

На правах рукописи



**Рогожин Антон Федорович**

**ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ  
ЛАНТАНОИДОВ И ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ С  
АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ МЯГКООСНОВНЫМИ ПОЛИТОПНЫМИ  
ЛИГАНДАМИ**

1.4.8 – Химия элементоорганических соединений  
(химические науки)

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

**Нижний Новгород – 2025**

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлоорганической им. Г. А. Разуваева Российской академии наук (ИМХ РАН), в секторе комплексов редкоземельных элементов.

**Научный руководитель:**

**Бочкарев Михаил Николаевич**, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник, руководитель сектора Комплексов редкоземельных элементов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук

**Официальные оппоненты:**

**Уточникова Валентина Владимировна**,  
доктор химических наук, профессор факультета  
наук о материалах ФГБОУ ВО «Московский  
государственный университет имени М.В.  
Ломоносова»

**Заирев Рустэм Равилевич**, кандидат  
химических наук, старший научный сотрудник  
лаборатории физико-химии супрамолекулярных  
структур Института органической и физической  
химии им. А.Е. Арбузова - обособленного  
структурного подразделения ФГБУН  
«Федеральный исследовательский центр  
«Казанский НОЦ РАН»

**Ведущая организация:**

Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт неорганической  
химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения  
Российской академии наук

Захщита состоится «02» марта 2026 г. в 13 часов на заседании диссертационного совета 99.0.041.02 на базе ННГУ им. Н.И. Лобачевского по адресу: пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603022

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ННГУ им. Н.И. Лобачевского и на сайте организации по адресу: <https://diss.unn.ru/1613>

Отзывы на автореферат просим направлять в одном экземпляре по адресу:  
603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5, к. 148, ННГУ им. Н.И. Лобачевского, ученому секретарю диссертационного совета 99.0.041.02 О.Г. Замышляевой, e-mail: zam.olga@mail.ru

Автореферат разослан 21 января 2026 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
доктор химических наук, доцент

**О.Г. Замышляева**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Координационные полимеры (КП) и металл-органические координационные полимеры (МОКП), содержащие поры, активно исследуются благодаря наличию у них востребованных в современных технологиях свойств. В частности, эти соединения используются в качестве материалов газоразделительных мембран, катализаторов, магнетиков, а также сцинтилляторов, средств доставки лекарственных препаратов, люминофоров и функциональных материалов для полупроводниковых устройств.

Использование лантаноидов для дизайна КП и МОКП привлекательно с учетом наличия у них металл-центрированной люминесценции, обусловленной  $f\text{-}f$  переходами, которая является характеристичной для каждого элемента и охватывает широкую область спектрального диапазона от ближнего УФ до ближнего ИК. Люминесцентные материалы на основе лантаноидов могут применяться для защитных меток, в биомедицине, органических светоизлучающих диодах, дисплеях и лазерах. В МОКП на основе ионов лантаноидов органические лигандаы могут выполнять не только связывающие функции, формируя различные металл-органические каркасы, но и осуществлять «антеннную» функцию, участвуя в поглощении и переносе энергии возбуждения на ион лантаноида. Это свойство является важным, так как низкие коэффициенты экстинкции  $f\text{-}f$  переходов создают серьезные препятствия для реализации преимуществ лантаноидной люминесценции.

К известным органическим лигандам, выполняющим как роль строительного блока в МОКП, так и антенн, относятся производные поликарбоновых кислот и азотсодержащих гетероциклов, по природе являющимися жесткими Льюисовскими основаниями, которые прочно связываются с лантаноидами, являющимися жесткими Льюисовскими кислотами, и образуют устойчивые соединения. Вместе с тем, в координационной химии лантаноидов известно значительное количество комплексов с мягкоосновными азотсодержащими гетероциклическими лигандами. В частности, комплексы лантаноидов с фенолятами и тиофенолятами, содержащими бензоксазольные и бензотиазольные заместители, демонстрируют интенсивную металл-центрированную фото- и электролюминесценцию как в видимом, так и в ближнем ИК-диапазонах. Кроме того, комплексы лантаноидов на основе различных производных 2-меркаптобензотиазола демонстрируют интенсивную и длительную эмиссию в ближнем ИК-диапазоне. Однако, к началу докторской работы сведения о координационных полимерах лантаноидов с политопными производными бензотиазольных и бензоксазольных гетероциклов, содержащими функциональные меркапто- или гидроксо-группы, отсутствовали.

Кроме того, количество потенциальных полигидроксильных мягкоосновных линкеров, содержащих такие гетероциклы было ограничено одним примером - бензо[1,2-d:5,4-d']бис(тиазол)-2,6(3H,5H)-дитионом ( $H_2L^1$ ), для которого полностью отсутствовали данные о его использовании в координационной химии.

Таким образом, к началу докторской диссертационного исследования присутствовал значительный пробел в области люминесцентных лантаноидсодержащих МОКП ( $Ln$ -МОКП) с мягкоосновными линкерами. Учитывая данные об эффективных фото- и электролюминесцентных свойствах комплексов лантаноидов с монофункциональными мягкими линкерами, можно было ожидать, что создание  $Ln$ -МОКП на основе родственных этим лигандам полифункциональных линкеров позволит получить новые высоколюминесцентные материалы, востребованные в современных технологиях.

В представленной работе в качестве линкеров для люминесцентных КП и МОКП были использованы тетрацианидоборат анионы и полигидроксильные гетероциклические соединения, содержащие тиазольные, оксазольные и имидазольные фрагменты, а также тио-, оксо- и галогенидные функциональные группы, обладающие различным строением и симметрией.

**Цель докторской диссертации** – синтез люминесцентных КП и МОКП лантаноидов и щелочных металлов с известными и новыми полигидроксильными мягкими азотсодержащими гетероциклическими лигандами и тетрацианидоборатным анионом.

**Объектами исследования** в докторской диссертации являлись полициклические органические соединения, содержащие тиазольные, оксазольные и имидазольные фрагменты, а также тио-, оксо- и галогенидные функциональные группы; молекулярные комплексы, КП и МОКП щелочных металлов ( $Li$ ,  $Na$ ), трехвалентных лантаноидов ( $Nd$ ,  $Gd$ ,  $Tb$ ,  $Er$ ,  $Yb$ ) и двухвалентных европия и иттербия, содержащие анионы полигидроксильных гетероциклических лигандов или тетрацианидобората.

### **Задачи работы**

1. Разработка методик синтеза полициклических органических соединений  $H_2L^2$  –  $H_2L^{12}$ , содержащих тиазол-, оксазол- и имидазольные фрагменты, а также функциональные тио- или оксо- группы: 4,5-дигидробензо[1,2-d:3,4-d']бис(тиазол)-2,7(3H,8H)-дитиона ( $H_2L^2$ ), 4,8-дигидробензо[1,2-d:5,4-d']бис(тиазол)-2,6(3H,5H)-дитиона ( $H_2L^3$ ), 4,4',6,6',7,7'-гексафтор-[5,5'-дibenzo[d]тиазол]-2,2'(3H,3'H)-дитиона ( $H_2L^4$ ), 3,7-дигидробензо[1,2-d:4,5-d']бис(тиазол)-2,6-дитиона ( $H_2L^5$ ), 3,7-дигидробензо[1,2-d:4,5-d']бис(оксазол)-2,6-дитиона ( $H_2L^6$ ), 5,7-дигидробензо[1,2-d:4,5-d']диimidазол-2,6(1H,3H)-дитиона ( $H_2L^7$ ), нафто[1,2-d:6,5-d']бис(тиазол)-2,7(3H,6H)-дитиона ( $H_2L^8$ ), 4,8-дихлор-3,7-дигидробензо[1,2-d:4,5-d']бис(оксазол)-2,6-дитиона ( $H_2L^9$ ), 3,7-дигидробензо[1,2-d:4,5-d']бис(тиазол)-2,6-диона ( $H_2L^{10}$ ), 3,7-дигидро[1,2-d:4,5-

$d^1$ ]бис(оксазол)-2,6-диона ( $H_2L^{11}$ ) и дигидробензо[1,2- $d$ :4,5- $d'$ ]димидаэзол-2,6(1Н,3Н)-диона ( $H_2L^{12}$ ).

2. Синтез динатриевых и дилитиевых солей с полученными лигандами  $H_2L^2$  –  $H_2L^{12}$ . Исследование их молекулярного строения и фотофизических свойств.

3. Синтез МОКП с трехвалентными лантаноидами с использованием синтезированных соединений  $H_2L^2$  –  $H_2L^{12}$  в качестве линкеров. Исследование их молекулярного строения и фотофизических свойств.

4. Синтез МОКП с двухвалентными европием и иттербием и тетрацианидоборатным анионом. Исследование их строения, термической и химической устойчивости и фотолюминесцентных свойств в диапазоне температур 77 - 500 К.

### **Научная новизна**

1. Синтезировано одиннадцать новых полициклических органических соединений  $H_2L^2$ -  $H_2L^{12}$ , содержащих два тиазольных, оксазольных или имидазольных гетероцикла с тио- или оксо- функциональной группой в положении 2, которые имеют потенциал использования в качестве полигидропирофосфатных линкеров для люминесцентных МОКП.

2. Синтезированы координационные соединения щелочных металлов (Li, Na) с дитопными лигандами  $L^1$ -  $L^{12}$ , которые в зависимости от структуры лиганда и способа выделения могут образовывать биядерные молекулярные комплексы, одномерные (1D) или двумерные (2D) КП. Установлено, что способностью к образованию МОКП с этими металлами обладают центрросимметричные лиганды  $L^5$ ,  $L^6$  и  $L^{10}$ .

3. На основании низкотемпературных спектров фосфоресценции динатриевых производных определены энергии триплетных уровней дианионных лигандов  $L^1$ - $L^6$ ,  $L^8$  и  $L^{10}$ .

4. На основе тиосодержащих бистиазола  $H_2L^5$  и бисоксазола  $H_2L^6$  получены координационные соединения трехвалентных лантаноидов, которые в зависимости от лантаноида, типа лиганда и растворителя могут являться ионными или биядерными комплексами, 1D или 2D МОКП, обладающими металл-центрированной фотолюминесценцией (ФЛ).

5. На основе тетрацианидоборатного аниона получены первые трехмерные (3D) пористые МОКП, содержащих в узлах ионы двухвалентных лантаноидов. Показано, что 3D МОКП Eu(II) обладает нехарактерной для соединений двухвалентных лантаноидов высокой термической стабильностью и устойчивостью к воздействию влаги и кислорода воздуха, а также проявляет интенсивную ФЛ, длина волн которой зависит от температуры.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Синтез полициклических органических соединений  $H_2L^2$ -  $H_2L^{12}$ , содержащих тиазольные, оксазольные и имидазольные фрагменты, а также

тио-, оксо- и галогенидные функциональные группы, обладающих различным строением и симметрией.

2. Синтез, строение и люминесцентные свойства координационных соединений щелочных металлов ( $\text{Li}$ ,  $\text{Na}$ ) с дианионными лигандами  $\text{L}^1$ - $\text{L}^{12}$ .

3. Определение энергии триплетных уровней дианионов  $\text{L}^1\text{-L}^6$ ,  $\text{L}^8$  и  $\text{L}^{10}$ . Эти энергии лежат в диапазоне 18900 - 21600  $\text{cm}^{-1}$ .

4. Синтез, строение и люминесцентные свойства 1D и 2D МОКП лантаноидов ( $\text{Ln} = \text{Nd}$ ,  $\text{Gd}$ ,  $\text{Tb}$ ,  $\text{Er}$ ,  $\text{Yb}$ ) с дианионными лигандами  $\text{L}^5$  и  $\text{L}^6$ .

5. Синтез и строение пористых 3D МОКП на основе двухвалентных лантаноидов ( $\text{Ln} = \text{Eu}$ ,  $\text{Yb}$ ) состава  $\{\text{Ln}[\text{B}(\text{CN})_4]_2\cdot\text{THF}\}_n$ . ФЛ свойства и люминесцентный термохромизм  $\{\text{Eu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2\cdot\text{THF}\}_n$  и  $\{\text{Eu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2\}_n$ .

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Синтезирован ряд новых полициклических органических соединений  $\text{H}_2\text{L}^2$ -  $\text{H}_2\text{L}^{12}$ , содержащих тиазольные, оксазольные или имидазольные фрагменты, а также тио- или оксо- функциональную группировки. Синтезированные соединения имеют потенциал применения в качестве дитопных мягкоосновных линкеров для люминесцентных МОКП. Установлены значения триплетных уровней дианионов лигандов  $\text{L}^1\text{-L}^6$ ,  $\text{L}^8$  и  $\text{L}^{10}$ , которые могут быть использованы в виде справочных данных. Продемонстрировано, что мягкие Льюисовские основания могут образовывать устойчивые координационные полимеры с жесткими Льюисовскими кислотами - лантаноидами и щелочными металлами. Впервые синтезированы  $\text{Ln}$ -МОКП, демонстрирующие металлокентрированную эмиссию в ближнем ИК-диапазоне, где в качестве линкера и сенсибилизатора ФЛ используется мягкое основание. В Кембриджской базе структурных данных задепонировано 23 новых структуры. Впервые синтезированы пористые 3D МОКП, содержащие в узлах ионы двухвалентных лантаноидов – европия и иттербия. Яркая термически зависимая ФЛ  $\{\text{Eu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2\cdot\text{THF}\}_n$  позволяет рекомендовать его в качестве материала для изготовления люминесцентного термометра с абсолютной чувствительностью  $5,65 \text{ cm}^{-1}\text{K}^{-1}$  в диапазоне температур 77-500 К.

**Личный вклад автора.** Исследование было выполнено в секторе Комплексов редкоземельных элементов ИМХ РАН. Синтез описанных в работе соединений и исследование их люминесцентных характеристик выполнялись автором лично или при его непосредственном участии. Постановка задач, анализ экспериментальных данных, обобщение результатов и подготовка публикаций по теме диссертации проводились совместно с научным руководителем и соавторами работ. Регистрация ИК-спектров выполнена д.х.н. Кузнецовой О.В. и к.х.н. Хамалетдиновой Н.М, масс-спектры зарегистрированы к.х.н. Ковылиной Т.А., термогравиметрический анализ выполнен Лопатиной Т.И., ЯМР-спектры зарегистрированы Беликововым А.А. (все ИМХ РАН), рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализы выполнены группой РДИ ИМХ РАН в составе к.х.н. Румянцева Р.В., к.х.н. Баранова Е.В., Черкасова А.В., Козловой Е.К. и д.х.н. Фукина Г.К, а также

к.х.н. Павловым Д.И. (ИНХ СО РАН), спектры люминесценции в ИК-диапазоне с временным разрешением записаны к.ф.-м.н. Яблонским А.Н. (ИФМ РАН).

**Апробация работы.** Материалы диссертации были представлены на XII International Conference on Chemistry for Young Scientists "MENDELEEV 2021" (Санкт-Петербург, 2021 г.), всероссийской конференции с международным участием "VII Российский день редких земель" (Казань, 2022 г.), XXVII сессии молодых ученых (технические, естественные, математические науки) (Нижний Новгород, 2022 г.), XX Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений» (Туапсе, 2022 г.), III научной конференции с международным участием «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений» (Казань, 2022 г.), XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в ХХI веке» (Томск, 2023 г.), всероссийской конференции с международным участием «VIII Российский день редких земель» (Нижний Новгород, 2024 г.), XXI международной конференции «Спектроскопия координационных соединений» (Туапсе, 2024 г.), кластере конференций по элементоорганической и супрамолекулярной химии «Научные стратегии будущего» (Казань, 2024 г.), XXIX международной Чугаевской конференции по координационной химии (Казань, 2025 г.).

**Публикации.** Результаты работы опубликованы в 6 научных публикациях, индексируемых в отечественных (РИНЦ, Белый список) и международных базах данных (Web of Science и Scopus), и представлены в виде 10 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

**Объем и структура диссертации.** Диссертация изложена на 154 страницах, содержит 96 рисунков, 3 таблицы и 7 схем. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы из 178 наименований.

#### **Соответствие диссертации паспорту специальности.**

Диссертационная работа соответствует заявленной специальности 1.4.8 – химия элементоорганических соединений – химические науки (изложенный материал и полученные результаты соответствуют п.1. «Синтез, выделение и очистка новых соединений»; п.2. «Разработка новых и модификация существующих методов синтеза элементоорганических соединений»; п.6. «Выявление закономерностей типа “структура – свойство”»; п.7. «Выявление практически важных свойств элементоорганических соединений»).

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** обоснованы актуальность темы исследования, выбор объектов исследования, сформулированы цели работы, приведены основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** представлен обзор литературы, разделенный на пять частей, в котором собраны сведения о наиболее распространенных типах линкеров для получения люминесцентных Ln-МОКП, включая синтез, структурные особенности, фотофизические свойства и потенциальные области применения. В первых четырех частях обобщается информация о различных типах линкеров, используемых для дизайна люминесцентных Ln-МОКП - алифатических и ароматических поликарбоновых кислотах, азотсодержащих гетероциклах и цианидометаллатах. Пятый подраздел посвящен Ln-МОКП, содержащим ионы двухвалентных лантаноидов.

**Во второй главе** в четырех частях обсуждаются полученные результаты работы. В первой части описан синтез органических соединений  $H_2L^2$ - $H_2L^{12}$ . Вторая часть посвящена синтезу, изучению структурных особенностей и фотофизических свойств дилитиевых и динатриевых солей с  $H_2L^1$ - $H_2L^{12}$ . В третьей части описывается синтез комплексов и координационных полимеров на основе трехвалентных лантаноидов ( $Ln = Nd, Gd, Tb, Er, Yb$ ) и  $H_2L^5, H_2L^6$ . Четвертая часть посвящена синтезу 3D МОКП на основе двухвалентных европия и иттербия с тетрацианидодоборатными анионами, их термической и химической стабильности, структурного и люминесцентного поведения в диапазоне температур 77 – 500 K.

**В третьей главе** описаны методики синтеза всех представленных в работе соединений и данные физико-химических методов анализа: ИК- и ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии, монокристальной и порошковой рентгеновской дифракции, термогравиметрического и элементного анализа, а также методах исследования фотофизических свойств.

В завершении работы представлены выводы.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### *Синтез полициклических соединений $H_2L^2$ - $H_2L^{12}$*

Для получения целевых полициклических соединений в работе использовались два основных метода. Первый заключается в нуклеофильном замещении атома галогена, находящегося в орто-положении к амино-группе, на соответствующее тио-производное, и последующей конденсации продукта в тиазольный гетероцикл. Второй включает только конденсацию сероуглерода или карбонилсульфида с соответствующими замещенным 2,5-диаминобензолам.

В случае 1,3-диамино-2,4,5,6-тетрафторбензола при конденсации этилксантогената калия была получена смесь двух целевых бистиазолов -  $H_2L^2$  и  $H_2L^3$ , которые затем были разделены методом колоночной хроматографии. Использование 2,2',3,3',5,5',6,6'-октофтор-[1,1'-difенил]-4,4'-диамина в той же реакции привело к образованию  $H_2L^4$  (Схема 1).

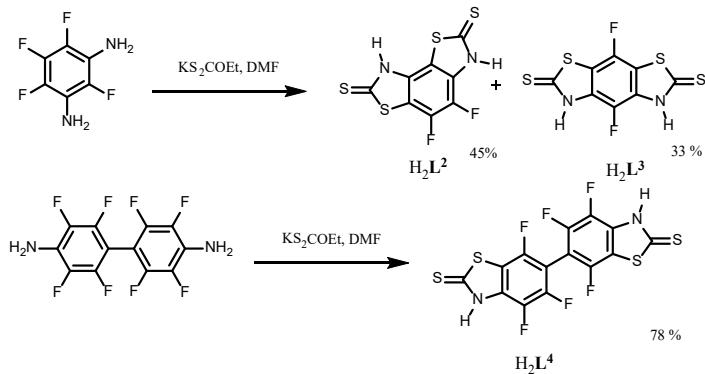


Схема 1. Синтез соединений  $\text{H}_2\text{L}^2$  -  $\text{H}_2\text{L}^4$ .

Синтез центросимметричного изомера  $\text{H}_2\text{L}^1$  – бистиазола  $\text{H}_2\text{L}^5$  осуществлялся методом конденсации сероуглерода и 2,5-диамино-1,4-дитиобензодигидрохлорида. В аналогичных реакциях при использовании других замещенных 2,5-диаминобензолов были получены  $\text{H}_2\text{L}^6$  и  $\text{H}_2\text{L}^7$ , содержащие два оксазольных или имидазольных гетероцикла (Схема 2). Тетрациклическое соединение  $\text{H}_2\text{L}^8$  получено из 2,6-дигидро-1,5-динитронапталина (Схема 3). Синтез  $\text{H}_2\text{L}^9$  был реализован в две стадии, включающие нуклеофильное замещение хлора в 2,5-диамино-3,6-дихлор-1,4-бензохиноне на амино группы и конденсацию дисульфида углерода (Схема 3).

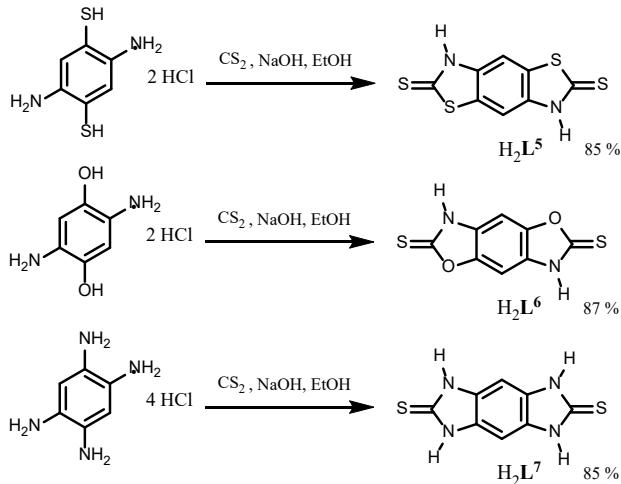


Схема 2. Синтез соединений  $\text{H}_2\text{L}^5$  -  $\text{H}_2\text{L}^7$ .

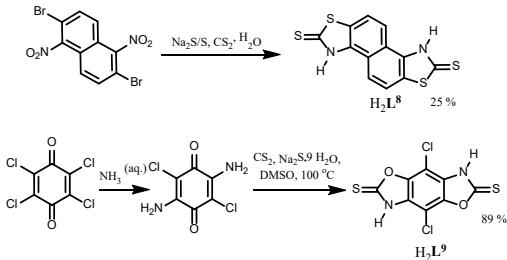


Схема 3. Синтез соединений  $\text{H}_2\text{L}^8$ ,  $\text{H}_2\text{L}^9$ .

Оксо-функционализированные гетероциклические соединения  $\text{H}_2\text{L}^{10}$ - $\text{H}_2\text{L}^{12}$  были получены конденсацией карбонилсульфида, образующегося *in situ* при окислении монооксида углерода серой, с замещенными 2,5-диаминобензолами (Схема 4).

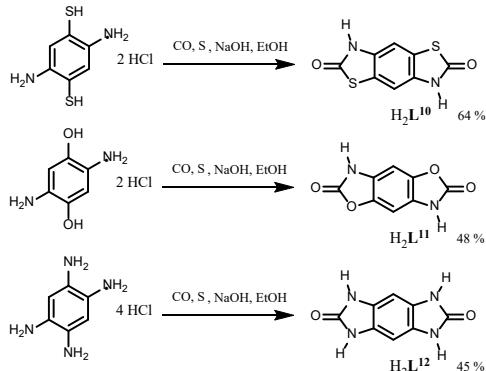


Схема 4. Синтез соединений  $\text{H}_2\text{L}^{10}$ - $\text{H}_2\text{L}^{12}$ .

Полученные продукты устойчивы на воздухе, не летучи, ограниченно растворимы в малополярных растворителях, умеренно растворимы в ДМСО. Наличие в ИК-спектрах соединений  $\text{H}_2\text{L}^2$ - $\text{H}_2\text{L}^{12}$  полосы при  $3400 \text{ cm}^{-1}$ , соответствующей колебаниям N-H связи, указывает на то, что в твердом состоянии они находятся в форме амидного таутомера. Наличие двух функциональных тио- или оксо-группировок во всех этих соединениях позволяют использовать их в качестве дитопных линкеров для дизайна МОКП.

#### *Синтез, строение и люминесцентные свойства координационных соединений щелочных металлов с дианионными лигандами $\text{L}^1$ - $\text{L}^{12}$*

С целью установления координационных возможностей и способности к образованию МОКП, а также для изучения фотофизических

характеристик лигандов  $H_2L^1$ -  $H_2L^{12}$  в дианионной форме были синтезированы их дилитиевые и динатриевые соли.

Для получения целевых соединений были проведены реакции амидных комплексов лития и натрия со свободными лигандами, которые, в зависимости от лиганда, щелочного металла и типа растворителя, привели к образованию молекулярных комплексов или металлокомплексных полимеров (Схема 5).

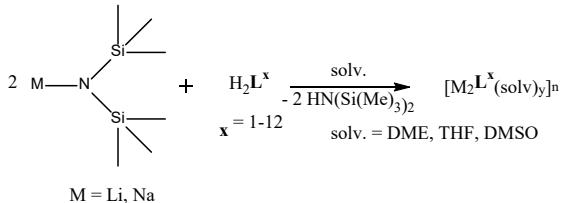


Схема 5. Синтез координационных соединений щелочных металлов.

Методом РСА установлено, что продуктами реакции амида натрия с соединениями  $H_2L^1$ - $H_2L^4$ ,  $H_2L^8$ ,  $H_2L^9$  являются молекулярные динатриевые комплексы состава  $Na_2L^x(solv)_y$ .

При использовании  $H_2L^5$ , продуктом реакции с амидом натрия в среде ТГФ является 2D МОКП состава  $[Na_2L^5(THF)_4]_n$  (Рис. 1а). При замене растворителя на ДМЭ в той же реакции образуется 2D МОКП  $[Na_2L^5(DME)_2]_n$ , обладающий иным строением (Рис. 1б). В МОКП, полученном в среде ТГФ, плоскости гетероциклических лигандов практически параллельны плоскостям полимерного слоя, тогда как в случае МОКП, полученного в среде ДМЭ, между ними образуется угол 49 градусов.

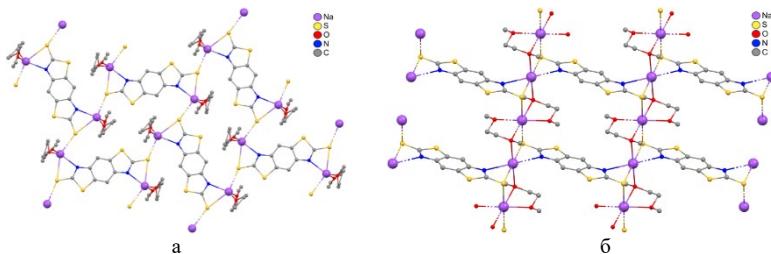


Рис. 1. Фрагменты двумерных слоев МОКП  $[Na_2L^5(THF)_4]_n$  (а) и  $[Na_2L^5(DME)_2]_n$  (б).

В случае литиевых производных с тем же лигандом  $H_2L^5$  в зависимости от условий кристаллизации и используемого растворителя, по данным РСА, образуется два типа продуктов – мономерный комплекс состава  $Li_2L^5(DME)_4$  и 1D МОКП иного состава и строения -  $[Li_2L^5(DMSO)_4(solv)]_n$ ,  $solv = DMSO, THF$ . Причем, в отличие от производных натрия, в комплексах

лития лиганды связаны с металлом монодентатно через атом азота. Несмотря на то, что строение цепочек обоих МОКП подобно (Рис. 2), взаимная ориентация этих полимерных цепей в кристаллах различается (Рис. 3). Так, лиганды в соседних цепях в МОКП, где solv = DMSO параллельны друг другу, тогда как в случае solv = THF, двугранный угол между ними составляет  $70.69^\circ$ .

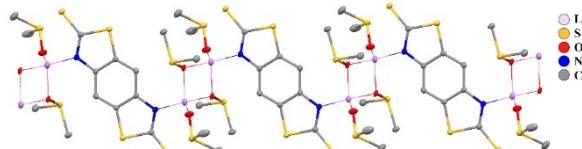


Рис. 2. Фрагмент цепочки в  $[Li_2L^5(DMSO)_4 \cdot (solv)_2]_n$ , solv = DMSO, THF.

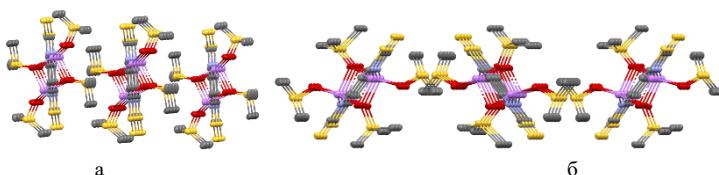


Рис. 3. Взаимное расположение цепочек в МОКП  $[Li_2L^5(DMSO)_4 \cdot (DMSO)_2]_n$  (а) и  $[Li_2L^5(DMSO)_4 \cdot (THF)_2]_n$  (б).

В реакциях амида натрия с бисоксазолом  $H_2L^6$  и бистиазолом  $H_2L^{10}$  в зависимости от условий кристаллизации было выделено и структурно охарактеризовано три соединения полимерного строения -  $[Na_2L^6(DME)_2]_n$ ,  $[Na_2L^6(DMSO)_4]_n$  и  $[Na_2L^{10}(DMSO)_4]_n$ . Несмотря на различие строения металлических узлов, представляющих собой ди-, три-, и тетранатриевые кластеры, все три соединения имеют двумерную структуру (Рис. 4).

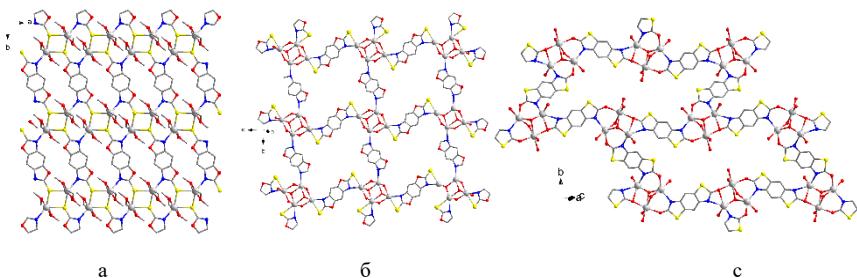


Рис. 4. Фрагмент полимерного слоя  $[Na_2L^6(DME)_2]_n$  (а),  $[Na_2L^6(DMSO)_4]_n$  (б) и  $[Na_2L^{10}(DMSO)_4]_n$  (в).

### *ФЛ свойства координационных соединений щелочных металлов*

2D МОКП на основе бистиазола  $H_2L^5$  –  $[Na_2L^5(THF)_4]_n$  и  $[Na_2L^5(DME)_2]_n$  демонстрируют различное люминесцентное поведение. МОКП

$[Na_2L^5(THF)_4]_n$  люминесцентно неактивен, в то время как кристаллы МОКП  $[Na_2L^5(DME)_2]_n$  демонстрируют яркую зеленую флуоресценцию в широком диапазоне длин волн от 425 до 650 нм как при 298, так и при 77 К (Рис. 5).

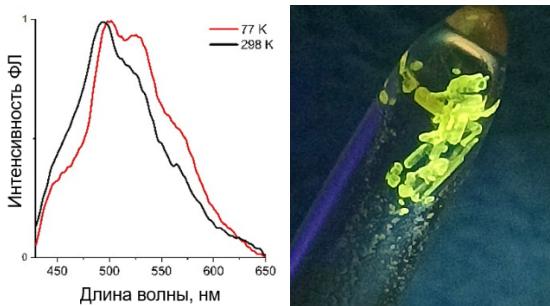


Рис. 5. Спектр ФЛ кристаллов МОКП  $[Na_2L^5(DME)_2]_n$  при 298 и 77 К и фотография их ФЛ при 298 К,  $\lambda_{\text{возб}} = 365$  нм.

Спектры ФЛ  $Li_2L^5(DME)_4$ ,  $[Li_2L^5(DMSO)_4 \cdot (THF)_2]_n$  и  $[Li_2L^5(DMSO)_4 \cdot (DMSO)_2]_n$  существенно отличаются. При температуре 298 К спектры ФЛ представляют собой суперпозицию широких полос флуоресценции в области 400-500 нм с наносекундными временами жизни и фосфоресценции в области 500-750 нм с микросекундными временами жизни (Рис. 6а). При переходе к температуре жидкого азота интенсивность длинноволновой ФЛ значительно увеличивается (Рис. 6б).

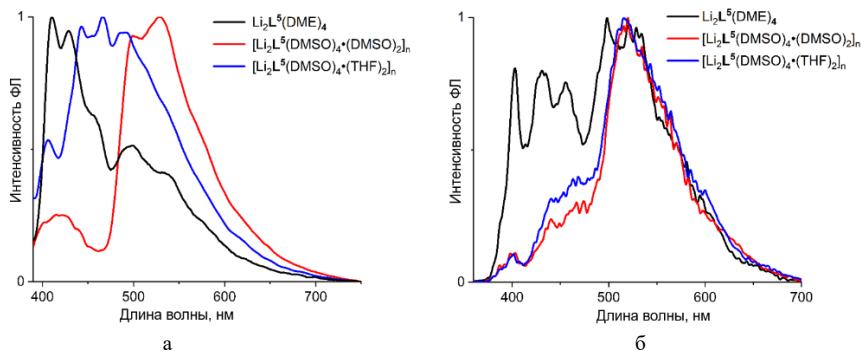


Рис. 6. Спектры ФЛ кристаллов  $Li_2L^5(DME)_4$ ,  $[Li_2L^5(DMSO)_4 \cdot (THF)_2]_n$  и  $[Li_2L^5(DMSO)_4 \cdot (DMSO)_2]_n$  при 298 (а) и 77 К (б),  $\lambda_{\text{возб}} = 365$  нм.

Спектры ФЛ МОКП  $[Na_2L^6(DME)_2]_n$ ,  $[Na_2L^6(DMSO)_4]_n$  и  $[Na_2L^{10}(DMSO)_4]_n$  также состоят из коротковолновой флуоресцентной компоненты с максимумом при 410 нм и фосфоресцентной компоненты в диапазоне 450-650 нм (Рис. 7а). При понижении температуры до 77 К в

спектрах ФЛ увеличивается интенсивность длинноволнового излучения (фосфоресценции) (Рис. 7б) и длительность времени жизни.

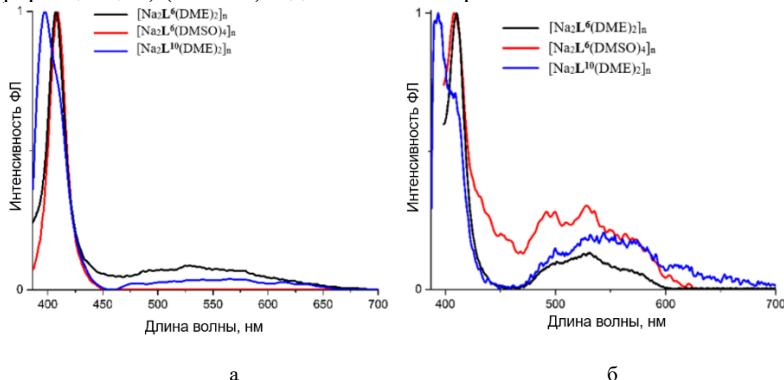


Рис. 7. Спектры ФЛ МОКП  $[Na_2L^6(DME)_2]_n$ ,  $[Na_2L^6(DMSO)_4]_n$ ,  $[Na_2L^{10}(DMSO)_4]_n$  при 298 (а) и 77 К (б),  $\lambda_{возб} = 375$  нм.

Для определения возможности полученных лигандов выступать в качестве сенсибилизаторов лантаноидной люминесценции важной информацией является величина энергии их триплетных уровней. Обычно их определяют по спектрам ФЛ низкотемпературных спектров производных гадолиния, однако в настоящей работе ввиду сложности синтеза гадолиниевых производных, энергии триплетных уровней дианионов  $L^1-L^{12}$  были определены на основании низкотемпературных спектров фосфоресценции разбавленных растворов динатриевых солей.

Динатриевые соли с дианионными лигандами  $L^1-L^6$ ,  $L^8$ ,  $L^{10}$  проявляют интенсивную ФЛ с миллисекундными временами жизни в разбавленных растворах ДМЭ при температуре 77 К. Времена жизни фосфоресценции, а также энергии триплетных уровней, определённые из фосфоресцентных спектров динатриевых солей в ДМЭ, представлены в таблице 1. Из приведенных данных видно, что значения энергий триплетных уровней лигандов находятся в диапазоне 18900-21600 см<sup>-1</sup>.

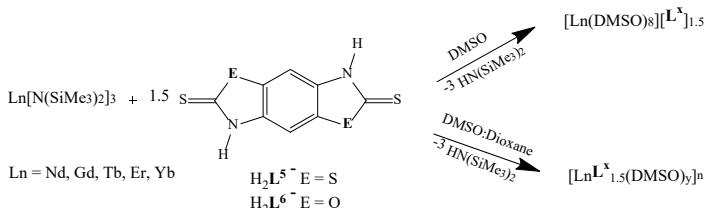
Таблица 1. Времена жизни фосфоресценции  $\tau$  и энергии триплетных уровней  $T_1$  дианионных лигандов  $L^1 - L^6$ ,  $L^8$ ,  $L^{10}$ .

$H_2L^x$ , x	1	2	3	4	5	6	8	10
$\tau$ , мс	26	21	23	1,6	14	550	34	49
$T_1$ , см <sup>-1</sup>	21200	21400	21400	21500	21600	21000	18900	20800

## **Синтез, строение и ФЛ координационных соединений $Ln^{3+}$ с $L^5$ и $L^6$**

Принимая во внимание, что среди полученных лигандов способностью к образованию МОКП со щелочными металлами обладали только соединения  $H_2L^5$  и  $H_2L^6$ , они были использованы для синтеза  $Ln$ -МОКП. Другие линкеры – не образовывали МОКП со щелочными металлами, по-видимому, из-за низкой симметрии или стерических затруднений – наличию атомов галогенов в случае  $H_2L^2$  -  $H_2L^4$  и  $H_2L^9$  или большого объема центрального фрагмента в случае  $H_2L^8$ . В свою очередь, получить комплексы в реакциях с лигандами  $H_2L^7$ ,  $H_2L^{10}$ ,  $H_2L^{11}$  и  $H_2L^{12}$  не удалось ввиду их низкой растворимости.

Реакции бис(трисметилсил)амида комплексов лантаноидов  $\text{Ln}[\text{N}(\text{Si}(\text{Me})_3)_2]_3$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Er}, \text{Yb}$ ) с соединениями  $\text{H}_2\text{L}^5$  и  $\text{H}_2\text{L}^6$  приводят к образованию различных продуктов, в зависимости от среды используемых растворителей – ДМСО или смеси ДМСО:1,4-диоксан в соотношении 1:9 в соответствии со схемой 6.



#### Схема 6. Общая схема синтеза лантаноидсодержащих соединений.

В реакциях амидов лантаноидов с  $H_2L^5$  и  $H_2L^6$ , протекающих в ДМСО, образуется только один тип продуктов – ионные молекулярные комплексы состава  $[Ln(DMSO)_8][L^x]_{1.5}$ . Основные кристаллические параметры ионных комплексов, полученных с  $H_2L^5$  и  $H_2L^6$  находятся в хорошем согласии. По данным РСА катионная часть представляет собой ион лантаноида(III), сольватированный восемью молекулами ДМСО, а в качестве аниона выступают полтора эквивалента дианионного лиганда. Строение неодимового комплекса, полученного в реакции с  $H_2L^5$  представлено на рис. 8.

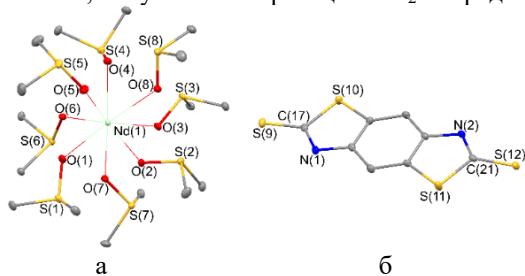


Рис. 8. Катионная (а) и анионная (б) части ионного комплекса  $[Nd(DMSO)_8][L^5]_{1.5}$

В той же реакции при использовании в качестве растворителя смеси ДМСО:1,4-диоксан в соотношении 1:9 для  $H_2L^5$  и  $H_2L^6$  наблюдалось образование МОКП. При этом, строение и состав продуктов сильно зависели от выбранного линкера -  $H_2L^5$  или  $H_2L^6$ . Для бистиазола  $H_2L^5$  строение МОКП  $\{[NdL_{1.5}(DMSO)_3] \cdot 0.5diox\}_n$  установлено методом РСА. Элементарное звено содержит два атома неодима, каждый из которых координирован тремя дианионными бистиазолятными лигандами и тремя молекулами ДМСО. В кристалле образуются цепочки  $-Nd-L^5-Nd-L^5-$ , которые соединены друг с другом за счет третьего лиганда таким образом, что формируется 2D структура (Рис. 9). На каждые два катиона неодима приходится одна сольватная молекула 1,4-диоксана. Молекулы растворителя расположены между двумя слоями, а также между лигандами в пределах одного слоя.

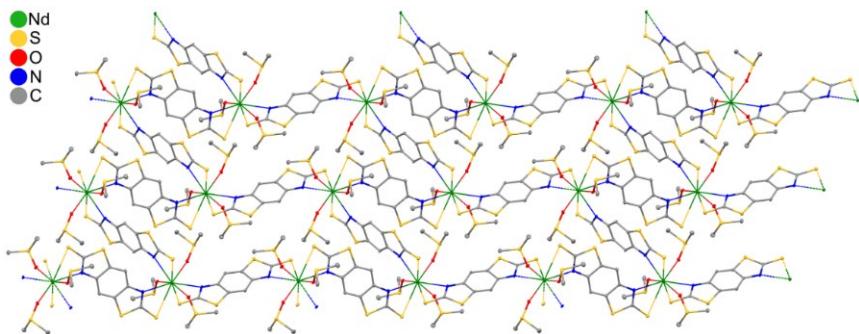


Рис. 9. Фрагмент двумерного слоя кристалла  $\{[NdL_{1.5}(DMSO)_3] \cdot 0.5diox\}_n$ .

Ионные комплексы  $[Ln(DMSO)_8][L^5]_{1.5}$  ( $Ln = Nd, Tb, Er, Yb$ ) не проявляют металл-центрированной эмиссии. В спектре ФЛ ионного комплекса гадолиния наблюдается суперпозиция широких полос в диапазоне 400-650 нм с наносекундными временами жизни, характерными для флуоресценции. При переходе к температуре жидкого азота в спектре происходит лишь незначительное перераспределение полос эмиссии (Рис. 10а) и сохраняется наносекундный порядок времени жизни. В тоже время в спектре ФЛ МОКП  $\{[GdL_{1.5}(DMSO)_3] \cdot 0.5diox\}_n$  при переходе к пониженной температуре наблюдается смещение длины волны эмиссии в красную область (Рис. 10б). Длительность времени жизни длинноволновой ФЛ находится в микросекундном диапазоне, что относит ее к фосфоресценции. Энергия триплетного уровня  $H_2L^5$ , определенная из низкотемпературного спектра фосфоресценции  $\{[GdL_{1.5}(DMSO)_3] \cdot 0.5diox\}_n$  совпадает со значением, найденным из спектра фосфоресценции динатриевого производного с тем же лигандом в растворе ДМЭ.

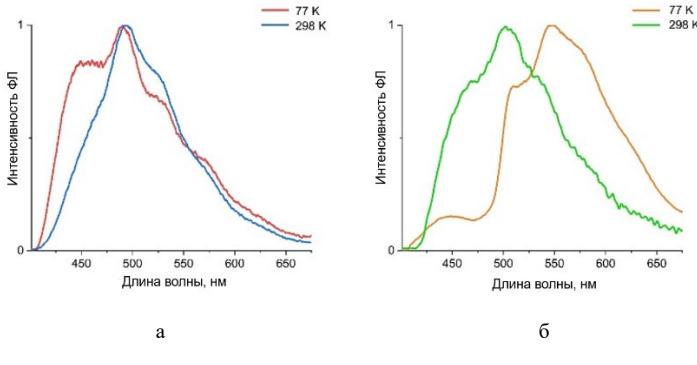


Рис. 10. Спектры ФЛ  $[Gd(DMSO)_8][L^5]_{1.5}$  (а) и  $\{[GdL^{5.1.5}(DMSO)_3] \cdot 0.5\text{diox}\}_n$  (б) при 298 К и 98 К,  $\lambda_{\text{возб}} = 365$  нм.

В отличие от ионных молекулярных комплексов, МОКП  $\{[LnL^{5.1.5}(DMSO)_3] \cdot 0.5\text{diox}\}_n$  ( $Ln = Nd, Er, Yb$ ) проявляют характеристичную металл-центрированную эмиссию в ближнем ИК-диапазоне спектра (Рис. 11а). В спектрах возбуждения твердых образцов МОКП Nd и Yb помимо полос соответствующих  $f-f$  переходов наблюдаются также широкие лигандные полосы.

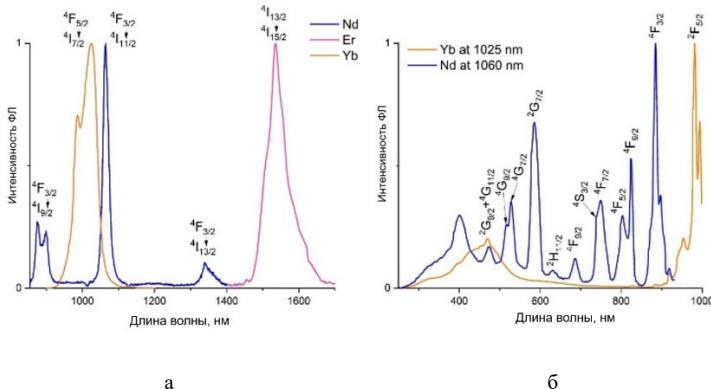


Рис. 11. Спектры ФЛ,  $\lambda_{\text{возб}} = 365$  нм (а) и возбуждения ФЛ (б)  $\{[LnL^{5.1.5}(DMSO)_3] \cdot 0.5\text{diox}\}_n$ ,  $Ln = Nd, Er, Yb$  при 298 К.

Различие в люминесцентном поведении ионных солей  $[Ln(DMSO)_8][L^5]_{1.5}$  и МОКП  $\{[LnL^{5.1.5}(DMSO)_3] \cdot 0.5\text{diox}\}_n$ , вероятно, обусловлено наличием прямого контакта между лигандом и ионом лантаноида, что влияет на эффективность передачи энергии. Важно отметить, что резонансный путь передачи энергии в случае  $Yb^{3+}$  невозможен ввиду

несоответствия триплетного уровня лиганда резонансному уровню иона лантаноида. В этом случае сенсибилизация металл-центрированной эмиссии осуществляется в результате внутримолекулярных окислительно-восстановительных процессов, на которые энергия триплетного уровня лигандов практически не влияет. Времена жизни возбужденных состояний ионов лантаноидов имеют относительно небольшие значения: Er -  $\tau(4I_{13/2}) = 4,37$  мкс; Nd -  $\tau(4F_{3/2}) = 2$  мкс; Yb -  $\tau_1(2F_{5/2}) = 2$  мкс (33%),  $\tau_2(2F_{5/2}) = 12,5$  (67%) мкс, что, по-видимому, обусловлено тушением возбужденных состояний ионов  $Ln^{3+}$  C-H связями, содержащимися в координированных молекулах ДМСО.

В реакции с бисоксазолятным линкером  $L^6$  в смеси растворителей ДМСО:1,4-диоксан, в отличие от его бистиазолятного аналога  $L^5$ , в зависимости от выбора лантаноида было выделено три типа продуктов различного строения и состава. В случае гадолиния и тербия, по данным PCA, образуются биядерные молекулярные комплексы состава  $[Ln_2L^6_3(DMSO)_{10}]$ ,  $Ln = Gd, Tb$  (Рис. 12). Два атома лантаноида соединены между собой за счёт мостикового дианионного лиганда  $H_2L^6$ . Каждый атом лантаноида также дополнительно связан с одним терминальным дианионным лигандром и пятью молекулами ДМСО.

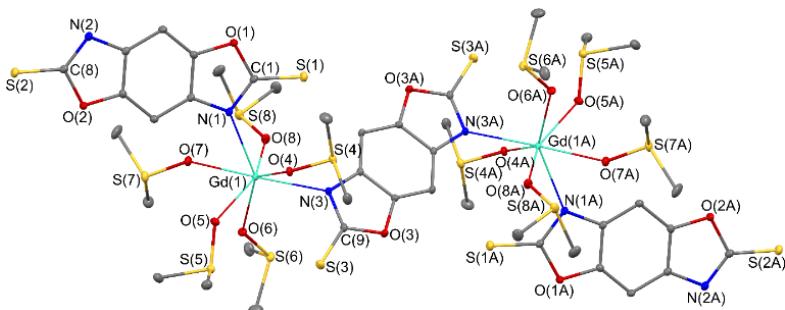


Рис. 12. Молекулярное строение комплекса  $[Gd_2L^6_3(DMSO)_{10}]$ .

Тогда как в случае иттербия образуется ионное соединение состава  $\{[Yb_2L^6_2(DMSO)_{10}][L^6] \cdot 2\text{diox}\}_n$  (Рис. 13), катионная часть которого представляет собой зигзагообразную цепочку, в которой атомы иттербия связаны мостиковыми бисоксазольными лигандами монодентатно через атомы азота. Лиганды в цепочке располагаются практически перпендикулярно друг относительно друга. Каждый атом иттербия также координирован пятью молекулами ДМСО. В качестве противоионов выступают дианионные бензоксазолятные лиганды  $L^6$ .

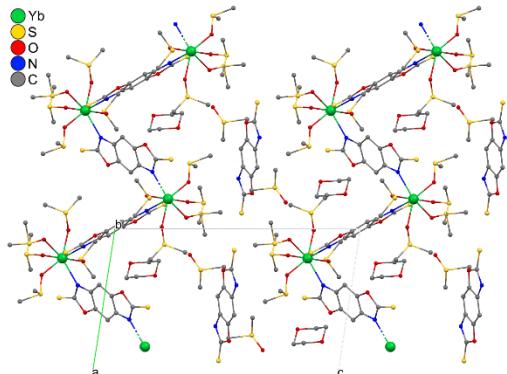


Рис. 13. Фрагмент кристаллической упаковки  $\{[Yb_2L_6(DMSO)_{10}][L_6] \cdot 2\text{diox}\}_n$ .

В аналогичной реакции с амидом неодима, по данным РСА, образуется 1D МОКП иного состава -  $[NdL^{6.5}(DMSO)_3 \cdot 0.5\text{diox}]_n$  (Рис. 14). В отличии от родственного соединения иттербия, каждый атом металла в соединении неодима хелатно связан с тремя дианионными лигандами  $H_2L^6$  через атомы серы и азота. За счёт двух лигандов формируется зигзагообразная цепочка  $[-Nd-L^6-]_n$ , подобная наблюдаваемой в иттербиевом аналоге, а третий мостиковый лиганд сшивает две соседние зигзагообразные цепочки строго попарно в новую одномерную цепь, в отличие от  $[NdL^{5.5}(DMSO)_3 \cdot 0.5\text{diox}]_n$ , где сшивка приводит к образованию двумерного слоя.

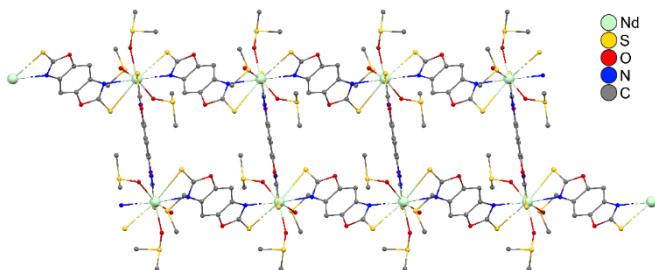


Рис. 14. Фрагмент полимерного слоя  $[NdL^{6.5}(DMSO)_3 \cdot 0.5\text{diox}]_n$ .

Как и в случае производных  $H_2L^5$ , в спектрах ФЛ ионных комплексов  $[Ln(DMSO)_8][L^{6.5}]_{1.5}$ ,  $Ln = Nd, Gd, Tb, Er, Yb$  наблюдаются только широкие полосы лигандной люминесценции (Рис. 15а). Металл-центрированная эмиссия наблюдается только для соединений, имеющих связь  $Ln - \text{лиганд}$ . В спектре ФЛ биядерного комплекса  $[Tb_2L_6(DMSO)_{10}]$  при  $T = 77$  К наблюдается характерный для  $Tb^{3+}$  набор полос (Рис. 15б). По-видимому, отсутствие металл-центрированной эмиссии при комнатной температуре

обусловлено неоптимальным значением энергетической щели между резонансным уровнем тербия и триплетным уровнем  $L^6$  и процессами тушения, вызванными колебаниями связей C-H в DMSO или лиганде. В свою очередь, 1D МОКП Nd и Yb демонстрируют металл-центрированную эмиссию в ближнем ИК-диапазоне (Рис. 15в) с временами жизни 2 и 9 мкс для Nd<sup>3+</sup> и Yb<sup>3+</sup>, соответственно.

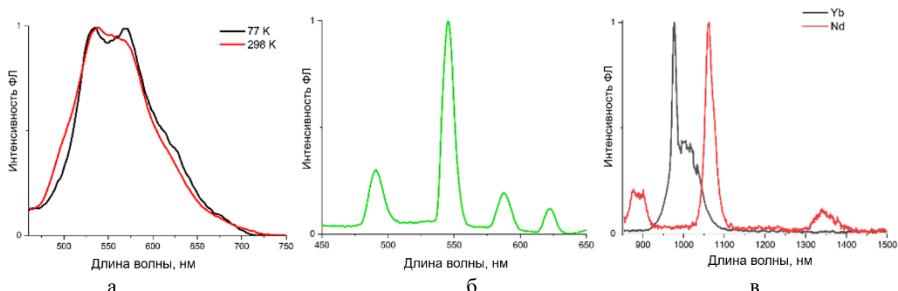


Рис. 15. Спектры ФЛ  $[Gd(DMSO)_8][L^6]_{1.5}$  (а)  $[Tb_2L^6_3(DMSO)_{10}]$ ,  $T = 77$  К,  $\lambda_{возб} = 365$  нм (б);  $\{Yb_2L^6_2(DMSO)_{10}[L^6] \cdot 2\text{diox}\}_n$  и  $[NdL^6_{1.5}(DMSO)_3 \cdot 0.5\text{diox}]_n$ ,  $T = 298$  К,  $\lambda_{возб} = 365$  нм (в).

### *Синтез, строение и люминесценция МОКП двухвалентных лантаноидов с тетрацианидодоборатным линкером*

Целевые соединения –  $\{Eu[B(CN)_4]_2 \bullet THF\}_n$  и  $\{Yb[B(CN)_4]_2 \bullet THF\}_n$  были синтезированы реакциями метатезиса дииодидов лантаноидов с тетрацианидодоборатом аммония в среде ТГФ в соответствии со схемой 7.

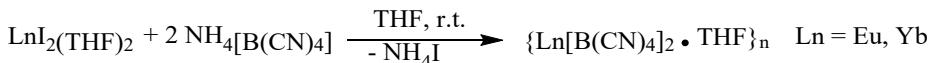


Схема 7. Синтез  $\{Ln[B(CN)_4]_2 \bullet THF\}_n$ ,  $Ln = Eu(\text{II}), Yb(\text{II})$ .

В случае европия продуктом реакции являются оранжевые кристаллы, которые по данным РСА относятся к кубической сингонии и имеют состав  $\{Eu[B(CN)_4]_2 \bullet THF\}_n$ . Атомы азота и углерода в элементарной ячейке BCNEu разупорядочены по двум позициям. Принимая во внимание тот факт, что атомы Eu и B лежат на оси третьего порядка, существует шесть возможных позиций разупорядоченных атомов (Рис. 16а). Анионы  $[B(CN)_4]^-$ , выступая в качестве тетратопных линкеров, связывают катионы  $Eu^{2+}$ , образуя 3D МОКП (Рис. 16б), в порах которого содержится одна молекула ТГФ на каждый ион металла. Иттербийевый аналог образуется в той же реакции в виде мелкокристаллического порошка вишневого цвета. По данным рентгенофазового анализа его строение изоструктурно 3D МОКП европия.

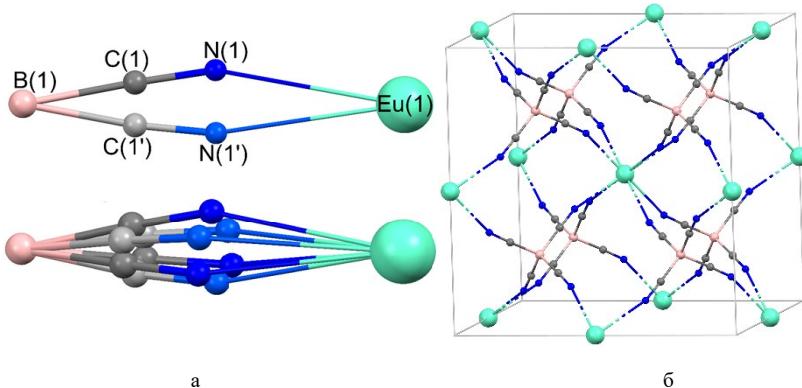


Рис. 16. Элементарная ячейка (а) и фрагмент полимерного слоя (б)  
 $\{\text{Eu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot \text{THF}\}_n$ .

$\{\text{Eu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot \text{THF}\}_n$  обнаружил уникальную для соединений двухвалентных лантаноидов особенность - устойчивость к влаге и кислороду воздуха, что подтверждается данными рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии. По данным ТГА при температуре выше 130 °С начинается выделение ТГФ из пор. При дальнейшем нагревании выше 400 °С начинается разрушение структуры каркаса. Иттербийский аналог менее устойчив на воздухе и менее термически стабилен. Разрушение соединения начинается уже при температуре 60 °С, а на воздухе изменения отмечаются менее чем через два часа. Различие в стабильности, по-видимому, обусловлено более высоким восстановительным потенциалом  $\text{Yb}^{2+}$ .

Различия между соединениями европия и иттербия также проявляются в их люминесцентных свойствах. Было обнаружено, что  $\text{Yb}$ -МОКП люминесцентно неактивен, в то время как европиевый аналог при комнатной температуре демонстрирует широкополосную ФЛ красного цвета с максимумом при 650 нм и абсолютным квантовым выходом 80% (Рис. 17а). При охлаждении до 77 К максимум эмиссии постепенно смещается в красную область спектра вплоть до 719 нм ( $13900 \text{ cm}^{-1}$ ), а при повышении до 500 К претерпевает гипсохромный сдвиг вплоть до 611 нм ( $16350 \text{ cm}^{-1}$ ) (Рис. 17б). Абсолютная температурная чувствительность ФЛ  $\{\text{Eu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot \text{THF}\}_n$  составила  $5,65 \text{ cm}^{-1} \text{K}^{-1}$  ( $0,25 \text{ нм K}^{-1}$ ) (Рис. 18а). Изменения в поведении ФЛ с ростом температуры характеризуются не только сдвигом максимума излучения, но и уширением полос эмиссии, уменьшением времени жизни и интенсивности ФЛ (Рис. 18б). Следует отметить, что батохромный сдвиг при понижении температуры ранее наблюдался для всех известных соединений  $\text{Eu}^{2+}$ , демонстрирующих ФЛ термохромизм, при этом сдвиг эмиссии в синюю область спектра при нагревании от 300 К до 500 К описан впервые.

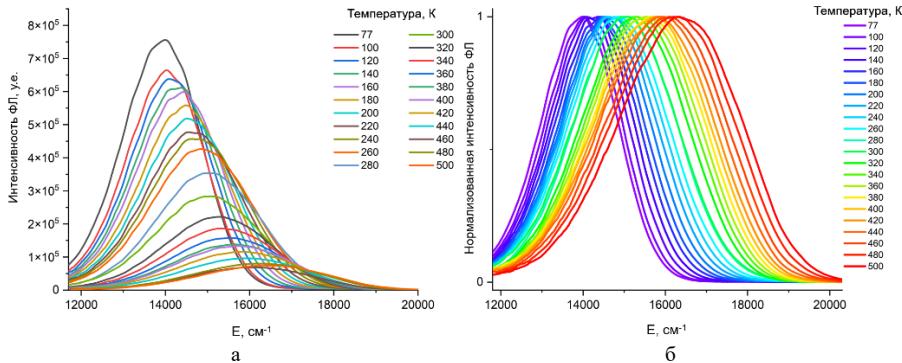


Рис. 17. Спектры ФЛ при  $T = 77-500$  К (б),  $\lambda_{\text{возб}} = 450$  нм; нормализованные спектры ФЛ  $\{\text{Eu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot \text{THF}\}_n$  в температурном диапазоне 77 – 500К,  $\lambda_{\text{возб}} = 450$  нм (а).

Для изучения влияния находящихся в порах  $\{\text{Eu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot \text{THF}\}_n$  молекул ТГФ на структурные и ФЛ свойства вещества молекулы растворителя были удалены путем прогревания кристаллов Eu-МОКП в вакууме при 300 °С. По данным РСА, ИК-спектроскопии и элементного анализа термическая обработка приводит к образованию нового соединения состава  $\{\text{Eu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2\}_n$ . При этом стабильность вещества на воздухе резко падает, а его люминесцентные свойства модифицируются: наблюдается сдвиг полосы максимума ФЛ в область более высоких энергий (Рис. 18а), увеличение длительности времени жизни возбужденного состояния (Рис. 18б) и снижение абсолютной температурной чувствительности ФЛ до  $4,83 \text{ см}^{-1}\text{K}^{-1}$  ( $0,21 \text{ нм K}^{-1}$ ) (Рис. 18а)

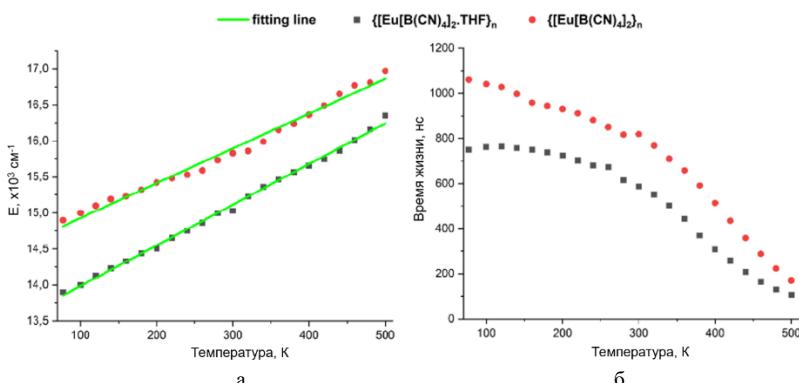


Рис. 18. Зависимость максимумов энергии ФЛ (а) и времени жизни возбужденного состояния (б) от температуры для  $\{\text{Eu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot \text{THF}\}_n$  и  $\{\text{Eu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2\}_n$ .

Для объяснения причины возникновения ФЛ термохромизма  $\{\text{Eu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2\cdot\text{THF}\}_n$  были проведены рентгеноструктурные исследования его кристалла при 100 и 390 К и кристаллов  $\{\text{Eu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2\}_n$  (Таблица 2). Было обнаружено, что при изменении температуры геометрия элементарной ячейки BCNEu в  $\{\text{Eu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2\cdot\text{THF}\}_n$  претерпевает значительные структурные изменения. Как и при 100 К, в  $\{\text{Eu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2\cdot\text{THF}\}_n$  при 390 К цианогруппа разупорядочена по двум позициям. Однако, одна из разупорядоченных групп  $\text{C}(1')-\text{N}(1')$  лежит на оси 3 порядка. Как следствие, существует четыре возможных положения атомов азота и реализуются как линейная, так и нелинейная геометрии фрагмента EuBCN (Рис. 19б). Таким образом, один из углов EuNC равен 180°, а другой становится ближе к развернутому, изменяясь от 160,7° до 169,5°. Кроме того, при 390 К наблюдается удлинение всех связей, за исключением связей C-N которые, наоборот, укорачиваются. В результате удаления ТГФ в кристаллах соединения  $\{\text{Eu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2\}_n$  при 100 К наблюдаются те же структурные отличия, что и при нагреве  $\{\text{Eu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2\cdot\text{THF}\}_n$  до 390 К - увеличиваются все углы и длины связей, за исключением C-N. Следствием структурных изменений, происходящих при повышении температуры или удалении ТГФ из  $\{\text{Eu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2\cdot\text{THF}\}_n$ , является сдвиг ФЛ в синюю область.

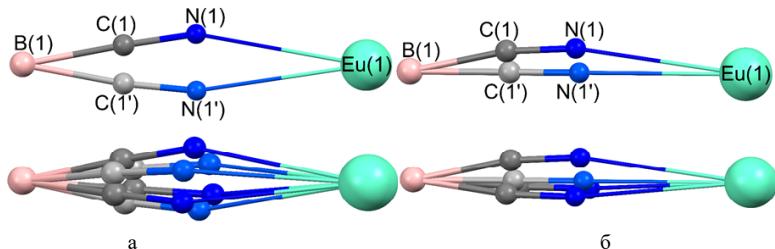


Рис. 19. Элементарная ячейка  $\{\text{Eu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2\cdot\text{THF}\}_n$  при 100 К (а) и 390 К (б).

Таблица 2. Избранные кристаллографические характеристики  $\{\text{Eu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2\cdot\text{THF}\}_n$  при 100 и 390 К и  $\{\text{Eu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2\}_n$  при 100 К.

	$\{\text{Eu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2\cdot\text{THF}\}_n$ , T = 100 K	$\{\text{Eu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2\}_n$ , T = 100 K	$\{\text{Eu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2\cdot\text{THF}\}_n$ , T=390 K
Связь, Å			
Eu(1)-N(1)	2.681(5)	2.693(6)	2.724(5)
Eu(1)-N(1')	2.659(5)	2.680(5)	2.666(4)
N(1)-C(1)	1.135(5)	1.133(5)	1.116(4)

N(1')-C(1')	1.135(5)	1.133(5)	1.115(4)
B(1)-C(1)	1.592(5)	1.600(5)	1.599(3)
B(1)-C(1')	1.592(5)	1.599(5)	1.598(3)
Угол, °			
Eu(1)-N(1)-C(1)	160.7(13)	164.5(18)	169.5(14)
Eu(1)-N(1')-C(1')	165.8(15)	168(2)	180.0(4)
B(1)-C(1)-N(1)	177.9(18)	176.4(19)	171.1(13)
B(1)-C(1')-N(1')	174.7(19)	175(2)	180.00(12)

Важно отметить, что  $\{\text{Eu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2\bullet\text{THF}\}_n$  обладает самым широким диапазоном детектируемых температур среди всех известных соединений двухвалентного европия, обладающих люминесцентным термохромизмом, что делает его перспективным материалом для люминесцентной термометрии.

## ВЫВОДЫ

- Получены новые полициклические органические соединения  $\text{H}_2\text{L}^2\text{-H}_2\text{L}^{12}$ , содержащие два тиазол-, оксазол- или имидазолятных фрагмента, а также функциональные тио- или оксо-группы, являющиеся потенциальными линкерами для синтеза МОКП.
- Синтезированы координационные соединения натрия и лития с лигандаами  $\text{H}_2\text{L}^1$ -  $\text{H}_2\text{L}^6$ ,  $\text{H}_2\text{L}^8$ - $\text{H}_2\text{L}^{10}$ . Установлено, что реакции с лигандаами  $\text{H}_2\text{L}^2\text{-H}_2\text{L}^4$ ,  $\text{H}_2\text{L}^8$  и  $\text{H}_2\text{L}^9$  приводят к образованию молекулярных комплексов, а  $\text{H}_2\text{L}^5$ ,  $\text{H}_2\text{L}^6$ ,  $\text{H}_2\text{L}^{10}$  - 1D или 2D МОКП.
- Определены энергии триплетов уровней дианионных лигандов  $\text{L}^1\text{-L}^6$ ,  $\text{L}^8$  и  $\text{L}^{10}$ .
- На основе  $\text{H}_2\text{L}^5$  и  $\text{H}_2\text{L}^6$ , содержащих функциональные тиольные группы, получены ионные комплексы, 1D или 2D МОКП с трехвалентными лантаноидами (Nd, Gd, Tb, Er, Yb), обладающие металл-центрированной ФЛ.
- На основе тетрацианидоборатного аниона получены пористые 3D МОКП двухвалентных лантаноидов – европия и иттербия. Показано, что МОКП европия обладает нехарактерной для соединений двухвалентных лантаноидов термической и химический устойчивостью, а также проявляет металл-центрированную  $f-d$  ФЛ. Установлено, что тетрацианидоборат европия обладает интенсивной термически-зависимой ФЛ, проявляющейся в диапазоне температур 77-500 К.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. **A. F. Rogozhin**, V. A. Ilichev, D. I. Pavlov, M. N. Bochkarev. Structurally isomeric ditopic 2-mercaptopbenzoxazole and 2-hydroxybenzothiazole as ligands for design of 2D sodium-based luminescent coordination polymers // Dalton Trans. -2025.-V.54.-PP. 4589–4598.
2. V. A. Ilichev, **A. F. Rogozhin**, T. V. Balashova, S. K. Polyakova, N. N. Efimov, P. N. Vasilev, E. A. Ugolkova, E. Bernhardt, R. V. Rumyantcev, G. K. Fukin, M. N. Bochkarev. Tetracyanidoborates of Divalent Eu and Yb 3D Metal–Organic Frameworks with Cubic Structure. Thermochromic Luminescence and Slow Relaxation of Magnetization of Eu[B(CN)<sub>4</sub>]<sub>2</sub> // Chem. Mater. -2025.-V.37.-PP. 3685–3695.
3. **А. Ф. Рогожин**, В. А. Ильичев, Л. И. Силантьева, Т. А. Ковылина, Е. А. Козлова, Г. К. Фукин, М. Н. Бочкарев. Координационные соединения щелочных и редкоземельных металлов на основе центросимметричного хлорзамещенного бисмеркаптооксазола. Синтез, строение и особенности люминесценции // Коорд. Хим. -2024.-Т.50.-С. 447–459.
4. **А. Ф. Рогожин**, В. А. Ильичев, Л. И. Силантьева, Е. А. Козлова, Г. К. Фукин, М. Н. Бочкарев. Дилитиевые соли дитопного центросимметричного меркаптобензотиазола: от молекулярного комплекса к люминесцентным 1D-координационным полимерам // Коорд. Хим. -2024.-Т.50.-С. 669–678.
5. V. A. Ilichev, **A. F. Rogozhin**, R. V. Rumyantcev, E. A. Kozlova, G. K. Fukin, A. N. Yablonskiy, B. A. Andreev, M. N. Bochkarev. Lanthanide Coordination Polymers with Soft-Base Ditopic Bisthiazolate Ligands // Inorg. Chem. -2023.-V.62.-PP. 12625–12629.
6. **А. F. Rogozhin**, V. A. Ilichev, A. A. Fagin, R. V. Rumyantcev, G. K. Fukin, A. N. Yablonskiy, B. A. Andreev, M. N. Bochkarev. Novel ditopic 2-mercaptopthiazoles and their sodium salts: synthesis, structural diversity and luminescence // New J. Chem. -2022.-V.46.-PP. 13987–13995.
7. **А. F. Rogozhin**, V. A. Ilichev, M. N. Bochkarev. New bisthiazoledithiols and their sodium complexes. Synthesis, structure, luminescence // XII International Conference on Chemistry for Young Scientists «Mendeleev 2021» – 2021. -P.311.
8. **А. F. Rogozhin**, V. A. Ilichev, M. N. Bochkarev. Novel ditopic 2-mercaptopthiazoles as potential ligands for lanthanide containing luminescent coordination polymers // “VII Russian Day of Rare Earth” - 2022. -P. 86.
9. **А. Ф. Рогожин**, В. А. Ильичев, М. Н. Бочкарев. Люминесцентные лантаноидные комплексы и каркасные соединения на основе меркаптотиазолатных лигандов // XXVII сессии молодых ученых (технические, естественные, математические науки) – 2022. – С. 303.

10. **А. Ф. Рогожин**, В. А. Ильичев, М. Н. Бочкарев. Новые люминесцентные комплексы и каркасные соединения щелочных металлов и лантаноидов, содержащие дитопные 2-меркаптотиазолы // XX Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений» - 2022. - С. 72.
11. **А. Ф. Рогожин**, В. А. Ильичев, М. Н. Бочкарев. Новые люминесцентные комплексы и каркасные соединения щелочных металлов и лантаноидов, содержащие дитопные 2-меркаптотиазолы // III научная конференция с международным участием «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений», посвященная 145-летию со дня рождения академика А.Е. Арбузова. -2022. - С. 42.
12. **А. Ф. Рогожин**, В. А. Ильичев, М. Н. Бочкарев. Лантаноидсодержащие люминесцентные координационные полимеры на основе мягкоосновных дитопных линкеров // XXIV Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке». – 2023. - С. 317.
13. **А. Ф. Рогожин**, В. А. Ильичев, Т. В. Балашова, С.К. Полякова, М.Н. Бочкарев. Тетрацианидобораты Eu(II) и Yb(II) – 3D MOF с кубической структурой. Яркая красная люминесценция Eu[B(CN)4]2 // Всероссийская конференция с международным участием «VIII Российский день редких земель». – 2024. -С. О102.
14. **А. Ф. Рогожин**, В. А. Ильичев, М. Н. Бочкарев. Бис(2-меркаптобензоксазоляты) лантаноидов – многостадийные превращения ионных солей в одномерные люминесцентные координационные полимеры // XXI международная конференция «Спектроскопия координационных соединений». – 2024. -С. 12.
15. **А. Ф. Рогожин**, В. А. Ильичев, М. Н. Бочкарев. Координационное многообразие соединений лантаноидов с дитопным бис-меркаптооксолатным лигандом – от ионных солей к координационным полимерам // Кластер конференций по элементоорганической и супрамолекулярной химии «Научные стратегии будущего». – 2024. -С. 71.
16. **А. Ф. Рогожин**, В. А. Ильичев, М. Н. Бочкарев. Координационные полимеры щелочных металлов и лантаноидов на основе 2-меркаптотиазол- и оксазол-содержащих дитопных лигандов // XXIX международная Чугаевская конференция по координационной химии. – 2025. - С. 198.

## **БЛАГОДАРНОСТИ**

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю профессору д.х.н. Бочкареву М.Н. и наставнику к.х.н. Ильичеву В.А. за неоценимую помощь на всех этапах научной деятельности, а также всему коллективу сектора комплексов редкоземельных элементов в лице к.х.н. Балашовой Т.В., к.х.н. Фагина А.А., к.х.н. Силантьевой Л.И., к.х.н. Бухваловой С.Ю., Поляковой С.К. и Остросаблина А.Н. за неизменно высокий уровень эмоциональной и научной поддержки. Автор признателен к.х.н. Румянцеву Р.В. и д.х.н. Фукину Г.К. за высокую вовлеченность в проводимые исследования, к.х.н. Арсеньеву М.В. за вклад в принятие важных решений, Черкасову А.В. за ценные советы. Автор благодарит коллеги из лаборатории ФХИ и группы РДИ ИМХ РАН, а также всех соавторов работ за высокий профессионализм и помощь в проведении физико-химических исследований полученных соединений и обсуждении результатов. Отдельно автор выражает благодарность маме и родным за безграничную веру.

