescent Probe // *Inorganic Chemistry*, 2019, Vol. 58, No. 16, P. 10912-10919.

98. Chen L., Liu D., Peng J., Du Q., He H. Ratiometric fluorescence sensing of metal-organic frameworks: Tactics and perspectives // *Coordination Chemistry Reviews*, 2020, Vol. 404, P. 213113.

99. Panda S.K., Mishra S., Singh A.K. Recent progress in the development of MOF-based optical sensors for Fe³⁺ // *Dalton Transactions*, 2021, Vol. 50, No. 21, P. 7139-7155.

100. Ji G., Liu J., Gao X., Sun W., Wang J., Zhao S., Liu Z. A luminescent lanthanide MOF for selectively and ultra-high sensitively detecting Pb²⁺ ions in aqueous solution // *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, Vol. 5, No. 21, P. 10200-10205.

101. Zhao Y., Zhai X., Shao L., Li L., Liu Y., Zhang X., Liu J., Meng F., Fu Y. An ultra-high quantum yield Tb-MOF with phenolic hydroxyl as the recognition group for a highly selective and sensitive detection of Fe³⁺ // *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, Vol. 9, No. 44, P. 15840-15847.

102. Zhu C.-Y., Shen M.-T., Cao H.-M., Qi M.-J., Li P., Chen L., Ge Y., Gao W., Zhang X.-M. Highly sensitive detection of tetracycline and Fe³⁺ and for visualizable sensing application based on a water-stable luminescent Tb-MOF // *Microchemical Journal*, 2023, Vol. 188, P. 108442.
103. Wang G.-D., Li Y.-Z., Shi W.-J., Zhang B., Hou L., Wang Y.-Y. A robust cluster-based Eu-MOF as multi-functional fluorescence sensor for detection of antibiotics and pesticides in water // *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, Vol. 331, P. 129377.
104. Zhu Q.-Q., He H., Yan Y., Yuan J., Lu D.-Q., Zhang D.-Y., Sun F., Zhu G. An Exceptionally Stable TbIII-Based Metal–Organic Framework for Selectively and Sensitively Detecting Antibiotics in Aqueous Solution // *Inorganic Chemistry*, 2019, Vol. 58, No. 12, P. 7746-7753.
105. Wiwasuku T., Chuaephon A., Habarakada U., Boonmak J., Puangmali T., Kielar F., Harding D.J., Youngme S. A Water-Stable Lanthanide-Based MOF as a Highly Sensitive Sensor for the Selective Detection of Paraquat in Agricultural Products // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, Vol. 10, No. 8, P. 2761-2771.
106. Wang C.-Y., Fu H., Wang P., Wang C.-C. Highly sensitive and selective detect of p-arsanilic acid with a new water-stable europium metal–organic framework // *Applied Organometallic Chemistry*, 2019, Vol. 33, No. 8, P. e5021.
107. Li M.H., Robinson E.H. Use of Cottonseed Meal in Aquatic Animal Diets: A Review // *North American Journal of Aquaculture*, 2006, Vol. 68, No. 1, P. 14-22.
108. Li W.-J., Zhang L., Wu H.-X., Li M., Wang T., Zhang W.-B., Du Z.-Y., Zhang M.-L. Intestinal Microbiota Mediates Gossypol-Induced Intestinal Inflammation, Oxidative Stress, and Apoptosis in Fish // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2022, Vol. 70, No. 22, P. 6688-6697.
109. Gadelha I.C.N., Fonseca N.B.S., Oloris S.C.S., Melo M.M., Soto-Blanco B. Gossypol Toxicity from Cottonseed Products // *The Scientific World Journal*, 2014, Vol. 2014, P. 1-11.
110. Tang C., Zhang K., Zhan T., Zhao Q., Zhang J. Metabolic Characterization of Dairy Cows Treated with Gossypol by Blood Biochemistry and Body Fluid Untargeted Metabolome Analyses // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2017, Vol. 65, No. 42, P. 9369-9378.

111. Liu H., Sun H., Lu D., Zhang Y., Zhang X., Ma Z., Wu B. Identification of glucuronidation and biliary excretion as the main mechanisms for gossypol clearance: in vivo and in vitro evidence // *Xenobiotica*, 2014, Vol. 44, No. 8, P. 696-707.
112. Luo T.-Y., Das P., White D.L., Liu C., Star A., Rosi N.L. Luminescence “Turn-On” Detection of Gossypol Using Ln³⁺-Based Metal–Organic Frameworks and Ln³⁺ Salts // *Journal of the American Chemical Society*, 2020, Vol. 142, No. 6, P. 2897-2904.
113. Wang Y.-M., Liu C., Zhi H., Zhang X., Xu Y., Wang Y., Yang R., Yin X.-B. Thiadiazole-functionalized metal-organic frameworks multifunction-architectonics for dual-target sensing of ethylamine and gossypol // *Chemical Engineering Journal*, 2022, Vol. 441, P. 136049.
114. Nakamura S., Fasol G. *The Blue Laser Diode*. – Berlin, Heidelberg: Springer, 1997.
115. Tang Y., Wu H., Cao W., Cui Y., Qian G. Luminescent Metal–Organic Frameworks for White LEDs // *Advanced Optical Materials*, 2021, Vol. 9, No. 23, P. 2001817.
116. D’Andrade B.W., Forrest S.R. White Organic Light-Emitting Devices for Solid-State Lighting // *Advanced Materials*, 2004, Vol. 16, No. 18, P. 1585-1595.
117. Yu Z., Kang S., Tai M., Wang J., Tian Q., Jin D., Wang L. Synthesis, modulation, and characterization of Ln³⁺ ions doped metal–organic frameworks for WLED applications // *Dyes and Pigments*, 2023, Vol. 209, P. 110897.
118. Wang J., Tai M., Yu Z., Kang S., Jin D., Wang L. Synthesis and characterization of single-phase Tb³⁺/Eu³⁺ doped metal–organic framework phosphors for warm light WLED applications // *Dalton Transactions*, 2023, Vol. 52, No. 5, P. 1212-1218.
119. Zhang F., Li jingyu, Zhao Z., Wang F., Pu Y., Cheng H. Mixed-LnMOFs with tunable color and white light emission together with multi-functional fluorescence detection // *Journal of Solid State Chemistry*, 2019, Vol. 280, P. 120972.
120. Zhao Y.-W., Zhang F.-Q., Zhang X.-M. Single Component Lanthanide Hybrids Based on Metal–Organic Framework for Near-Ultraviolet White Light LED // *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, Vol. 8, No. 36, P. 24123-24130.
121. Ma L.-L., Yang G.-P., Li G.-P., Zhang P.-F., Jin J., Wang Y., Wang J.-M., Wang Y.-Y. Luminescence modulation, near white light emission, selective luminescence sensing, and anticounterfeiting via a series of Ln-MOFs with a π -conjugated and uncoordinated lewis

basic triazolyl ligand // *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2021, Vol. 8, No. 2, P. 329-338.

122. Yao Y., Gao Z., Lv Y., Lin X., Liu Y., Du Y., Hu F., Zhao Y.S. Heteroepitaxial Growth of Multiblock Ln-MOF Microrods for Photonic Barcodes // *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, Vol. 58, No. 39, P. 13803-13807.

123. Zhang Y., Xu X., Yan B. A multicolor-switchable fluorescent lanthanide MOFs triggered by anti-cancer drugs: multifunctional platform for anti-cancer drug sensing and information anticounterfeiting // *Journal of Materials Chemistry C*, 2022, Vol. 10, No. 9, P. 3576-3584.

124. Sheldrick G.M. SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination // *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances*, 2015, Vol. 71, No. 1, P. 3-8.

125. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J. a. K., Puschmann H. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program // *Journal of Applied Crystallography*, 2009, Vol. 42, No. 2, P. 339-341.

126. Alemany P., Casanova D., Alvarez S., Dryzun C., Avnir D. Continuous Symmetry Measures: A New Tool in Quantum Chemistry // *Reviews in Computational Chemistry*. – John Wiley & Sons, Ltd, 2017. – P. 289-352.

127. Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. Applied Topological Analysis of Crystal Structures with the Program Package ToposPro // *Crystal Growth & Design*, 2014, Vol. 14, No. 7, P. 3576-3586.

128. Bonneau C., O’Keeffe M., Proserpio D.M., Blatov V.A., Batten S.R., Bourne S.A., Lah M.S., Eon J.-G., Hyde S.T., Wiggin S.B., Öhrström L. Deconstruction of Crystalline Networks into Underlying Nets: Relevance for Terminology Guidelines and Crystallographic Databases // *Crystal Growth & Design*, 2018, Vol. 18, No. 6, P. 3411-3418.

129. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Fox D.J., и др. Gaussian 09, Rev. D.01. - Wallingford CT, 2013.

130. Becke A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior // *Physical Review A*, 1988, Vol. 38, No. 6, P. 3098-3100.

131. Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // *Physical Review B*, 1988, Vol. 37, No. 2, P. 785-789.

132. Vosko S.H., Wilk L., Nusair M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis // *Canadian Journal of Physics*, 1980, Vol. 58, No. 8, P. 1200-1211.
133. Stephens P.J., Devlin F.J., Chabalowski C.F., Frisch M.J. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields // *The Journal of Physical Chemistry*, 1994, Vol. 98, No. 45, P. 11623-11627.
134. McLean A.D., Chandler G.S. Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, $Z=11-18$ // *The Journal of Chemical Physics*, 2008, Vol. 72, No. 10, P. 5639-5648.
135. Krishnan R., Binkley J.S., Seeger R., Pople J.A. Self - consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions // *The Journal of Chemical Physics*, 2008, Vol. 72, No. 1, P. 650-654.
136. Clark T., Chandrasekhar J., Spitznagel G.W., Schleyer P.V.R. Efficient diffuse function-augmented basis sets for anion calculations. III. The 3-21+G basis set for first-row elements, Li-F // *Journal of Computational Chemistry*, 1983, Vol. 4, No. 3, P. 294-301.
137. Frisch M.J., Pople J.A., Binkley J.S. Self - consistent molecular orbital methods 25. Supplementary functions for Gaussian basis sets // *The Journal of Chemical Physics*, 1984, Vol. 80, No. 7, P. 3265-3269.
138. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory // *Journal of Computational Chemistry*, 2011, Vol. 32, No. 7, P. 1456-1465.
139. Committee A.M. Recommendations for the definition, estimation and use of the detection limit // *Analyst*, 1987, Vol. 112, No. 2, P. 199-204.
140. Yu X., Pavlov D.I., Ryadun A.A., Potapov A.S., Fedin V.P. Variable Dimensionality of Europium(III) and Terbium(III) Coordination Compounds with a Flexible Hexacarboxylate Ligand // *Molecules*, 2022, Vol. 27, No. 22, P. 7849.
141. Demakov P.A., Ryadun A.A., Fedin V.P. Aliphatic-Bridged Early Lanthanide Metal–Organic Frameworks: Topological Polymorphism and Excitation-Dependent Luminescence // *Inorganics*, 2022, Vol. 10, No. 10, P. 163.
142. Demakov P.A., Sapchenko S.A., Samsonenko D.G., Dybtsev D.N., Fedin V.P. Gadolinium Break in a Series of Three-Dimensional trans-1,4-Cyclohexane Dicarboxylates of

Rare Earth Elements // Journal of Structural Chemistry, 2019, Vol. 60, No. 5, P. 815-822.

143. Tan X.-F., Zhou J., Zou H.-H., Fu L., Tang Q., Wang P. A series of lanthanide glutarates: lanthanide contraction effect on crystal frameworks of lanthanide glutarates // RSC Advances, 2017, Vol. 7, No. 29, P. 17934-17940.

144. Alzakhem N., Bischof C., Seitz M. Dependence of the Photophysical Properties on the Number of 2,2'-Bipyridine Units in a Series of Luminescent Europium and Terbium Cryptates // Inorganic Chemistry, 2012, Vol. 51, No. 17, P. 9343-9349.

145. Huang Y., Zhu Q., Sheng T., Hu S., Fu R., Shen C., Tan C., Wen Y., Bai S., Wu X. Lanthanide coordination polymers assembled from triazine-based flexible polycarboxylate ligands and their luminescent properties // CrystEngComm, 2013, Vol. 15, No. 18, P. 3560-3567.

146. Yu X., Ryadun A.A., Potapov A.S., Fedin V.P. Ultra-low limit of luminescent detection of gossypol by terbium(III)-based metal-organic framework // Journal of Hazardous Materials, 2023, Vol. 452, P. 131289.

147. Yu X., Ryadun A.A., Kovalenko K.A., Guseynikova T.Y., Ponomareva V.G., Potapov A.S., Fedin V.P. 4 in 1: multifunctional europium-organic frameworks with luminescence sensing properties, white light emission, proton conductivity and reverse acetylene-carbon dioxide adsorption selectivity // Dalton Transactions, 2023, Vol. 52, No. 25, P. 8695-8703.

148. Pan W., Gong C., Zeng X., Hu C., Zhang Y., Zhu D.-R., Xu H., Guo H., Zhang J., Xie J. Assembly of porous lanthanide metal-organic frameworks constructed by chalcone dicarboxylic acid and exploration of their properties // Polyhedron, 2019, Vol. 169, P. 24-31.

149. Xiong Y.-J., Huang P.-L., Zhang X.-W., Huang W.-Y., Huang Q.-H., Cheng Q., Fang J.-F., Li Y., Zhu F.-F., Yue S.-T. Mono- and heterometallic europium (III) and terbium (III) complexes: Synthesis, crystal structures and luminescent properties // Inorganic Chemistry Communications, 2015, Vol. 56, P. 53-57.

150. Gao Y., Cao J., Song Y., Zhang G., Wang Y., Liu Z. Structure control and crystal-to-crystal transformation for two series of lanthanide-organic coordination polymers // CrystEngComm, 2013, Vol. 15, No. 42, P. 8522-8528.

151. Zhang Q., Ge W., Zhang X., Chen X. Color tunable of Ln-MOFs (Ln = Tb, Eu) and excellent stability for white light-emitting diode // Dalton Transactions, 2022, Vol. 51,

No. 22, P. 8714-8722.

152. Yu H., Liu J., Bao S., Gao G., Zhu H., Zhu P., Wang G. Luminescent lanthanide single atom composite materials: Tunable full-color single phosphor and applications in white LEDs // *Chemical Engineering Journal*, 2022, Vol. 430, P. 132782.

153. Li C., Luo M.R., Li C., Cui G. The CRI-CAM02UCS colour rendering index // *Color Research & Application*, 2012, Vol. 37, No. 3, P. 160-167.

154. Ma Y., Zhu M., Zhang Y., Sun Y., Wu S. A water-stable Eu-MOF as multi-responsive luminescent sensor for high-efficiency detection of Fe³⁺, MnO₄⁻ ions and nicosulfuron in aqueous solution // *Journal of Solid State Chemistry*, 2022, Vol. 316, P. 123598.

155. Han Y., Wu X., Zhang X., Zhou Z., Lu C. Dual Functional Biocomposites Based on Polydopamine Modified Cellulose Nanocrystal for Fe³⁺-Pollutant Detecting and Autoblocking // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, Vol. 4, No. 10, P. 5667-5673.

156. Wu N., Guo H., Wang X., Sun L., Zhang T., Peng L., Yang W. A water-stable lanthanide-MOF as a highly sensitive and selective luminescence sensor for detection of Fe³⁺ and benzaldehyde // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, Vol. 616, P. 126093.

157. Su C., Guo F. A Cd(II)-based MOF as a dual-responsive luminescent probe for highly selective detection of Fe³⁺ cation and nitrofurantoin // *Inorganic Chemistry Communications*, 2021, Vol. 125, P. 108427.

158. Dev S., Babitt J.L. Overview of iron metabolism in health and disease // *Hemodialysis International*, 2017, Vol. 21, No. S1, P. S6-S20.

159. Camaschella C. Iron deficiency // *Blood*, 2019, Vol. 133, No. 1, P. 30-39.

160. Kaur M., Yusuf M., Malik A.K. A Luminescent Cu(II)-MOF with Lewis Basic Schiff Base Sites for the Highly Selective and Sensitive Detection of Fe³⁺ Ions and Nitrobenzene // *Journal of Fluorescence*, 2023, Vol. 33, No. 1, P. 339-357.

161. Hyman L.M., Franz K.J. Probing oxidative stress: Small molecule fluorescent sensors of metal ions, reactive oxygen species, and thiols: Metal Ions in Neurodegenerative Diseases // *Coordination Chemistry Reviews*, 2012, Vol. 256, No. 19, P. 2333-2356.

162. Wang J., Jiang M., Yan L., Peng R., Huangfu M., Guo X., Li Y., Wu P.

Multifunctional Luminescent Eu(III)-Based Metal–Organic Framework for Sensing Methanol and Detection and Adsorption of Fe(III) Ions in Aqueous Solution // *Inorganic Chemistry*, 2016, Vol. 55, No. 24, P. 12660-12668.

163. Brugnara C. Iron Deficiency and Erythropoiesis: New Diagnostic Approaches // *Clinical Chemistry*, 2003, Vol. 49, No. 10, P. 1573-1578.

164. Landers T.F., Cohen B., Wittum T.E., Larson E.L. A Review of Antibiotic Use in Food Animals: Perspective, Policy, and Potential // *Public Health Reports*, 2012, Vol. 127, No. 1, P. 4-22.

165. Demain A.L. Antibiotics: Natural products essential to human health // *Medicinal Research Reviews*, 2009, Vol. 29, No. 6, P. 821-842.

166. Soni K., Jyoti K., Chandra H., Chandra R. Bacterial antibiotic resistance in municipal wastewater treatment plant; mechanism and its impacts on human health and economy // *Bioresource Technology Reports*, 2022, Vol. 19, P. 101080.

167. Verma T., Aggarwal A., Singh S., Sharma S., Sarma S.J. Current challenges and advancements towards discovery and resistance of antibiotics // *Journal of Molecular Structure*, 2022, Vol. 1248, P. 131380.

168. Smythe M.A., Rybak M.J. Ofloxacin: A review // *DICP, Annals of Pharmacotherapy*, 1989, Vol. 23, No. 11, P. 839-846.

169. Okeri H.A., Arhewoh I.M. Analytical profile of the fluoroquinolone antibacterials. I. Ofloxacin // *African Journal of Biotechnology*, 2008, Vol. 7, No. 6.

170. Kim J., Ahn J. Emergence and spread of antibiotic-resistant foodborne pathogens from farm to table // *Food Science and Biotechnology*, 2022, Vol. 31, No. 12, P. 1481-1499.

171. Muaz K., Riaz M., Akhtar S., Park S., Ismail A. Antibiotic Residues in Chicken Meat: Global Prevalence, Threats, and Decontamination Strategies: A Review // *Journal of Food Protection*, 2018, Vol. 81, No. 4, P. 619-627.

172. Sivagami K., Vignesh V.J., Srinivasan R., Divyapriya G., Nambi I.M. Antibiotic usage, residues and resistance genes from food animals to human and environment: An Indian scenario // *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, Vol. 8, No. 1, P. 102221.

173. Bhatt S., Chatterjee S. Fluoroquinolone antibiotics: Occurrence, mode of action, resistance, environmental detection, and remediation – A comprehensive review // *Environmental Pollution*, 2022, Vol. 315, P. 120440.

174. Collignon P.J. 11: Antibiotic resistance // *Medical Journal of Australia*, 2002, Vol. 177, No. 6, P. 325-329.
175. Wu Y., Zhou Y., Long H., Chen X., Jiang Y., Zhang L., Le T. A novel Zn/Eu-MOF for the highly sensitive, reversible and visualized sensing of ofloxacin residues in pork, beef and fish // *Food Chemistry*, 2023, Vol. 422, P. 136250.
176. Kumar M., Tomar M., Punia S., Grasso S., Arrutia F., Choudhary J., Singh S., Verma P., Mahapatra A., Patil S., Radha, Dhumal S., Potkule J., Saxena S., Amarowicz R. Cottonseed: A sustainable contributor to global protein requirements // *Trends in Food Science & Technology*, 2021, Vol. 111, P. 100-113.
177. Zeng Y., Ma J., Xu L., Wu D. Natural Product Gossypol and its Derivatives in Precision Cancer Medicine // *Current Medicinal Chemistry*, Vol. 26, N 10, P. 1849-1873.
178. Fan W., Cheng Y., Zhao H., Yang S., Wang L., Zheng L., Cao Q., Fan W., Cheng Y., Zhao H., Yang S., Wang L., Zheng L., Cao Q. A turn-on NIR fluorescence sensor for gossypol based on Yb-based metal-organic framework // *Talanta*, 2022, Vol. 238, P. 123030.
179. Luo T.-Y., Das P., White D.L., Liu C., Star A., Rosi N.L. Luminescence “Turn-On” Detection of Gossypol Using Ln³⁺-Based Metal–Organic Frameworks and Ln³⁺ Salts // *Journal of the American Chemical Society*, 2020, Vol. 142, No. 6, P. 2897-2904.
180. Pavlov D.I., Yu X., Ryadun A.A., Fedin V.P., Potapov A.S. Luminescent Metal-Organic Framework with 2,1,3-Benzothiadiazole Units for Highly Sensitive Gossypol Sensing // *Chemosensors*, 2023, Vol. 11, No. 1, P. 52.
181. Jiang X., Zhang J., Fan R., Zhou X., Zhu K., Yang Y. Multiple Interpenetrating Metal–Organic Frameworks with Channel-Size-Dependent Behavior for Selective Gossypol Detection and Perovskite Quantum Dot Encapsulation // *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, P. acsami.2c13610.
182. Wu S., Lin Y., Liu J., Shi W., Yang G., Cheng P. Rapid Detection of the Biomarkers for Carcinoid Tumors by a Water Stable Luminescent Lanthanide Metal–Organic Framework Sensor // *Advanced Functional Materials*, 2018, Vol. 28, No. 17, P. 1707169.
183. Li X.-Y., Song Y., Zhang C.-X., Zhao C.-X., He C. Inverse CO₂/C₂H₂ separation in a pillared-layer framework featuring a chlorine-modified channel by quadrupole-moment sieving // *Separation and Purification Technology*, 2021, Vol. 279, P. 119608.
184. Foo M.L., Matsuda R., Hijikata Y., Krishna R., Sato H., Horike S., Hori A., Duan

J., Sato Y., Kubota Y., Takata M., Kitagawa S. An Adsorbate Discriminatory Gate Effect in a Flexible Porous Coordination Polymer for Selective Adsorption of CO₂ over C₂H₂ // *Journal of the American Chemical Society*, 2016, Vol. 138, No. 9, P. 3022-3030.

185. Duan X., Zhang Q., Cai J., Yang Y., Cui Y., He Y., Wu C., Krishna R., Chen B., Qian G. A new metal–organic framework with potential for adsorptive separation of methane from carbon dioxide, acetylene, ethylene, and ethane established by simulated breakthrough experiments // *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, Vol. 2, No. 8, P. 2628-2633.

186. Chen K.-J., Scott H.S., Madden D.G., Pham T., Kumar A., Bajpai A., Lusi M., Forrest K.A., Space B., Perry J.J., Zaworotko M.J. Benchmark C₂H₂/CO₂ and CO₂/C₂H₂ Separation by Two Closely Related Hybrid Ultramicroporous Materials // *Chem*, 2016, Vol. 1, No. 5, P. 753-765.

187. Barsukova M.O., Kovalenko K.A., Nizovtsev A.S., Sapiyanik A.A., Samsonenko D.G., Dybtsev D.N., Fedin V.P. Isomeric Scandium–Organic Frameworks with High Hydrolytic Stability and Selective Adsorption of Acetylene // *Inorganic Chemistry*, 2021, Vol. 60, No. 5, P. 2996-3005.

188. Ma D., Li Z., Zhu J., Zhou Y., Chen L., Mai X., Liufu M., Wu Y., Li Y. Inverse and highly selective separation of CO₂/C₂H₂ on a thulium–organic framework // *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, Vol. 8, No. 24, P. 11933-11937.

189. Zhang Q., Zhou L., Liu P., Li L., Yang S.-Q., Li Z.-F., Hu T.-L. Integrating tri-mural nanotraps into a microporous metal-organic framework for C₂H₂/CO₂ and C₂H₂/C₂H₄ separation // *Separation and Purification Technology*, 2022, Vol. 296, P. 121404.

190. Ye Y., Ma Z., Lin R.-B., Krishna R., Zhou W., Lin Q., Zhang Z., Xiang S., Chen B. Pore Space Partition within a Metal–Organic Framework for Highly Efficient C₂H₂/CO₂ Separation // *Journal of the American Chemical Society*, 2019, Vol. 141, No. 9, P. 4130-4136.

191. He M., Xu T., Jiang Z., Yang L., Zou Y., Xia F., Wang X., Wang X., He Y. Incorporation of bifunctional aminopyridine into an NbO-type MOF for the markedly enhanced adsorption of CO₂ and C₂H₂ over CH₄ // *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2019, Vol. 6, No. 5, P. 1177-1183.

192. Belmabkhout Y., Zhang Z., Adil K., Bhatt P.M., Cadiau A., Solovyeva V., Xing H., Eddaoudi M. Hydrocarbon recovery using ultra-microporous fluorinated MOF platform with and without uncoordinated metal sites: I- structure properties relationships for C₂H₂/C₂H₄

and CO₂/C₂H₂ separation // *Chemical Engineering Journal*, 2019, Vol. 359, P. 32-36.

193. Niu Z., Cui X., Pham T., Verma G., Lan P.C., Shan C., Xing H., Forrest K.A., Suepaul S., Space B., Nafady A., Al-Enizi A.M., Ma S. A MOF-based Ultra-Strong Acetylene Nano-trap for Highly Efficient C₂H₂/CO₂ Separation // *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, Vol. 60, No. 10, P. 5283-5288.

194. Lu T.-T., Fan Y.-Y., Wang X.-N., Wang Q., Li B. A microporous chromium-organic framework fabricated via solvent-assisted metal metathesis for C₂H₂/CO₂ separation // *Dalton Transactions*, 2022, Vol. 51, No. 31, P. 11658-11664.

195. Kolokolov D.I., Lim D.-W., Kitagawa H. Characterization of Proton Dynamics for the Understanding of Conduction Mechanism in Proton Conductive Metal-Organic Frameworks // *The Chemical Record*, 2020, Vol. 20, No. 11, P. 1297-1313.

196. Ponomareva V.G., Cheplakova A.M., Kovalenko K.A., Fedin V.P. Exceptionally Stable H₃PO₄@MIL-100 System: A Correlation between Proton Conduction and Water Adsorption Properties // *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, Vol. 124, No. 42, P. 23143-23149.

197. Yu X.-L., Pavlov D.I., Ryadun A.A., Potapov A.S., Fedin V.P. Synthesis, Crystal Structure, And Luminescence Of The One-Dimensional Lanthanum(III) Coordination Polymer With 2,6-Bis (3,5-Dicarboxyphenoxy)Pyridine // *Journal of Structural Chemistry*, 2022, Vol. 63, No. 12, P. 2028-2036.

198. Yu X., Ryadun A.A., Pavlov D.I., Guselnikova T.Y., Potapov A.S., Fedin V.P. Highly Luminescent Lanthanide Metal-Organic Frameworks with Tunable Color for Nanomolar Detection of Iron(III), Ofloxacin and Gossypol and Anti-counterfeiting Applications // *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, Vol. 62, No. 35, P. e202306680.

199. Wan Y., Wang J., Shu H., Cheng B., He Z., Wang P., Xia T. Series of Luminescent Lanthanide MOFs with Regular SHG Performance // *Inorganic Chemistry*, 2021, Vol. 60, No. 10, P. 7345-7350.

200. Dang S., Zhang J.-H., Sun Z.-M., Zhang H. Luminescent lanthanide metal-organic frameworks with a large SHG response // *Chemical Communications*, 2012, Vol. 48, No. 90, P. 11139-11141.

201. Fu Z.-Y., Hu S.-M., Du W.-X., Zhang J.-J., Xiang S.-C., Wu X.-T. Syntheses and

structures of two new coordination polymers: [Cu(C₁₄H₉O₄)(C₁₄H₁₀O₄)C₁₂H₁₂N₂] and [Ag(C₁₄H₉O₄)(C₁₃H₁₄N₂)]·0.5H₂O // *Jiegou Huaxue*, 2004, Vol. 23, No. 2, P. 176-182.

202. Zhang J., Bu J.T., Chen S., Wu T., Zheng S., Chen Y., Nieto R.A., Feng P., Bu X. Urothermal Synthesis of Crystalline Porous Materials // *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, Vol. 49, No. 47, P. 8876-8879.

203. Sravani V.V., Gupta S.K., Sreenivasulu B., Gangopadhyay P., Rao C.V.S.B., Suresh A., Sivaraman N. Bright green emitting Terbium-MOF with high quantum yield achieved through post synthetic modifications // *Optical Materials*, 2022, Vol. 133, P. 112944.

204. Alzard R.H., Siddig L.A., Saleh N., Nguyen H.L., Nguyen Q.A.T., Ho T.H., Bui V.Q., Sethupathi K., Sreejith P.K., Alzamly A. A new mode of luminescence in lanthanide oxalates metal–organic frameworks // *Scientific Reports*, 2022, Vol. 12, No. 1, P. 18812.

205. Bartolomé E., Arauzo A., Herce S., Palau A., Mestres N., Fuertes S., Sevilla P., Settineri N.S., Navarro-Spreafico L., González J., Sañudo E.C. Luminescent and Magnetic Tb-MOF Flakes Deposited on Silicon // *Molecules*, 2021, Vol. 26, No. 18, P. 5503.

206. Steemers F.J., Verboom W., Reinhoudt D.N., van der Tol E.B., Verhoeven J.W. New Sensitizer-Modified Calix[4]arenes Enabling Near-UV Excitation of Complexed Luminescent Lanthanide Ions // *Journal of the American Chemical Society*, 1995, Vol. 117, No. 37, P. 9408-9414.

207. Gao C., Kirillov A.M., Dou W., Tang X., Liu L., Yan X., Xie Y., Zang P., Liu W., Tang Y. Self-Assembly Synthesis, Structural Features, and Photophysical Properties of Dilanthanide Complexes Derived from a Novel Amide Type Ligand: Energy Transfer from Tb(III) to Eu(III) in a Heterodinuclear Derivative // *Inorganic Chemistry*, 2014, Vol. 53, No. 2, P. 935-942.

208. Xia T., Cao W., Cui Y., Yang Y., Qian G., State Key Laboratory of Silicon Materials, Cyrus Tang Center for Sensor Materials and Applications, School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China Water-sensitive multicolor luminescence in lanthanide-organic framework for anti-counterfeiting // *Opto-Electronic Advances*, 2021, Vol. 4, No. 8, P. 200063-200063.

209. Armelao L., Quici S., Barigelletti F., Accorsi G., Bottaro G., Cavazzini M., Tondello E. Design of luminescent lanthanide complexes: From molecules to highly efficient photo-emitting materials // *Coordination Chemistry Reviews*, 2010, Vol. 254, No. 5-6,

P. 487-505.

210. 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 // *Journal of Luminescence*, 1997, Vol. 75, No. 2, P. 149-169.

211. Hooda P., Taxak V.B., Malik R.K., Khatri S., Phogat P., Khatkar S.P., Dalal M., Kumar R. Augmentation of photophysical features and Judd–Ofelt analysis of extensively green glowing terbium (III) complexes with nitrogen donor ancillary ligands // *Photochemical & Photobiological Sciences*, 2022, Vol. 21, No. 11, P. 2011-2034.

212. 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 // *Dyes and Pigments*, 2022, Vol. 199, P. 110078.

213. Shavaleev N.M., Eliseeva S.V., Scopelliti R., Bünzli J.-C.G. Influence of Symmetry on the Luminescence and Radiative Lifetime of Nine-Coordinate Europium Complexes // *Inorganic Chemistry*, 2015, Vol. 54, No. 18, P. 9166-9173.

214. Zhong F., Li C., Xie Y., Xu H., Gao J. Titanium metal-organic framework nanorods for highly sensitive nitroaromatic explosives detection and nanomolar sensing of Fe³⁺ // *Journal of Solid State Chemistry*, 2019, Vol. 278, P. 120892.

215. Li J., Zhao Y.-X., Wu Q., Yang H., Lu J., Ma H.-Y., Wang S.-N., Li Y.-W. A Cd-MOF fluorescence sensor with dual functional sites for efficient detection of metal ions in multifarious water environments // *CrystEngComm*, 2021, Vol. 23, No. 47, P. 8392-8403.

216. Zhou Z., Shang M., Yao Z., Zhang J. Eu-MOF fluorescent fiber detector based on polyacrylonitrile: A highly selective and sensitive luminescence sensor for trace amounts of Fe³⁺ // *Dyes and Pigments*, 2022, Vol. 198, P. 110016.

217. Yang D., Lu L., Feng S., Zhu M. First Ln-MOF as a trifunctional luminescent probe for the efficient sensing of aspartic acid, Fe³⁺ and DMSO // *Dalton Transactions*, 2020, Vol. 49, No. 22, P. 7514-7524.

218. Han M.-L., Xu G.-W., Li D.-S., Azofra L.M., Zhao J., Chen B., Sun C. A Terbium-Organic Framework Material for Highly Sensitive Sensing of Fe³⁺ in Aqueous and Biological Systems: Experimental Studies and Theoretical Analysis // *ChemistrySelect*, 2016,

Vol. 1, No. 13, P. 3555-3561.

219. Liu S., Ding S.-R., Niu Y.-H., Sun P.-J., Qing H.-D., Li L.-L., Wang W.-Z. Two new 3D lanthanide-organic frameworks based on rod-shaped metal-carboxylate chain SBU: Synthesis, characterization and luminescent detection of Fe³⁺ and S²⁻ in aqueous solution // *Journal of Solid State Chemistry*, 2022, Vol. 312, P. 123169.

220. Xia Y.-F., Bao G.-M., Peng X.-X., Wu X.-Y., Lu H.-F., Zhong Y.-F., Li W., He J.-X., Liu S.-Y., Fan Q., Li S.-H., Xiao W., Yuan H.-Q. A highly water-stable dual-emission fluorescent probe based on Eu³⁺-loaded MOF for the simultaneous detection and quantification of Fe³⁺ and Al³⁺ in swine wastewater // *Analytica Chimica Acta*, 2022, Vol. 1221, P. 340115.

221. Li C.-P., Long W.-W., Lei Z., Guo L., Xie M.-J., Lü J., Zhu X.-D. Anionic metal-organic framework as a unique turn-on fluorescent chemical sensor for ultra-sensitive detection of antibiotics // *Chemical Communications*, 2020, Vol. 56, No. 82, P. 12403-12406.

222. Xiao J., Liu M., Tian F., Liu Z. Stable Europium-based Metal-Organic Frameworks for Naked-eye Ultrasensitive Detecting Fluoroquinolones Antibiotics // *Inorganic Chemistry*, 2021, Vol. 60, No. 7, P. 5282-5289.

223. Sun W., Li M., Fan J., Peng X. Activity-Based Sensing and Theranostic Probes Based on Photoinduced Electron Transfer // *Accounts of Chemical Research*, 2019, Vol. 52, No. 10, P. 2818-2831.

ПРИЛОЖЕНИЕ

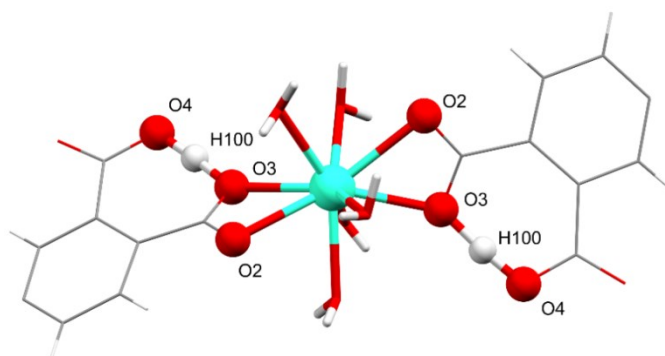


Рис. П1. Фрагмент молекулярной структуры соединения NICS-1-Tb, демонстрирующий водородную связь между координированной и некоординированной карбоксильными группами. Атом водорода (серый, H100), разупорядочен по двум эквивалентным позициям.

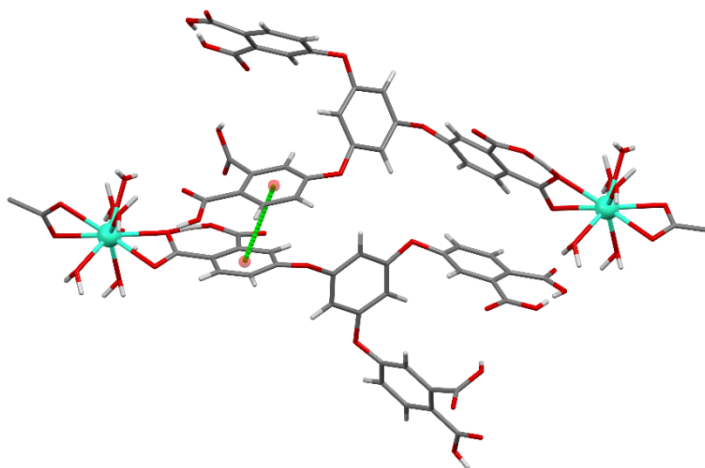


Рис. П2. Фрагмент кристаллической структуры соединения NICS-1-Tb, демонстрирующий π - π взаимодействие между бензольными кольцами двух молекул (зеленый пунктир).

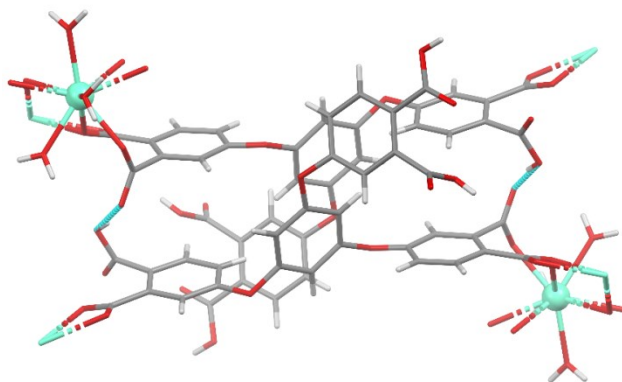


Рис. П3. Фрагмент кристаллической структуры соединения NICS-1-Eu, демонстрирующий водородные связи между координированной карбоксилатной и некоординированной карбоксильной группами в двух различных координационных полимерных цепях. Вид вдоль кристаллографической оси *b*.

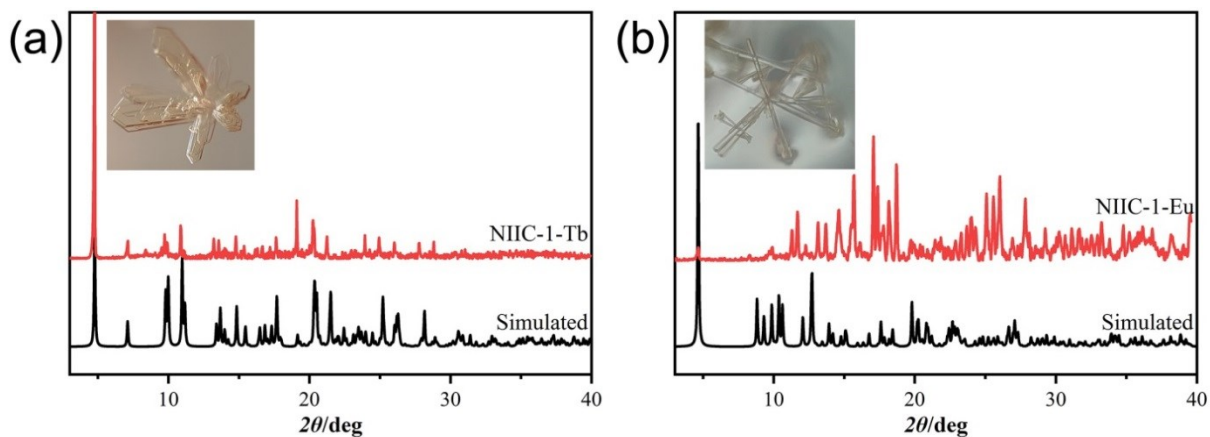


Рис. П4. Теоретические и экспериментальные дифрактограммы соединений NIIC-1-Tb (a) и NIIC-1-Eu (b). На вставках приведены фотографические изображения монокристаллов соответствующих соединений.

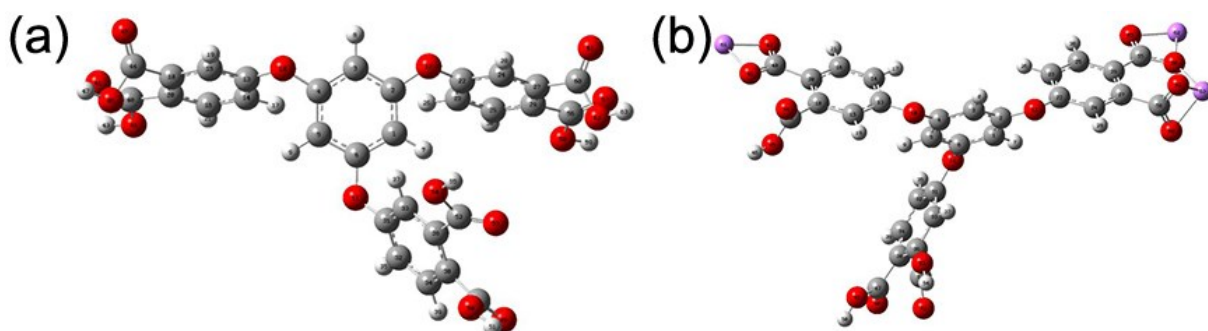


Рис. П5. Оптимизированные геометрии H_6L^1 (a) и $Li_3H_3L^1$ (b), полученные на уровне теории B3LYP[GD3BJ] 6-31+G(d).

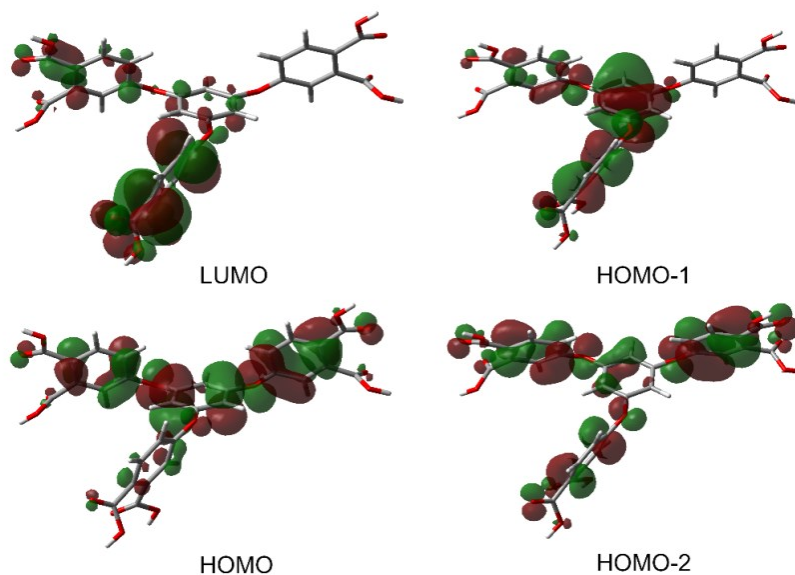


Рис. П6. Изоповерхности (при $0.02 \text{ e/Bo}r^3$) молекулярных орбиталей основного состояния H_6L^1 , рассчитанные на уровне теории B3LYP[GD3BJ] 6-31+G(d).

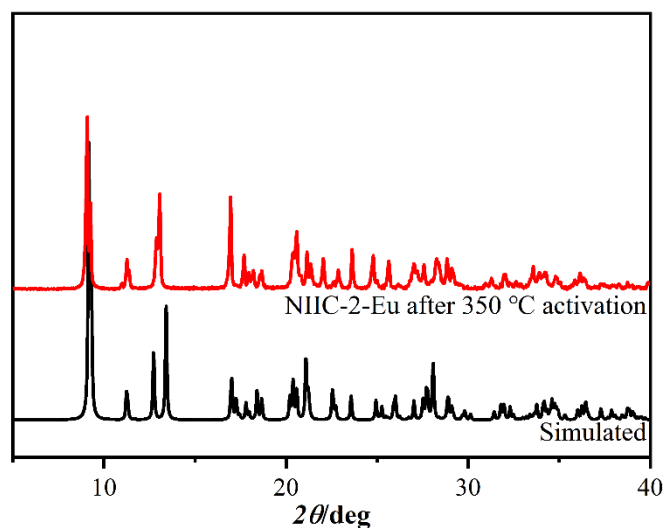


Рис. П7. Расчетная и экспериментальные диффрактограммы NiIC-2-Eu после прогрева при 350 °С.

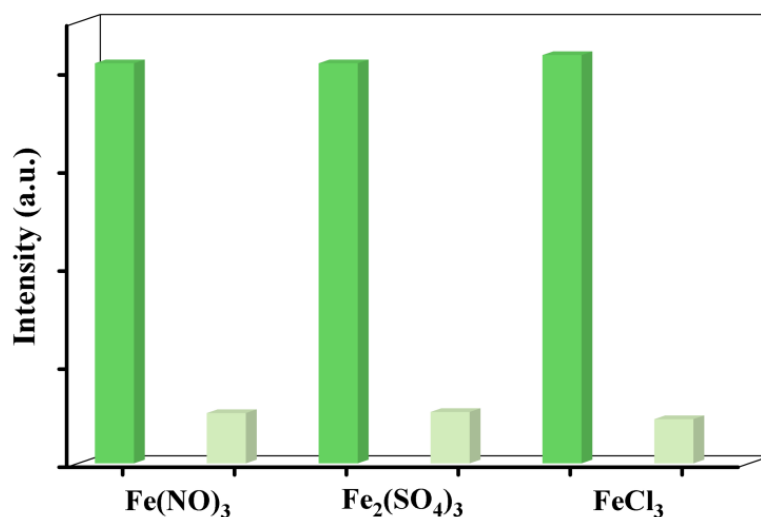


Рис. П8. Интенсивности эмиссии (при 550 нм, $\lambda_{ex}=320$ нм) холостых суспензий NiIC-2-Tb (зеленые столбики) и после добавления различных солей железа(III) (светло-зеленые столбики), концентрация Fe^{3+} во всех случаях составляет 10^{-4} моль/л.

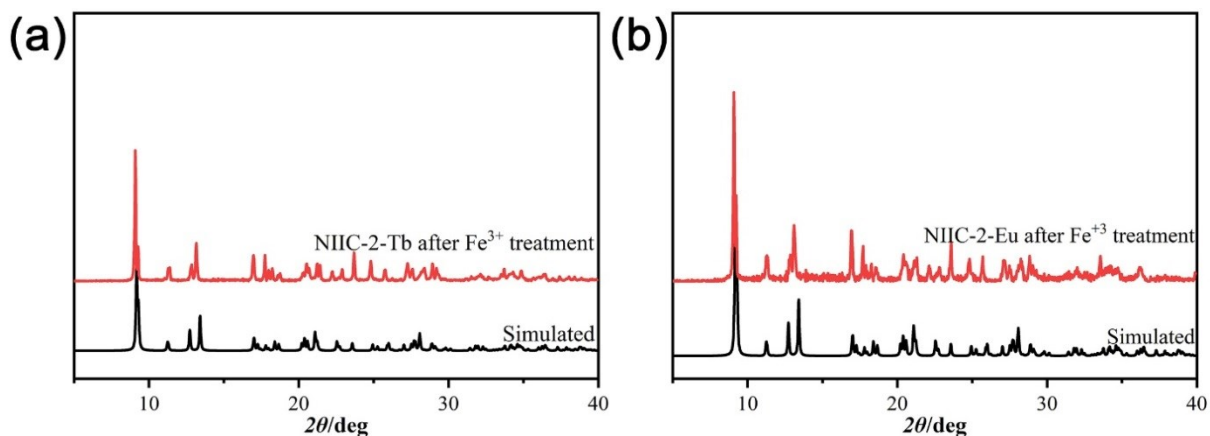


Рис. П9. Расчетные и экспериментальные диффрактограммы соединений NiIC-2-Tb (a) и NiIC-2-Eu (b) после обработки раствором Fe^{3+} ($C = 10^{-5}$ моль/л).

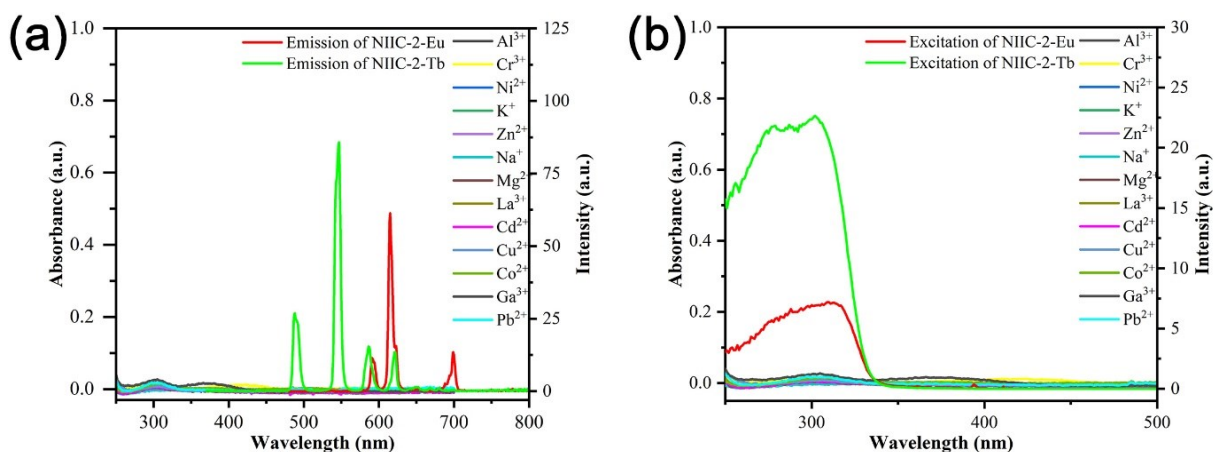


Рис. П10. УФ спектр мешающих ионов ($C = 10^{-4}$ моль/л) и спектры эмиссии (а) и возбуждения (б) НИИС-2-Тб и НИИС-2-Еу в водной суспензии.

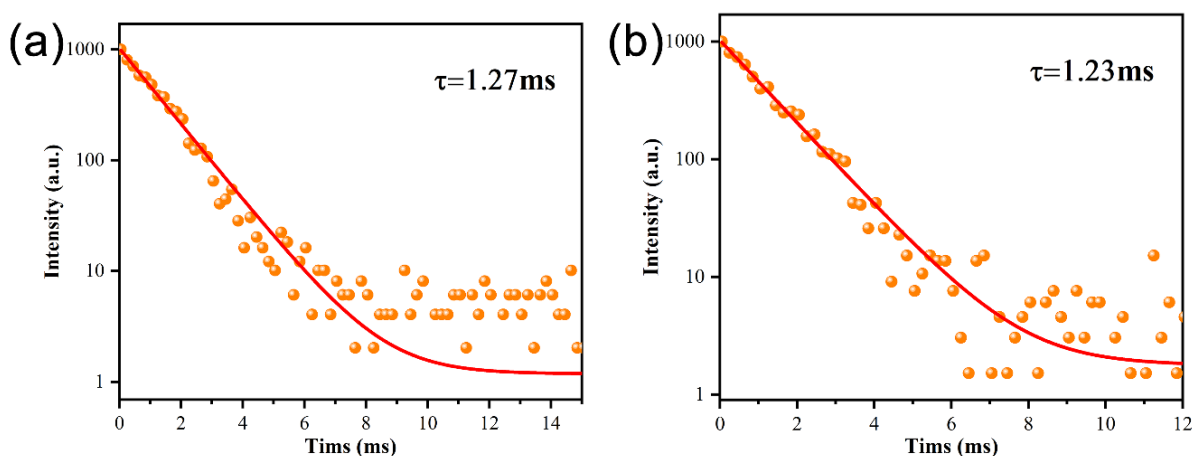


Рис. П11. Кривые затухания люминесценции НИИС-2-Тб до (а) и после (б) добавления ионов Fe³⁺ (10^{-4} моль/л) при комнатной температуре.

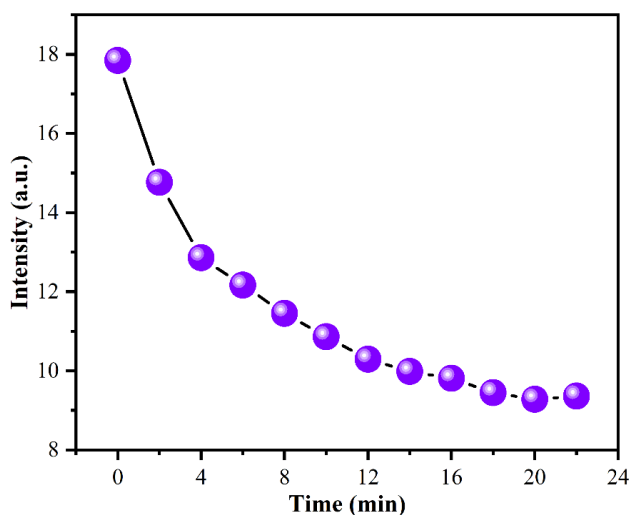


Рис. П12. Интенсивность эмиссии водной суспензии НИИС-2-Тб после добавления госсипола в зависимости от времени экспозиции.

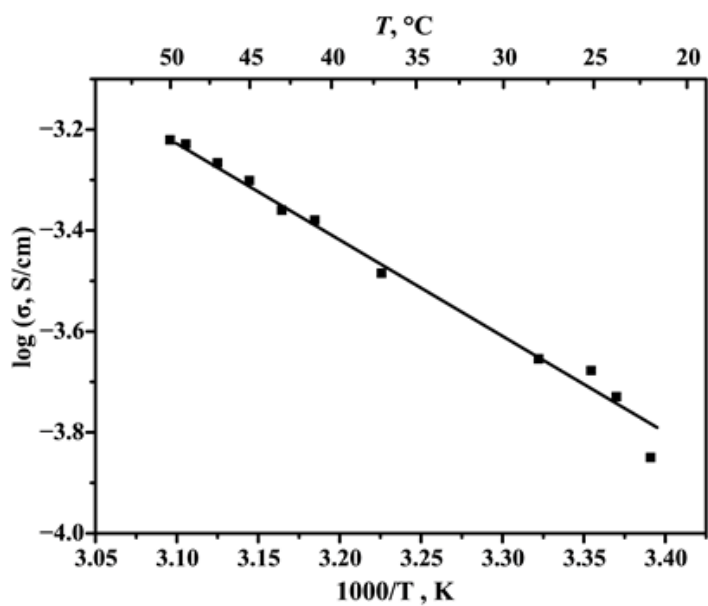


Рис. П13. Температурная зависимость протонной проводимости NIIC-2-Eu при относительной влажности 100%.

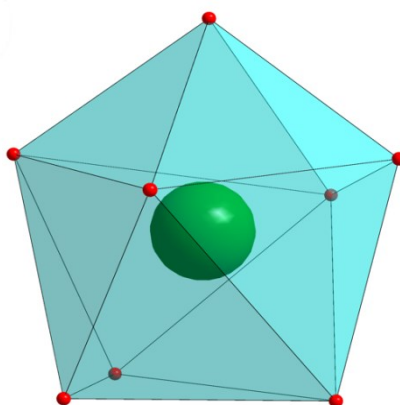


Рис. П14. Координационное окружение иона Tb^{3+} в NIIC-3-Tb.

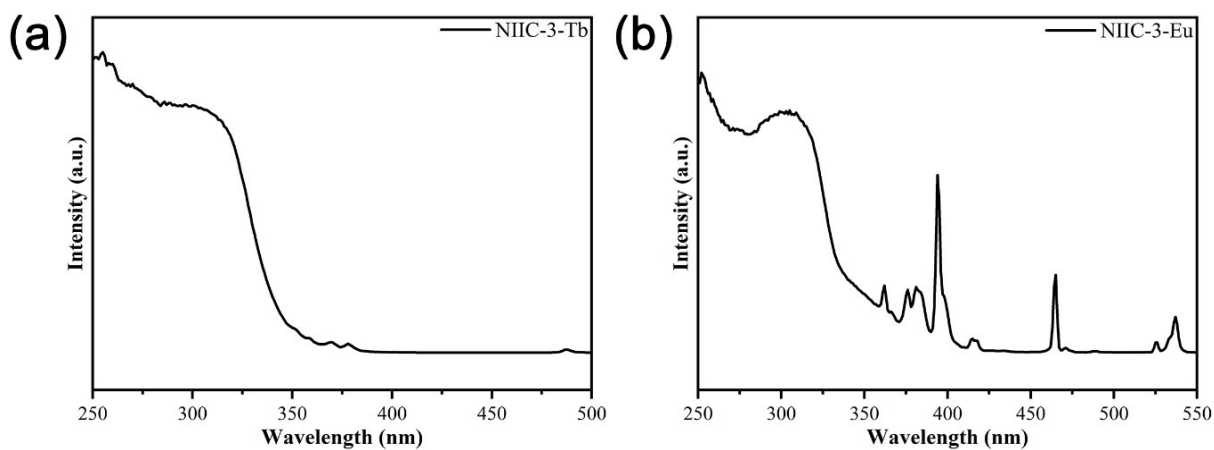


Рис. П15. Спектры возбуждения NIIC-3-Tb (a) и NIIC-3-Eu (b).

Таблица П1. Кристаллографические параметры и детали дифракционного эксперимента для НИС-1-Тб и НИС-1-Еу.

Соединение	НИС-1-Тб	НИС-1-Еу
Брутто-формула	$C_{60}H_{43}O_{35}Tb$	$C_{30}H_{29}EuO_{22}$
Мол. масса	1481.85	893.49
Температура, К	150(2)	150.00
Сингония	Моноклинная	Триклинная
Пр. гр.	$C2/c$	$P-1$
$a, \text{Å}$	38.585(2)	8.66180(10)
$b, \text{Å}$	13.1992(7)	10.0305(2)
$c, \text{Å}$	11.9356(7)	19.2763(3)
$\alpha, ^\circ$	90	87.9920(10)
$\beta, ^\circ$	106.289(2)	80.1830(10)
$\gamma, ^\circ$	90	87.1930(10)
$V, \text{Å}^3$	5834.6(6)	1647.66(5)
Z	4	2
$\rho_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	1.687	1.801
$\mu, \text{мм}^{-1}$	1.320	2.000
$F(000)$	2988.0	896.0
Независимых отражений	9710	5809
R_{int}	0.0508	0.0405
R_{sigma}	0.0445	0.0402
GOOF	1.061	1.036
R -фактор [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0353, wR_2 = 0.0756$	$R_1 = 0.0263, wR_2 = 0.0547$
R -фактор (всех отражения)	$R_1 = 0.0458, wR_2 = 0.0786$	$R_1 = 0.0295, wR_2 = 0.0565$

Таблица П2. Кристаллографические параметры и детали дифракционного эксперимента для NiIC-2-Tb и NiIC-2-Eu.

Соединение	NiIC-2-Tb	NiIC-2-Eu
Брутто-формула	C ₁₈ H ₁₂ NO ₁₀ Tb	C ₁₇ H ₁₁ EuN _{0.5} O _{10.25}
Мол. масса	561.21	538.22
Температура, К	150(2)	150(2)
Сингония	Триклинная	Триклинная
Пр. гр.	P-1	P-1
<i>a</i> , Å	9.5058(7)	9.5701(9)
<i>b</i> , Å	10.4879(7)	10.5245(10)
<i>c</i> , Å	10.6391(7)	10.6495(8)
α , °	82.286(2)	81.949(3)
β , °	65.066(2)	64.876(3)
γ , °	65.141(2)	65.100(3)
<i>V</i> , Å ³	871.50(11)	879.89(14)
<i>Z</i>	2	2
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	2.139	2.031
μ , мм ⁻¹	4.121	3.624
F(000)	544.0	523.0
Независимых отражений	4881	3297
<i>R</i> _{int}	0.0577	0.1097
<i>R</i> _{sigma}	0.0628	0.1195
GOOF	1.079	0.983
<i>R</i> -факторы [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0379, <i>wR</i> ₂ = 0.0839	<i>R</i> ₁ = 0.0558, <i>wR</i> ₂ = 0.1215
<i>R</i> -факторы (всех отражений)	<i>R</i> ₁ = 0.0455, <i>wR</i> ₂ = 0.0877	<i>R</i> ₁ = 0.0832, <i>wR</i> ₂ = 0.1330

Таблица ПЗ. Кристаллографические параметры и детали дифракционного эксперимента для НИС-3-La, НИС-3-Tb и НИС-3-Eu.

Соединение	НИС-3-La	НИС-3-Tb	НИС-3-Eu
Брутто-формула	C ₄₂ H ₃₅ N ₂ O ₂₆ La	C ₂₁ H ₁₆ NO ₁₃ Tb	C ₂₁ H ₁₆ EuNO ₁₃
Мол. масса	1140.65	649.27	642.31
Температура, К	140(2)	130.00(10)	130.01(10)
Сингония	Триклинная	Триклинная	Триклинная
Пр. гр.	P-1	P-1	P-1
<i>a</i> , Å	8.5563(2)	9.1387(3)	9.1787(2)
<i>b</i> , Å	13.8338(3)	9.4013(3)	9.4490(2)
<i>c</i> , Å	19.1769(4)	13.9581(7)	13.9159(3)
α , °	76.942(2)	79.313(4)	79.403(2)
β , °	82.782(2)	84.467(4)	84.465(2)
γ , °	80.519(2)	65.318(4)	65.362(2)
<i>V</i> , Å ³	2171.74(9)	1070.52(8)	1078.07(4)
<i>Z</i>	2	2	2
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1.717	2.014	1.979
μ , мм ⁻¹	1.086	3.380	2.986
F(000)	1132.0	636.0	632.0
Независимых отражений	9725	4731	4731
<i>R</i> _{int}	0.0281	0.0296	0.0304
<i>R</i> _{sigma}	0.0427	0.0465	0.0491
GOOF	1.112	1.032	1.025
<i>R</i> -факторы [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0350, <i>wR</i> ₂ = 0.0753	<i>R</i> ₁ = 0.0266, <i>wR</i> ₂ = 0.0582	<i>R</i> ₁ = 0.0265, <i>wR</i> ₂ = 0.0556
<i>R</i> -факторы (всех отражений)	<i>R</i> ₁ = 0.0414, <i>wR</i> ₂ = 0.0782	<i>R</i> ₁ = 0.0297, <i>wR</i> ₂ = 0.0602	<i>R</i> ₁ = 0.0296, <i>wR</i> ₂ = 0.0574

Таблица П4. Критерии формы координационного полиэдра для девятикоординированных металлоцентрах в соединениях NiIC-1-Tb и NiIC-1-Eu.

Полиэдр	NiIC-1-Tb	NiIC-1-Eu
Восьмигранная пирамида	21.087	21.677
Семигранная бипирамида	18.050	16.760
Трехскатный купол Джонсона	16.028	13.170
Удлиненная четырехугольная пирамида	10.952	9.331
Spherical-relaxed capped cube	9.966	8.153
Нарощенная квадратная антипризма	2.854	2.477
Spherical capped square antiprism	1.929	1.499
Трижды наращенная треугольная призма	3.311	3.171
Spherical tricapped trigonal prism	2.226	2.239
Трижды отсечённый икосаэдр	13.304	12.804
Hula-hoop	10.779	10.386
«Маффин»	1.522	1.059

Таблица П5. Геометрические параметры водородных связей в соединении NiIC-1-Tb.

Водородная связь	$d(D\cdots A)$, Å	$\angle(D-H\cdots A)$, °
O20-H \cdots O16	3.290(3)	138(3)
O20-H \cdots O10	2.720(3)	166(3)
O14-H \cdots O15	2.627(3)	169(3)
O19-H \cdots O12	2.844(3)	144(3)
O19-H \cdots O15	2.759(3)	147(3)
O11-H \cdots O4	3.096(2)	132(3)
O11-H \cdots O5	2.593(2)	166(3)
C3-H \cdots O14	3.441(3)	152(3)

Таблица П6. Геометрические параметры водородных связей в соединении NiIC-1-Eu.

Водородная связь	$d(D\cdots A)$, Å	$\angle(D-H\cdots A)$, °
O9-H \cdots O11	2.847(4)	171
O11-H \cdots O14	2.556(4)	170
O2-H \cdots O15	3.278(5)	172
O11-H \cdots O20	3.467(4)	159
O29-H \cdots O13	3.338(5)	141

Таблица П7. Расчетные и экспериментальные геометрические параметры H_3L^{3-} .

Параметр ¹	Выч. ²	Эксп. ³	Параметр ¹	Выч. ²	Эксп. ³
d(C2–O12)	1.378	1.388	d(C29–C55)	1.493	1.509
d(C4–O10)	1.380	1.408	d(C55–O56)	1.305	1.255
d(C6–O11)	1.388	1.380	d(C55–O57)	1.271	1.256
d(C18–C43)	1.506	1.505	d(C36–C51)	1.496	1.509
d(C43–O44)	1.212	1.201	d(C51–O52)	1.213	1.195
d(C43–O45)	1.354	1.319	d(C51–O53)	1.357	1.311
d(C20–C40)	1.494	1.498	d(C38–C47)	1.494	1.489
d(C40–O41)	1.277	1.265	d(C47–O48)	1.215	1.208
d(C40–O42)	1.278	1.262	d(C47–O49)	1.353	1.307
d(C27–C58)	1.507	1.484	Θ (C4–O10–C13–C14)	39.0	31.8
d(C58–O59)	1.266	1.292	Θ (C6–O11–C31–C33)	157.9	141.8
d(C58–O60)	1.266	1.248	Θ (C2–O12–C22–C23)	37.6	134.4

¹ Нумерация атомов соответствует рассчитанной структуре;

² Получены из оптимизации геометрии $\text{Li}^3\text{H}^3\text{L}$ на уровне теории B3LYP[GD3BJ] 6-31+G(d);

³ По данным PCA соединения NiIC-1-Eu.

Таблица П8. Критерии меры формы (S) для восьмикоординированных металлоцентров центров в соединениях NiIC-2-Tb и NiIC-2-Eu.

Полиэдр	NiIC-2-Tb	NiIC-2-Eu
Восьмиугольник	29.844	30.007
Семиугольная пирамида	24.107	23.905
Гексагональная бипирамида	15.902	15.848
Куб	11.644	11.986
Квадратная антипризма	1.963	2.207
Треугольный додекаэдр	2.105	2.164
Двускатный повернутый бикупол	13.263	12.944
Удлиненная треугольная бипирамида	27.592	27.498
Дважды наращенная треугольная призма Джонсона (J50)	0.974	1.073
Дважды наращенная треугольная призма	0.748	0.819
Плосконосый двуклиноид	3.556	3.660
Триакistetраэдр	11.990	12.281
Удлиненная тригональная бипирамида	24.315	24.084

Таблица П9. Результаты ICP-AES анализа триметаллических NiIC-2-Eu_xTb_yLa_{1-x-y}.

Соотношение Eu:Tb:La в синтезе (мол. %)	Соотношение Eu:Tb:La по данным анализе (мол. %)
20:20:60	23.0:19.5:57.5
15:20:65	16.0:22.7:61.3
1:2:97	3.3:2.7:94.0

Таблица П10. Геометрические параметры водородных связей в соединении NIIC-3-La.

Водородная связь	$d(D\cdots A)$, Å	$\angle(D-H\cdots A)$, °
O4-H \cdots O15	2.618(3)	165
O6-H \cdots O16	2.551(3)	171
O21-H \cdots O23	2.969(4)	145
O17-H \cdots O19	2.401(3)	170

Таблица П11. Шестнадцатеричные коды цветов каждого цветового блока QR-кодов

Eu					
15%	#263800	#26FF00	#261700	#261A00	
100%	#FF3800	#FFFF00	#FF1700	#FF1A00	
2%	#053800	#05FF00	#051700	#051A00	
17%	#2B3800	#2BFF00	#2B1700	#2B1A00	
	22%	100%	9%	10%	Tb

Tb					
22%	#263800	#FF3800	#053800	#2B3800	
100%	#26FF00	#FFFF00	#05FF00	#2BFF00	
9%	#261400	#FF1700	#051700	#2B1700	
10%	#261A00	#FF1A00	#051A00	#2B1A00	
	15%	100%	2%	17%	Eu

Tb					
22%	#003800	#009c00	#002800	#002900	
100%	#009c00	#00ff00	#008b00	#008d00	
9%	#002800	#008b00	#001700	#001900	
10%	#002900	#008d00	#001900	#001a00	
	22%	100%	9%	10%	Tb

Eu					
15%	#260000	#930000	#160000	#290000	
100%	#930000	#ff0000	#820000	#950000	
2%	#160000	#820000	#050000	#180000	
17%	#290000	#950000	#180000	#2b0000	
	15%	100%	2%	17%	Eu