

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМ. Г.А. РАЗУВАЕВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**



На правах рукописи

Рогожин Антон Федорович

**Люминесцентные координационные полимеры лантаноидов и
щелочных металлов с азотсодержащими мягкоосновными полициклическими
лигандами**

1.4.8. - химия элементоорганических соединений

(химические науки)

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор

Бочкарев Михаил Николаевич

Нижний Новгород

2025

| | |
|---|-----|
| ОГЛАВЛЕНИЕ | |
| ВВЕДЕНИЕ | 3 |
| ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР | 9 |
| 1.1 Ln-МОКП на основе алифатических поликарбоновых кислот | 11 |
| 1.2. Ln-МОКП на основе ароматических поликарбоновых кислот | 16 |
| 1.3. Ln-МОКП на основе азотсодержащих гетероциклов | 30 |
| 2.4. Ln-МОКП на основе цианидометаллатов | 40 |
| 2.5. Ln-МОКП с ионами двухвалентных лантаноидов | 50 |
| ГЛАВА 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ | 56 |
| 2.1 Синтез полициклических соединений $H_2L^2-H_2L^{12}$, содержащих два тиазол-, оксазол- или имидазольных фрагмента, а также функциональные тио- или оксо-группы | 56 |
| 2.2 Синтез, строение и люминесцентные свойства координационных соединений щелочных металлов с дианионными лигандами L^1-L^{12} | 60 |
| 2.2.1. Синтез и строение дилитиевых и динатриевых солей | 60 |
| 2.2.2. ФЛ свойства дилитиевых и динатриевых производных | 70 |
| 3.2 Синтез, строение и ФЛ координационных соединений Ln^{3+} с L^5 и L^6 | 77 |
| 3.3 Синтез, строение и люминесценция МОКП двухвалентных лантаноидов с тетрацианидоборатным линкером | 91 |
| ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ | 104 |
| ВЫВОДЫ | 118 |
| СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ | 119 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ | 121 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ | 139 |

ВВЕДЕНИЕ

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 $f-f$ 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 лиганды могут выполнять не только связывающие функции, формируя различные металл-органические каркасы, но и осуществлять «антенную» функцию, участвуя в поглощении и переносе энергии возбуждения на ион лантаноида. Это свойство является важным, так как низкие коэффициенты экстинкции $f-f$ переходов создают серьезные препятствия для реализации преимуществ лантаноидной люминесценции.

К известным органическим лигандам, выполняющим как роль строительного блока в МОКП, так и антенны, 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 диссертационного исследования сведения о координационных полимерах лантаноидов с полициклическими производными бензотиазольных и бензоксазольных гетероциклов, содержащих

функциональные меркапто- или гидроксо-группы, отсутствовали. Кроме того, количество потенциальных политопных 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 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 моnofункциональными мягкоосновными лигандами, 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 политопные гетероциклические соединения, содержащие тиазольные, оксазольные и имидазольные фрагменты, а также тио-, оксо- и галогенидные функциональные группы, обладающие различным строением и симметрией.

Цель диссертационной работы – синтез люминесцентных КП и МОКП лантаноидов и щелочных металлов с известными и новыми политопными мягкоосновными азотсодержащими гетероциклическими лигандами и тетрацианидоборатным анионом..

Объектами исследования в 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 политопных 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-дифторбензо[1,2-d:3,4-d']бис(тиазол)-2,7(3H,8H)-дитиона (H_2L^2), 4,8-дифторбензо[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']диимидазол-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']бис(оксазол)-2,6-диона (H_2L^{11}) и дигидробензо[1,2-d:4,5-d']диимидазол-2,6(1H,3H)-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 политопных 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 центросимметричные 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 тетрацианидобратного 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 волны 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 (Li, Na) с дианионными лигандами L^1 - L^{12} .
3. Определение энергии триплетных уровней дианионов L^1 - L^6 , L^8 и L^{10} . Эти энергии лежат в диапазоне 18900 - 21600 $см^{-1}$.
4. Синтез, строение и люминесцентные свойства 1D и 2D МОКП лантаноидов ($L_n = Nd, Gd, Tb, Er, Yb$) с дианионными лигандами L^5 и L^6 .
5. Синтез и строение пористых 3D МОКП на основе двухвалентных лантаноидов ($L_n = Eu, Yb$) состава $\{L_n[B(CN)_4]_2 \cdot THF\}_n$. ФЛ свойства и люминесцентный термохромизм $\{Eu[B(CN)_4]_2 \cdot THF\}_n$ и $\{Eu[B(CN)_4]_2\}_n$.

Теоретическая и практическая значимость работы

Синтезирован ряд новых полициклических органических соединений H_2L^2 - H_2L^{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 L^1 - L^6 , L^8 и 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 Ln-МОКП, демонстрирующие металл-центрированную эмиссию в ближнем ИК-диапазоне, где в качестве линкера и сенсibilизатора 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 $\{Eu[V(CN)_4]_2 \cdot THF\}_n$ позволяет рекомендовать его в качестве материала для изготовления люминесцентного термометра с абсолютной чувствительностью $5,65 \text{ см}^{-1}\text{K}^{-1}$ 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 Беликовым 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 XXI веке» (Томск, 2023

г.), всероссийской конференции с международным участием «VIII Российский день редких земель» (Нижний Новгород, 2024 г.), XXI международной конференция «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, 7 схем и 3 таблиц. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы из 178 наименований.

Соответствие диссертации паспорту специальности

Диссертационная работа оответствует 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»).

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Люминесцентные лантаноидсодержащие металл-органические координационные полимеры

Активное развитие координационной химии в последние десятилетия привело к возникновению нового класса функциональных материалов – металл-органических координационных полимеров (МОКП) [1]. Они представляют собой упорядоченные 1D, 2D или 3D архитектуры, которые образуются в результате самоорганизации ионов металлов или их кластеров с политопными органическими линкерами. Уникальное сочетание высокоупорядоченной кристаллической структуры, пористости, структурного и функционального разнообразия открывает возможности для дизайна новых соединений, которые могут быть использованы в качестве материалов с широким спектром применений, включая хранение и разделение газов[2], катализ[3], сенсорику[4], медицинские приложения [5, 6] и оптоэлектронику [7-9]. Значение достижений в области МОКП было подчеркнуто присуждением Нобелевской премии в области химии 2025 года.

К настоящему моменту ряд МОКП уже находят применение в коммерческих продуктах, выпускаемых промышленностью. В частности, немецкий концерн BASF предлагает клиентам широкое портфолио товарных МОКП «Basolite», таких как A-100, основанный на терефталате алюминия [10], являющийся стабильным эталоном для адсорбционных тепловых насосов, C-300 (тремизинат меди[11]) применяющийся для сорбирования природного газа, Z-377 (тремизинат цинка[12]), активно исследуемый автоконцерном «Ford» для криоадсорбционного хранения водорода. Уже в 2023 году BASF удалось выйти на крупнотоннажный выпуск продукции и найти коммерческого партнера в лице Svante Technologies, производящей фильтры для улавливания CO₂ из промышленных выбросов. Фильтры, изготовленные с применением МОКП CALF-20 (триазиат цинка[13]), применяющиеся на цементном заводе Lafarge (Канада), поглощают более тонны CO₂ в сутки, а на заводе в Ллойминстере – более 30 тонн в сутки. Компанией NuMat Technologies представлена система подачи высокочистых опасных легирующих газов (AsH₃, PH₃ и BF₃) на основе МОКП сорбента «ION-X», состав которого засекречен, демонстрирующая преимущество вплоть до 45% в сравнении с системами, в которых используется гранулированный уголь, и до 30% с системами на основе монолитного угля. Еще одним продуктом этой компании является материал, основанный на сорбционных свойствах МОКП, для спецодежды «SENTINEL» для улавливания и дезактивации боевых отравляющих газов и токсичных газов, в том числе NH₃, NO₂, Cl₂. Известен и ряд других инновационных компаний, предлагающих коммерческие продукты на основе МОКП, таких

как «Nuada» (Великобритания, поглощение CO₂), «Mosaic Materials» (США, поглощение CO₂), «Atomis» (Япония, рекуперация хладагентов), «novoMOF» (Швейцария, поглощение CO₂), «Immaterial» (Великобритания, криоадсорбционное хранение H₂).

Среди материалов особое место занимают люминесцентные МОКП на основе редкоземельных металлов (Ln-МОКП) [14]. Уникальные оптические свойства ионов трехвалентных лантаноидов, такие как узкие характеристичные линии металл-центрированной эмиссии в широком диапазоне длин волн от ближнего УФ до ближнего ИК, а также длительные времена жизни возбужденных состояний делают их перспективными объектами для практических применений. Они могут использоваться для создания эмиттеров с высоким квантовым выходом и чистым цветом излучения, в качестве материалов для люминесцентных термометров и сенсоров на различные органические и неорганические аналиты. Однако прямое возбуждение лантаноидов является крайне неэффективным вследствие низких коэффициентов экстинкции, обусловленных эффектом экранирования и запрещенностью $f-f$ переходов по четности [15]. Для преодоления этого ограничения применяется стратегия сенсбилизации, известная как «антенный эффект» [16]. Суть данного явления заключается в том, что органический лиганд, выступающий в роли «антенны», эффективно поглощает энергию возбуждения и переносит её на ближайший резонансный уровень иона Ln³⁺, вызывая его люминесценцию, которая является характеристичной для каждого иона. Таким образом, на люминесценцию всего материала большое влияние оказывает способность лиганда эффективно поглощать энергию возбуждения и передавать ее на ион металла.

Выбор органического линкера является центральной задачей в дизайне эффективно люминесцирующих Ln-МОКП [17]. При этом, в отличие от молекулярных комплексов, для которых требуются монотопные «антенные» лиганды, проявляющие моно-, би- или полидентатную координацию [18], в МОКП применяются политопные линкеры – органические молекулы, несущие несколько (две и более) координационно-активных функциональных групп, способных связывать различные металлические центры, формируя протяженную полимерную структуру [19]. Линкеры играют важную роль в определении будущей топологии, возможности наличия пор, термической и химической стабильности, а также фотофизических свойствах материала. Широко используемые дитопные линкеры, такие как терефталевая кислота (1,4-бензолдикарбоновая кислота) [20] или 4,4'-бипиридин [21], способны формировать преимущественно цепочечные или слоистые структуры. Трехмерные пористые каркасы, обладающие повышенной стабильностью и уникальными сорбционными свойствами, образованы, преимущественно, три-, тетра- и гексатопными

линкерами. Классическими примерами служат 1,3,5-бензолтрикарбоновая (тримезиновая) [11], 1,2,4,5-бензолтетракарбоновая (пиромеллитовая) [22] кислоты, тетраakis(4-карбоксифенил)порфирин [23] и 1,3,5-трис(4-карбоксифенил)бензол[24]. Такие линкеры не только задают сложную и устойчивую топологию каркаса, но и позволяют создавать гетеролинкерные системы, где один тип линкера отвечает, например, за перенос энергии, а другой – за формирование пористости или механической стабильности. Не менее важным аспектом является функционализация линкеров. Введение в их структуру дополнительных электронодонорных или электроноакцепторных заместителей, сопряженных π -систем или стерически объемных групп позволяет не только управлять сорбционными свойствами пористых структур[25], но и тонко настраивать энергетические уровни лиганда, повышая эффективность сенсibilизации[26].

Таким образом, направленный дизайн политопных линкеров, сочетающих функцию строительного блока будущего каркаса и эффективной «антенны» для ионов Ln^{3+} , представляет собой актуальную междисциплинарную задачу, лежащую на стыке органической, физической, координационной химии и фотофизики. Решение этой задачи потенциально открывает путь к созданию новых эффективных люминесцентных материалов для высокочувствительных сенсоров и органических светодиодов, систем визуализации в биомедицине и устройств для обработки оптической информации.

Среди всего разнообразия линкеров, используемых для построения Ln -МОКП, можно выделить несколько основных групп. В частности, с этой целью часто применяются поликарбоновые алифатические и ароматические кислоты, производные азотсодержащих гетероциклов и комплексные цианидные анионы. В литературном обзоре для каждого типа линкеров рассмотрены основные представители, обсуждаются особенности их строения и люминесцентных свойств, а также некоторые практические приложения. Отдельная глава посвящена Ln -МОКП на основе двухвалентных лантаноидов, так как такие ионы проявляют уникальные фотофизические свойства, заключающиеся в наличии разрешенной по честности $f-d$ люминесценции, которая не требует сенсibilизации. Количество таких Ln -МОКП сильно ограничено ввиду неустойчивости двухвалентного состояния лантаноидов, в котором они являются сильными восстановителями.

1.1 Ln -МОКП на основе алифатических поликарбоновых кислот

Алифатические поликарбоновые кислоты играют значительную роль в химии Ln -МОКП. Их главная отличительная черта – гибкость алкильного остова, которая предопределяет уникальные структурные и функциональные особенности получаемых

материалов. Карбоксильные группы могут вращаться вокруг С-С связей, что позволяет им выступать в разнообразных координационных модах: моно-, би-, три- и тетрадентатных, а также выступать в роли мостиковых лигандов между несколькими металлическими центрами.

Недостатком алифатических поликарбоновых кислот как линкеров для получения люминесцентных Ln-МОКП является их неспособность выполнять роль «антенны». Насыщенные алифатические цепи имеют очень высоко лежащие синглетные уровни ($\sigma \rightarrow \sigma^*$ переходы в далекой УФ-области), что делает невозможным перенос энергии на резонансные уровни Ln^{3+} . Следствием этого является отсутствие сенсibilизации металл-центрированной эмиссии Ln^{3+} в Ln-МОКП на основе алифатических линкеров. Поэтому в таких соединениях металл-центрированная ФЛ обусловлена прямым возбуждением ионов лантаноидов, что крайне неэффективно [27].

Несмотря на то, что алифатические поликарбоновые кислоты не могут выступать в качестве «антенн», они все же находят применение в дизайне таких материалов в качестве солиганда гетеролигандной системы в люминесцентных Ln-МОКП. Алифатический линкер используется как структурный «спейсер», либо же отвечает за пористость целевого МОКП, в то время как функцию «антенны» берет на себя другой лиганд. Например, в Ln-МОКП на основе адипиновой (ad) и фталиевой (phth) кислот $[\text{Ln}(\text{ad})_{0.5}(\text{phth})(\text{H}_2\text{O})_2]$, ароматическая кислота участвует как в образовании одномерной полимерной цепи, так и выступает в качестве «антенны», а алифатическая кислота обеспечивает связывание одномерных цепочек в двумерную сеть (Рис. 1а, б) [28]. Как можно заметить, на приведенных спектрах (Рис. 2.1в, г) синтезированные Ln-МОКП демонстрируют металл-центрированную ФЛ с характерным набором полос для Eu^{3+} и Tb^{3+} , в то же время полосы лиганд-центрированной эмиссии phth отсутствуют.

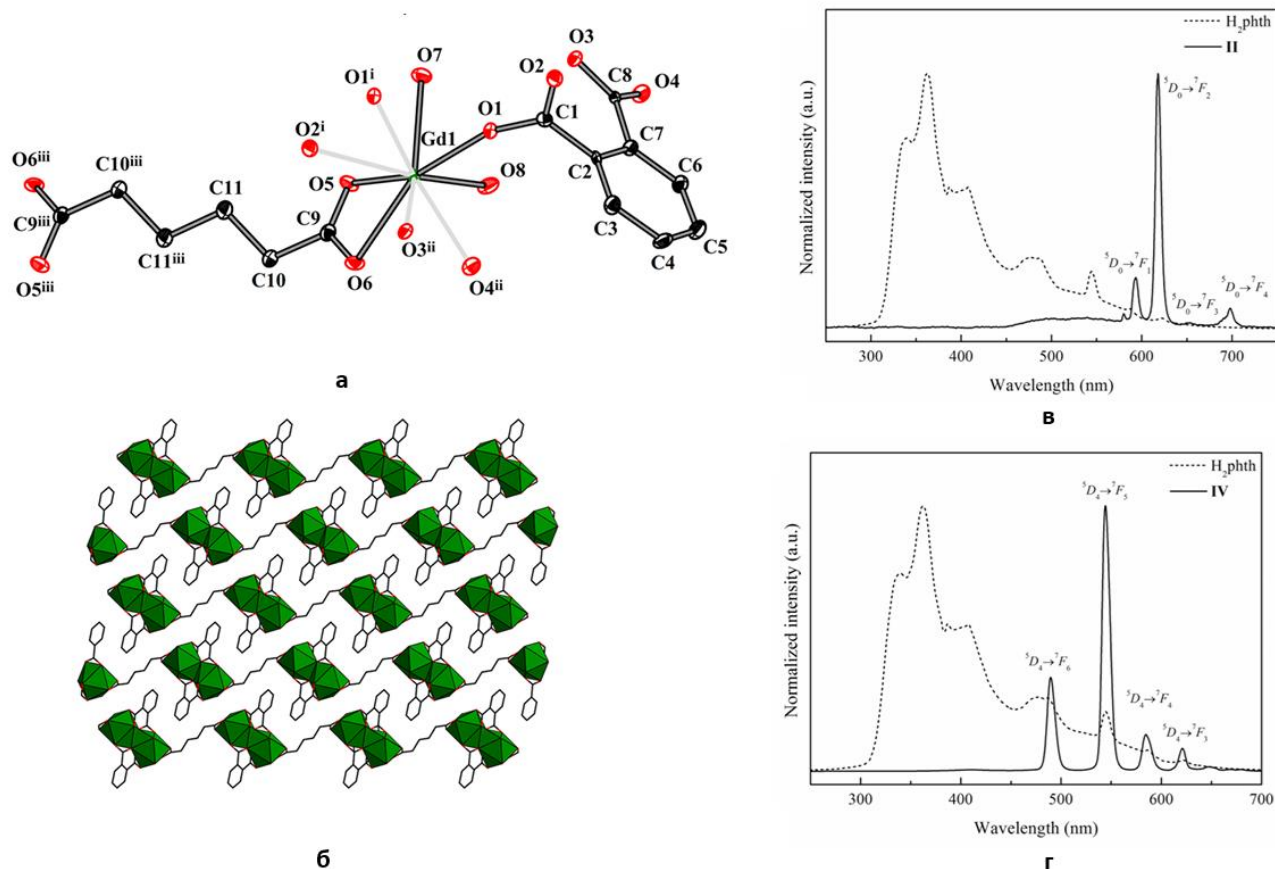
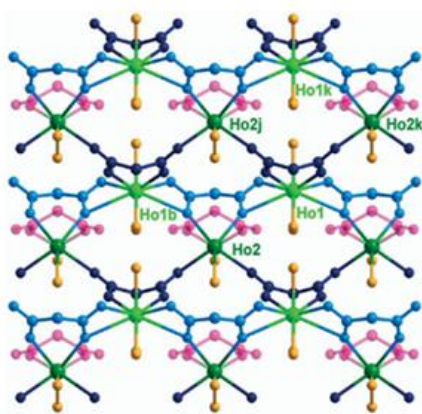
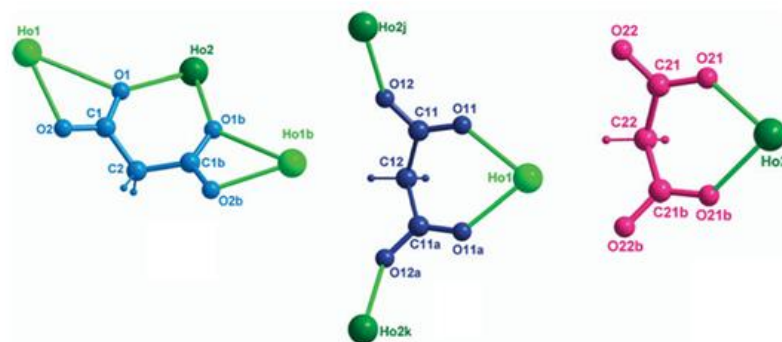


Рис. 1. Мономерное звено $[\text{Gd}(\text{ad})_{0.5}(\text{phth})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (а); фрагмент полимерного слоя (б); спектры ФЛ $[\text{Eu}(\text{ad})_{0.5}(\text{phth})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (в) и $[\text{Tb}(\text{ad})_{0.5}(\text{phth})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (г).

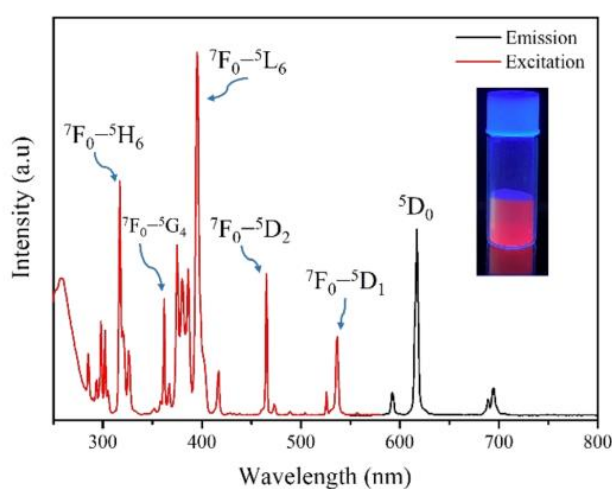
Короткоцепочечные линкеры, например, оксалат (ox) и малонат (mal) являются жесткими линкерами, способными хелатировать один металлический центр и выступать в качестве мостикового лиганда между двумя ионами металла. Они часто формируют плотные, непористые структуры или 2D слои. Так, в 2D Ln-МОКП $[\text{Ho}_2(\text{mal})_3(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ малонатный линкер может координироваться к лантаноиду в трех различных координационных модах, формируя двумерный слой (Рис. 2а,б) [29]. В работе Алзарда и соавторов сообщается о Ln-МОКП тербия и европия на основе оксалатного линкера. При прямом возбуждении соединения демонстрируют интенсивную металл-центрированную эмиссию с квантовыми выходами 53 и 40% для Eu- и Tb-МОКП соответственно [27] (Рис. 2в,г).



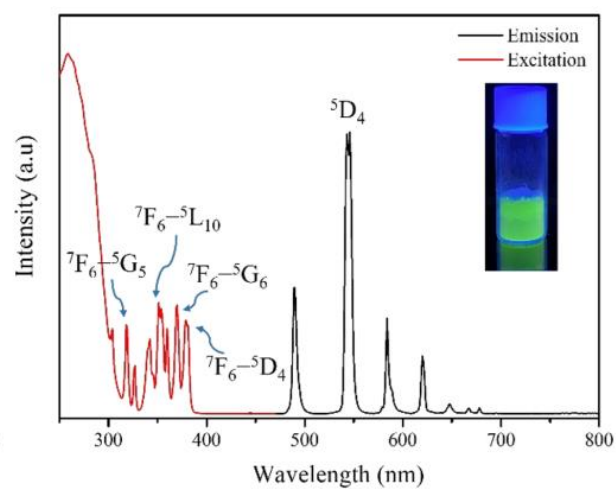
а



б



в



г

Рис. 2. Фрагмент двумерного слоя 2D Ln-МОКП $[\text{Ho}_2(\text{mal})_3(\text{H}_2\text{O})_5]_n$ (а); три различных типа координации малоната к гольмию (б). Спектры ФЛ и возбуждения ФЛ Ln-МОКП, образованных оксалатным линкером – Eu (в), Tb (г).

Более длинноцепочечные линкеры представлены янтарной [30], глутаровой [31], адипиновой [28, 32] и другими кислотами [33-35]. Такие линкеры уже обладают достаточной гибкостью для формирования каркасов с большей пористостью. В случае адипиновой кислоты было продемонстрировано [36], что родственные Ln-МОКП $[\text{Ln}_2(\text{ad})_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Рис 3а) и $[\text{Ln}_2(\text{ad})_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Рис. 3б) являются пористыми, а размер и форма пор зависят от строения координационного полимера и могут включать в себя как несколько молекул воды, так и молекулу свободной адипиновой кислоты.

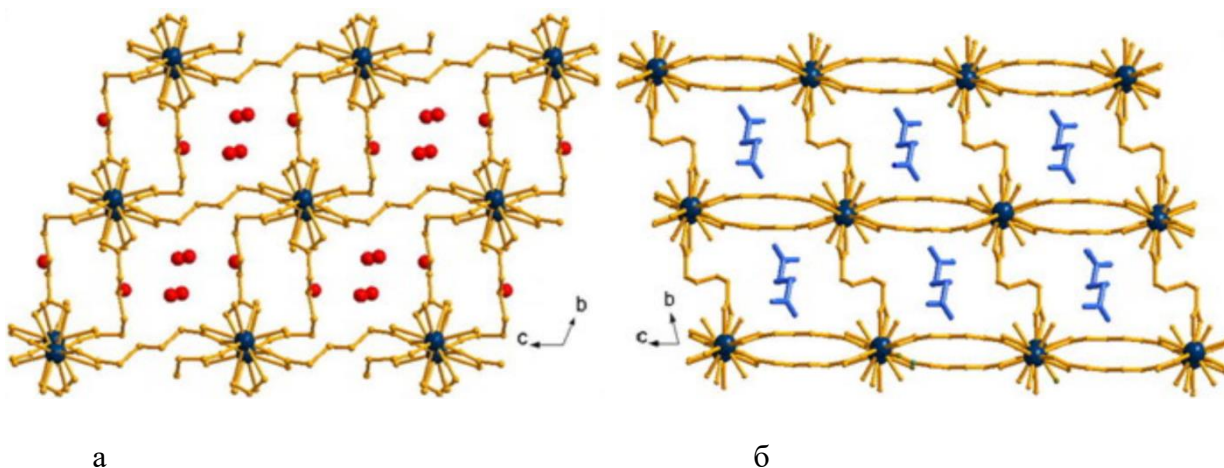


Рис. 3. Фрагмент полимерного слоя $\text{Ln-MOKP } [\text{Ln}_2(\text{ad})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_n \cdot n6\text{H}_2\text{O}$ (а) и $[\text{Ln}_2(\text{ad})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_n \cdot n4\text{H}_2\text{O}$ (б), демонстрирующие наличие пористой структуры.

Ln-MOKP состава $[\text{Ln}_2(\text{sc})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, полученные на основе янтарной кислоты (sc), также проявляют металл-центрированную эмиссию только при прямом возбуждении [37]. Вангом с соавторами удалось получить люминесцентные тонкопленочные сенсоры для обнаружения ионов $\text{Cu}(\text{II})$ в водных средах методом электроосаждения [30]. Авторы сообщают о высокой эффективности сенсорной способности полученного соединения, позволяющей обнаруживать 0.1 ммоль $\text{Cu}(\text{II})$ в водных растворах невооруженным глазом (Рис. 4). Помимо ионов двухвалентной меди, соединение демонстрирует слабый отклик на содержание кобальта, бария, никеля и цинка.

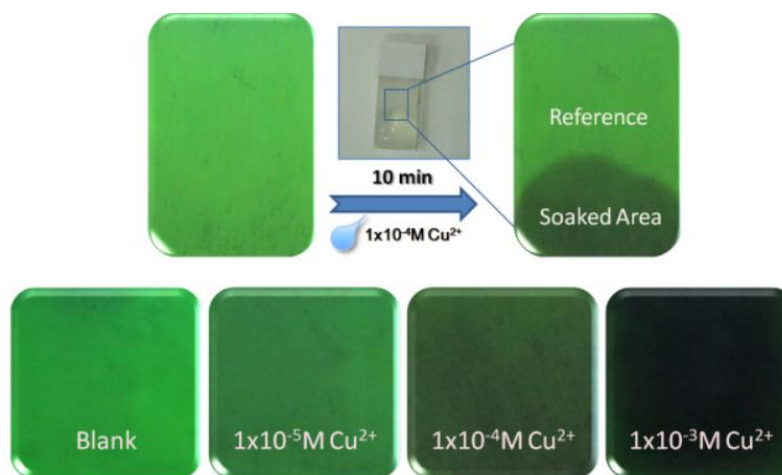


Рис. 4. Фотография ФЛ пленки $[\text{Tb}_2(\text{sc})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ при добавлении растворов аналитов, содержащих различную концентрацию Cu^{2+} , при возбуждении 254 нм.

В работе Эйнкауфа и соавторов было показано, что металл-центрированная ФЛ Ln-MOKP состава $[\text{Eu}(\text{ad})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 4,4'\text{-dipy.}]_n$, с адипиновой кислотой в качестве линкера может быть сенсibilизирована за счет молекул 4,4'-дипиридила, содержащихся в порах МОКП

(Рис. 5а) [32]. В работе Ванга и соавторов были получены Ln-МОКП на основе глутаровой кислоты (glut) и 2,2'-дипиридила (bipy) состава $[Ln(bipy)(glut)(NO_3)]_n$, в которой 2,2'-дипиридил координирован на ион лантаноида, что также приводит к появлению металл-центрированной эмиссии (Рис. 5б) [31].

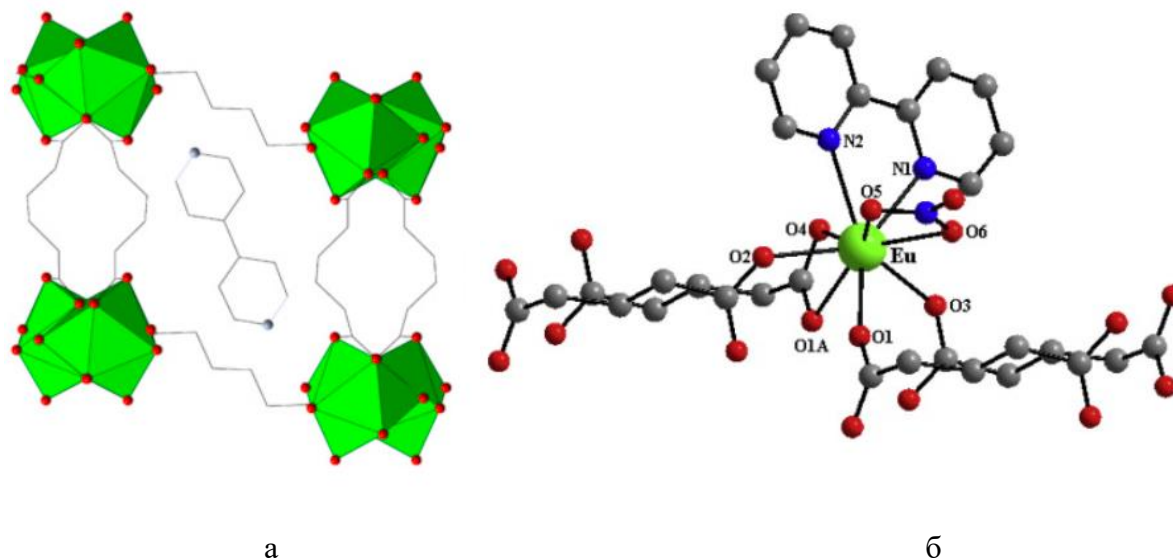


Рис. 5. Фрагмент кристаллической упаковки $[Eu(ad)_3(H_2O)_2]_n \cdot n4,4'-dipy$ (а) и $[Ln(bipy)(glut)(NO_3)]_n$ (б).

1.2. Ln-МОКП на основе ароматических поликарбоновых кислот

Этот класс соединений наиболее часто встречается в качестве линкеров для высоколюминесцентных Ln-МОКП. Ароматические поликарбоновые кислоты представляют собой молекулы, содержащие углеродные или гетероароматические сопряжённые системы, функционализированные двумя или более карбоксильными группами. Плоский ароматический остов ограничивает конформационную подвижность, что способствует формированию высокоупорядоченных и предсказуемых по топологии каркасов. Эффективные «антенные» свойства этих линкеров обусловлены наличием протяженных π -сопряженных систем, которые способны эффективно поглощать в УФ-области спектра за счет $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов, а затем обеспечивать перенос энергии на ионы лантаноидов. Энергии триплетных уровней (T_1) ароматических карбоксилатов могут варьироваться за счет расширения π -сопряженной системы или введения заместителей в ароматическое кольцо, что позволяет настраивать ширину энергетической щели между триплетным уровнем лиганда и резонансным уровнем иона Ln^{3+} . Депротонированные карбоксильные группы, как и в случае алифатических кислот, могут выступать моно-, би-, три- и тетрадентатными лигандами, а также выступать в качестве мостиковых лигандов. Сочетание жесткой ароматической платформы, способной к эффективному поглощению

света и переносу энергии, и карбоксильных групп, обеспечивающих прочную и разнообразную координацию с ионами металлов, делает их универсальными строительными блоками. Этот тип линкеров можно классифицировать по топологии расположения карбоксильных групп.

Одним из первых линкеров данного класса, который был использован для синтеза Ln-МОКП является терефталевая кислота (bdc), представляющая собой классический линейный линкер. В работе немецких авторов было продемонстрировано, что данная кислота в реакции с нитратом тербия может образовывать цеолито-подобные каркасы состава $[\text{Tb}(\text{bdc})\text{NO}_3 \cdot 2\text{DMF}]_n$ (Рис. 6). Полученное соединение обладает пористой структурой, где внутри полостей находятся молекулы ДМФА, которые могут быть удалены без разрушения каркаса [38]. Объем пор оказался достаточным для того, чтобы поглощать молекулы углекислого газа и низших спиртов. В данной работе люминесцентные свойства синтезированного Ln-МОКП не упоминаются.

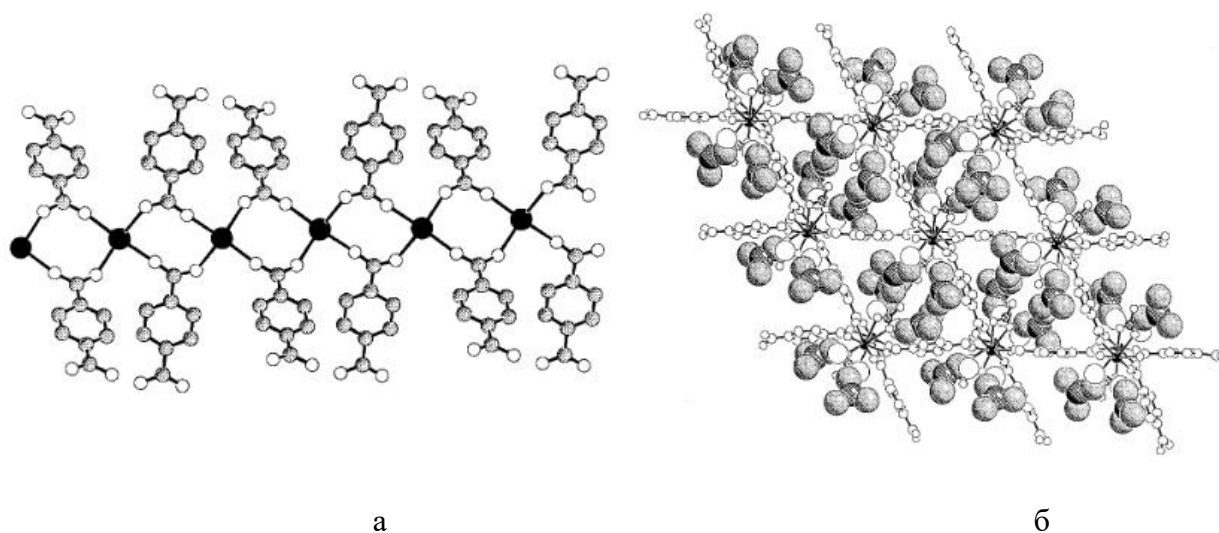


Рис. 6. Фрагмент полимерного слоя $[\text{Tb}(\text{bdc})\text{NO}_3 \cdot 2\text{DMF}]_n$ (а); проекция полимерного слоя вдоль кристаллографической оси c , содержащая молекулы ДМФА (б).

В более поздней работе Сантоса и соавторов [39] было установлено, что синглетный уровень bdc составляет около 36000 см^{-1} , а энергия его триплетного уровня находится около 22000 см^{-1} . Такие значения подходят для сенсibilизации металл-центрированной эмиссии Eu^{3+} и Tb^{3+} , что продемонстрировано на упрощенной диаграмме Яблонского (Рис. 7). В той же работе было показано, что модификация bdc лиганда путем пергалогенирования приводит как к понижению энергии триплетного уровня до 21000 см^{-1} в случае перфторирования, так и к его повышению до 22350 и 24350 см^{-1} для перхлорирования и пербромирования соответственно. Авторы отмечают, что после модификации значения

квантового выхода люминесценции Eu^{3+} выросли на порядок, с 0.16 до 21%. Низкие значения квантового выхода для не модифицированного bdc, по-видимому, были вызваны концентрационным тушением. Так, в других работах на примере гетеробиметаллических композиций состава $[\text{Eu}_x\text{Ln}_{1-x}\text{bdc}_3]_n$, ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Lu}$) значения квантового выхода металл-центрированной эмиссии европия были увеличены до 22% при мольном содержании европия 2% [40, 41].

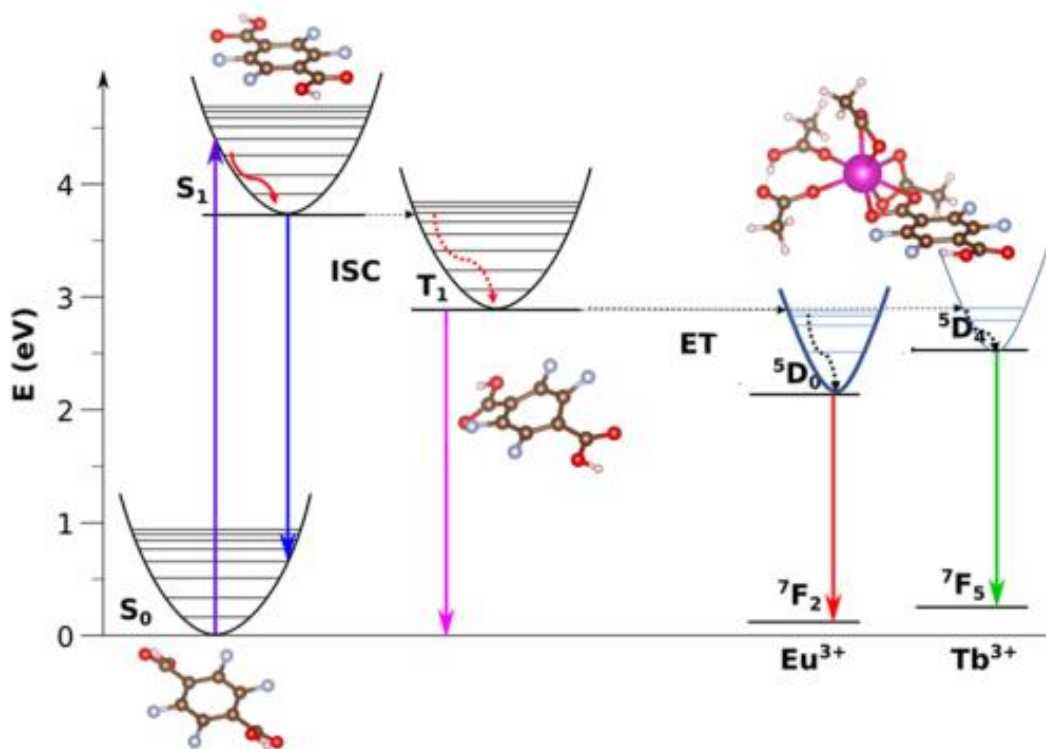


Рис. 7. Диаграмма Яблонского для сенсibilизации Eu^{3+} и Tb^{3+} в Ln-МОКП на основе bdc.

2,6-Нафталиндикарбоновая кислота (ndc) может рассматриваться как аналог 1,4-bdc с расширенной сопряженной системой. Более протяженная π -система нафтильного фрагмента приводит к снижению энергии триплетного уровня до 19000 см^{-1} [42], что позитивно отражается на квантовом выходе люминесценции Eu^{3+} в $\{[\text{Ln}_2(\text{ndc})_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{DMF})_4\}_n$, который достигает значения 58%. Помимо эффективной люминесценции, Ln-МОКП на основе ndc проявляют сенсорные свойства по отношению к органическим растворителям. Так, интенсивность металл-центрированной эмиссии европия подвергается тушению в ДМФА, этаноле и ацетоне и разгорается в дихлорметане и 1,4-диоксане (Рис. 8) [43]. Кроме того, авторами было продемонстрировано, что пористая структура позволяет использовать полученные Ln-МОКП в качестве эффективных сорбентов для очистки воды от токсичных отходов текстильной промышленности.

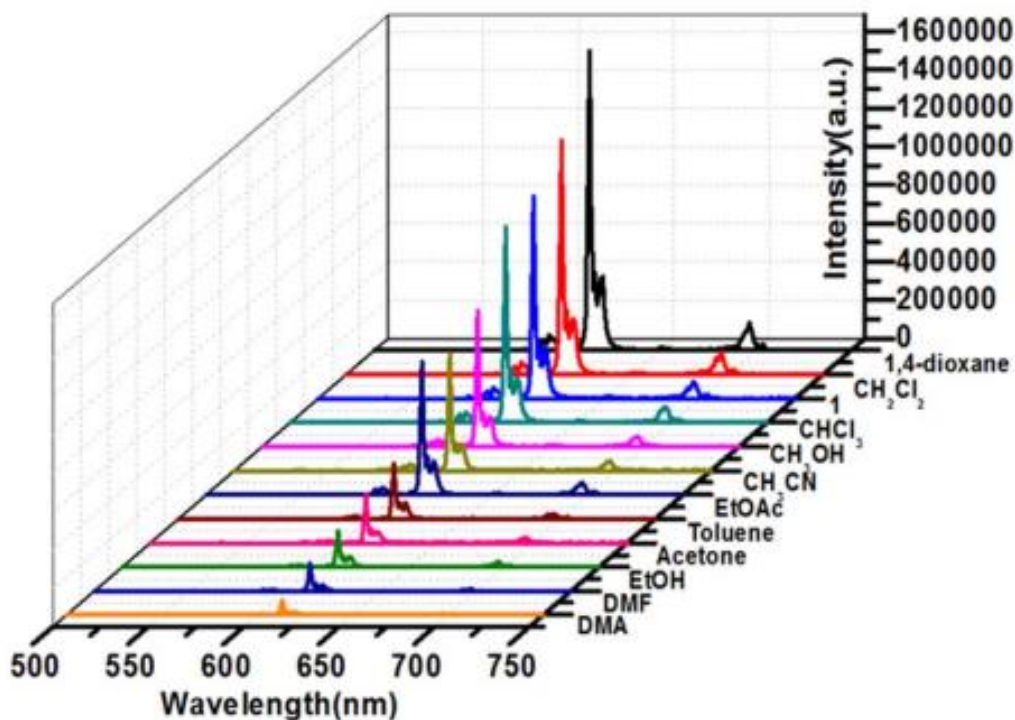


Рис. 8. Спектры ФЛ $\{[Eu_2(ndc)_3(H_2O)_4] \cdot 4DMF\}_n$ в различных растворителях.

Китайскими авторами [44] был получен люминесцентный Eu-МОКП на основе ndc - линкера иного состава - $[(CH_3)_2NH_2][Eu_3(\mu_3-OH)(ndc)_3(HCOO)_3]_n$. Соединение было предложено в качестве люминесцентного сенсора на наличие следов ароматических нитросоединений. Также, авторами была продемонстрирована возможность использовать синтезированный Eu-МОКП в качестве флуоресцентного дактилоскопического порошка (Рис. 9). На полученном флуоресцентном отпечатке пальца можно не только различать бифуркации и другие вторичные особенности, но также идентифицировать такие особенности, как форма островков, потовых пор и морщин.

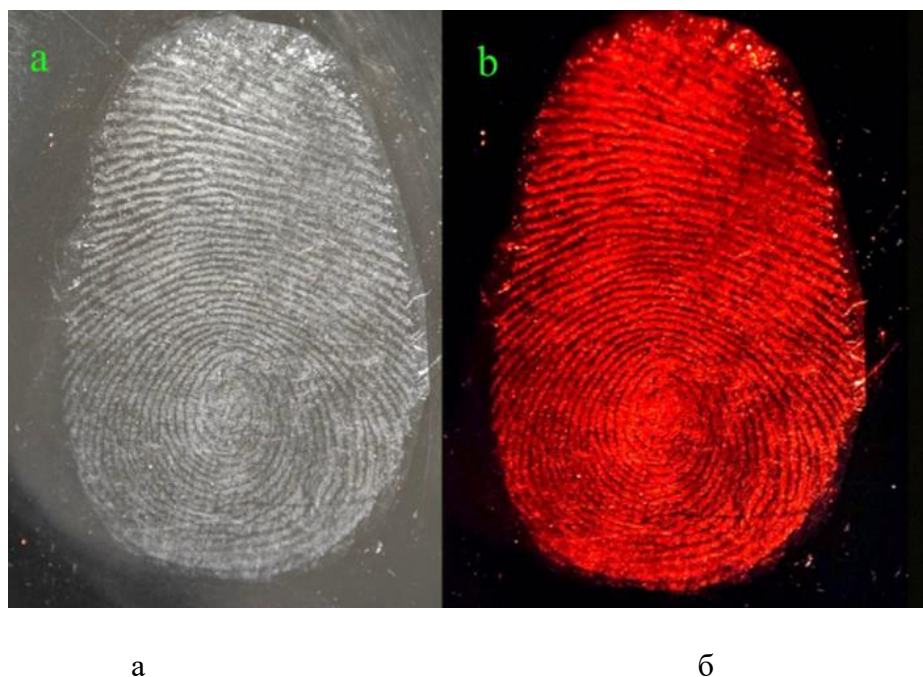


Рис. 9. Отпечаток пальца, полученный при использовании $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Eu}_3(\mu_3\text{-OH})(\text{ndc})_3(\text{HCOO})_3]_n$ в качестве дактилоскопического порошка (а); его люминесценция при возбуждении УФ-излучением 365 нм (б).

В работе Псалти и соавторов [42] была проведена модификация *ndc* путем введения амино-групп в положение 4 нафтильного фрагмента. Ln-МОКП на основе модифицированного *andc* лиганда продемонстрировал металл-центрированную эмиссию Eu^{3+} с квантовым выходом 87%, что существенно превышает значение для Eu-МОКП, образованного *ndc* (58%). Введение амино-группы в нафтильный фрагмент также существенно изменяет кристаллическую структуру образующихся Ln-МОКП (Рис. 10). Аналогичные примеры модификации карбоновых кислот введением различных заместителей таких как амино-[45], нитро-[46], и гидроксигрупп [47] или атомов галогенов [48] приводят к получению люминесцентных Ln-МОКП. Введение амино-группы в структуру терефталевой кислоты или перфторирование приводят к получению люминесцентных сенсоров на основе Eu-МОКП, демонстрирующих отклик на Fe^{3+} и Al^{3+} , а введение нитро-заместителей в структуру того же лиганда приводит к тушению металл-центрированной ФЛ. Сообщается, что Ln-МОКП на основе 2,5-дигидрокси-1,4-бензолдикарбоновой кислоты проявляют магнитные свойства [47].

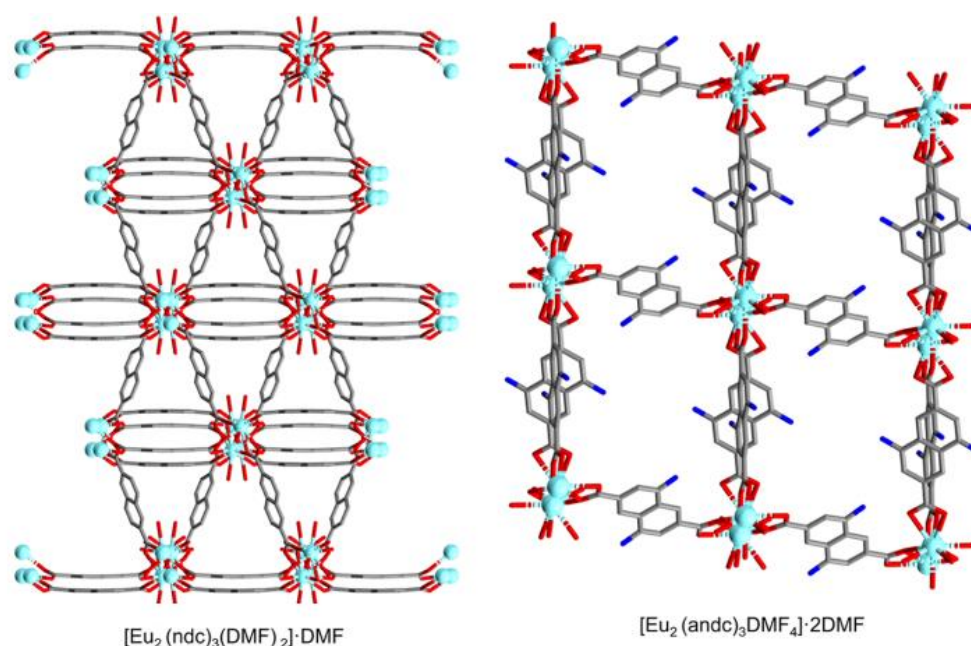


Рис. 10. Фрагмент полимерного слоя Eu-МОКП с ndc и andc в качестве линкеров.

Другой стратегией модификации ароматических дикарбоновых кислот можно рассматривать варьирование ароматических циклов. Так, известны примеры Ln-МОКП на основе 4,4'-бифенилдикарбоновой [49] и 4,4'-стильбендикарбоновой кислот [50]. Также в качестве линкеров могут быть использованы ароматические кислоты на основе гетероциклов, например, тиофен- [51], фуран- [52] и пиридиндикарбоновые кислоты [53].

Среди тритопных ароматических карбоновых кислот следует выделить тримезиновую (1,3,5-бензолтрикарбоновую, btc) кислоту. Она представляет собой жесткий симметричный тритопный линкер, который благодаря особенностям своего строения образует, преимущественно, пористые 2D или 3D структуры. В 2004 году группой французских авторов получено изоморфное семейство Ln-МОКП, названное MIL-78 [54]. Позднее в работе Сингха и соавторов были изучены магнитные свойства [55], а в работе Аламмара с соавторами [56] люминесцентные свойства этих МОКП. В этих соединениях ионы лантаноидов координированы карбоксилатными группами и молекулами воды, формируя трехмерный каркас, внутри которого формируются одномерные каналы размером 3-6 Å (Рис. 11а). Другое семейство трехмерных МОКП с данным линкером - MOF-76, было впервые получено Роси и соавторами [57] (Рис. 11б). Имея, в целом, подобное строение, данное семейство отличается большим (10-11 Å) диаметром пористых каналов.

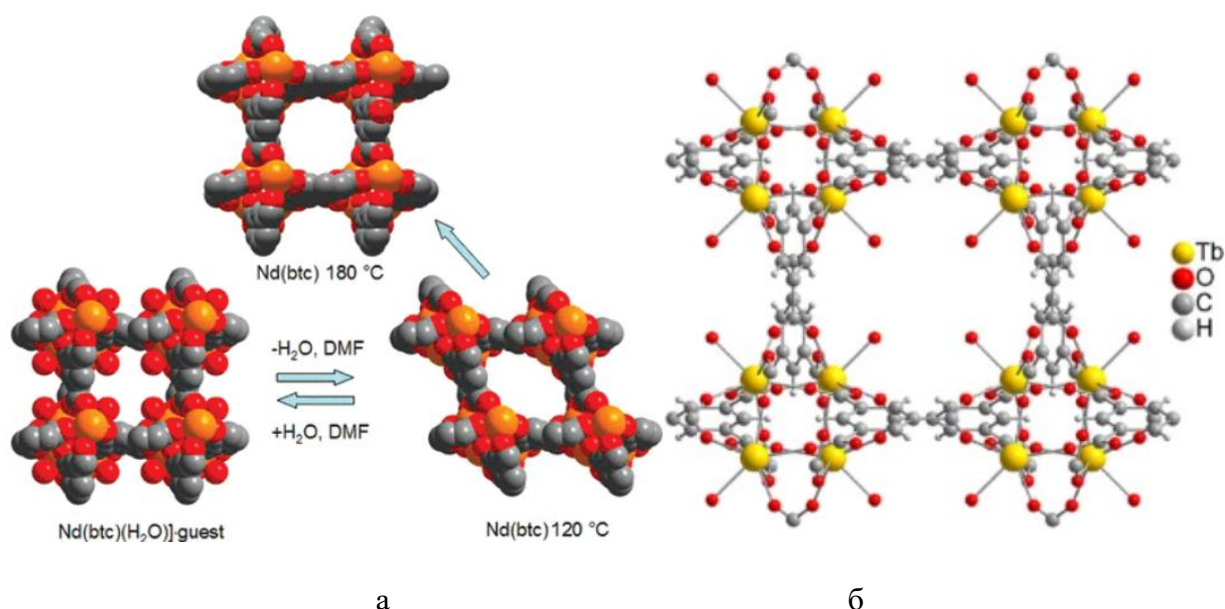


Рис. 11. Структура Ln-МОКП MIL-78 (а) и MOF-76 (б) с тримезиновым линкером.

Определенный экспериментально триплетный уровень линкера btc составляет около 23200 cm^{-1} [60]. Такое значение должно создавать оптимальный энергетический зазор с резонансным уровнем Tb^{3+} [58], что подтверждается квантовыми выходами ФЛ для МОКП $[\text{Ln}(\text{btc}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}]_n$, который в случае Tb^{3+} составил 95% и всего 8% для Eu. Авторы отмечают, что интенсивность ФЛ для МОКП Eu повышалась при понижении температуры. На основании соотношения интенсивности металл-центрированной эмиссии Tb и Eu в гетеробиметаллическом МОКП $[\text{Eu}_{0.1}\text{Tb}_{0.9}(\text{btc}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}]_n$ китайскими учеными [59] был изучен люминесцентный термохромизм и получен ратиометрический ФЛ термометр (Рис. 12). Его относительная чувствительность составила $1,46 \% \text{ K}^{-1}$.

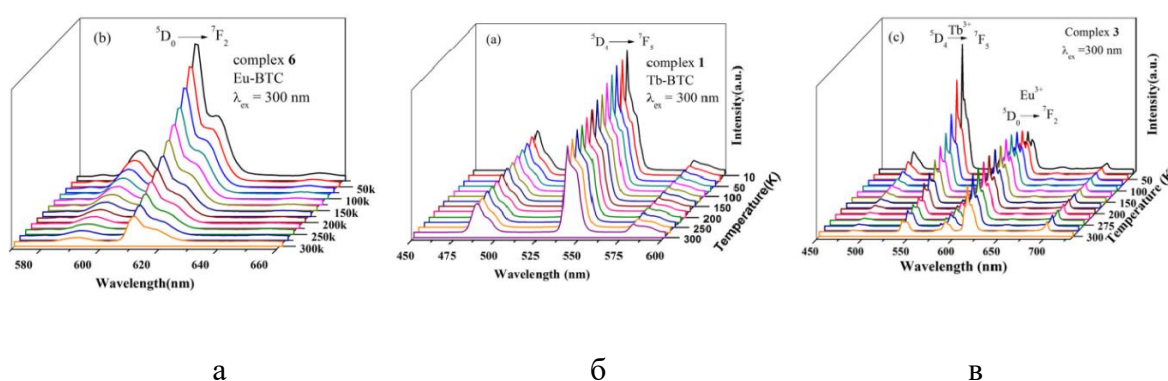


Рис. 12. Спектры ФЛ $[\text{Ln}(\text{btc}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}]_n$, где Ln = Eu (а), Tb (б) и гетеробиметаллического МОКП $[\text{Eu}_{0.1}\text{Tb}_{0.9}(\text{btc}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}]_n$ (в) при различных температурах.

В других работах, посвященных Ln-МОКП на основе линкера btc можно найти упоминания о потенциальном применении таких соединений в качестве люминесцентных

сенсоров с откликом на наличие моноароматических углеводов [60], ароматических нитропроизводных [61] и органических растворителей [62], а также в качестве материалов для адсорбции [63, 64] и разделения газовых смесей, в частности, инертных газов Xe/Kr [65] и CO₂/CH₄ [66].

1,3,5-Трис-(4-карбоксифенил)бензол (btb) также образует преимущественно трехмерные Ln-МОКП. За счет более гибкой структуры btb может образовывать МОКП с большим диаметром пор около 11 Å с площадью более 1000 м²г⁻¹ [67, 68]. В литературе не содержится однозначных значений энергии триплетного уровня данного линкера. В работе китайских авторов [69] исходя из приведенного низкотемпературного спектра ФЛ Gd-МОКП состава [Ln(btb)(DMSO)₂]_n·nH₂O можно предположить, что триплетный уровень энергии btb находится около 20500 см⁻¹. Это подтверждается небольшим (21%) квантовым выходом ФЛ для Tb³⁺ по сравнению с ранее рассмотренными соединениями с более высоким значением триплетного уровня. Для Eu-МОКП, полученного в той же серии значение квантового выхода ФЛ также составило около 21%. Строение [Ln(btb)(DMSO)₂]_n·nH₂O изображено на Рис. 13.

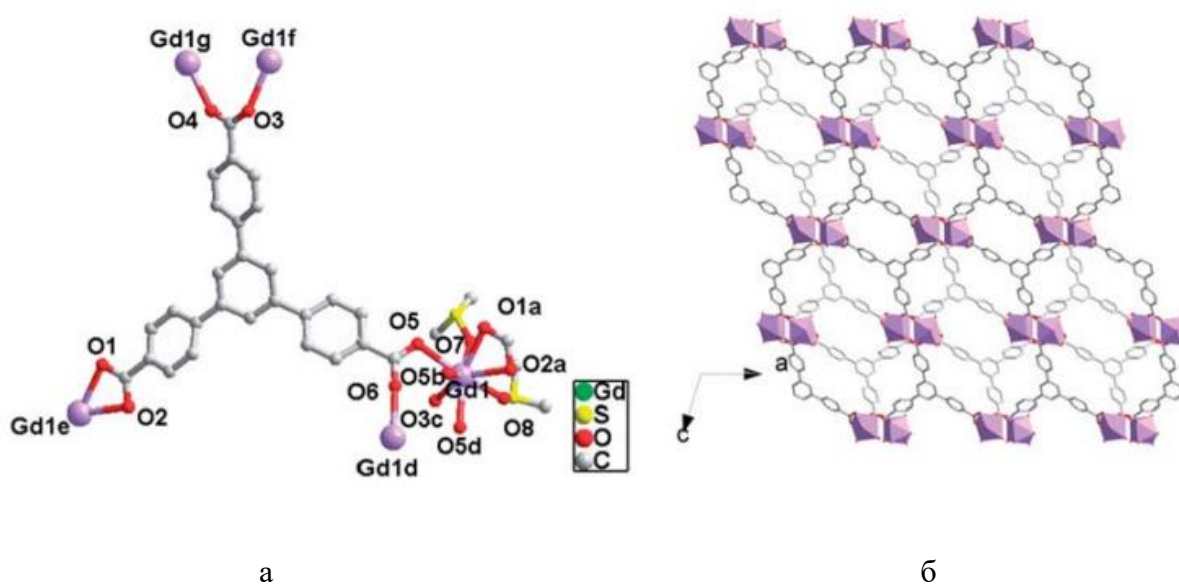


Рис. 13. Фрагмент кристаллической упаковки (а) и полимерного слоя (б)



Лю с соавторами [70] была получена другая изоструктурная серия с тем же линкером состава [Ln(btb)(H₂O)]_n (Рис. 14а). Eu-МОКП проявляет характерную красную эмиссию в видимом диапазоне (Рис. 14б, в). Изменение координационного окружения лантаноида практически не отразилось на квантовом выходе металл-центрированной эмиссии европия,

который составляет 20%. Кроме люминесцентных свойств, авторами также описывается магнитное поведение Dy-МОКП.

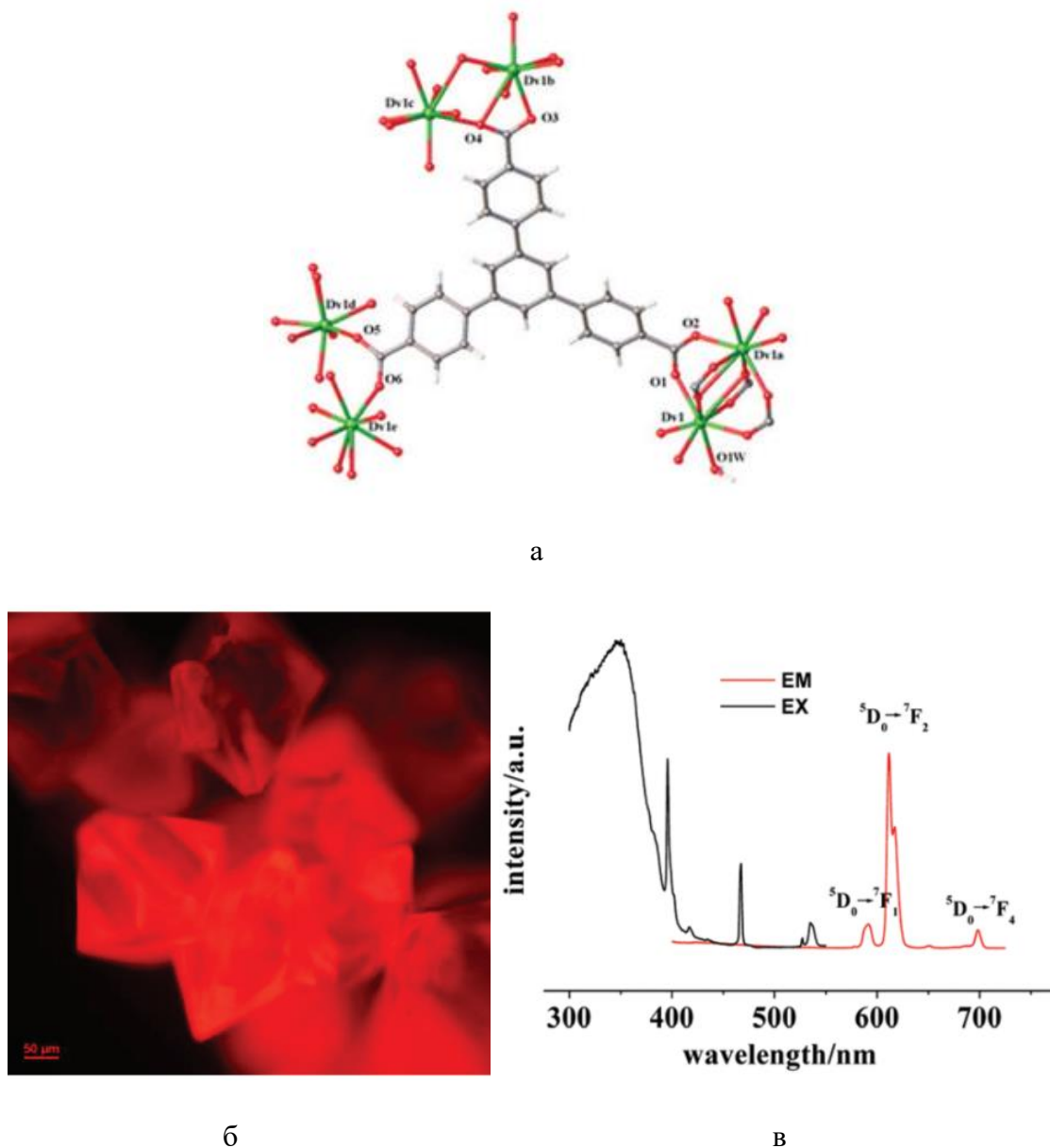


Рис. 14. Координационное окружение лантаноида в $[Dy(btb)(H_2O)]_n$ (а); фотография ФЛ кристаллов (б) и спектр ФЛ $[Eu(btb)(H_2O)]_n$ (в).

Ln-МОКП на основе btb также активно изучаются в качестве люминесцентных сенсоров. В частности, было отмечено наличие люминесцентного отклика на фосфаты [71], ионы трёхвалентного железа [72] и широкий ряд антибиотиков, включая сульфаметоксазол, нитрофуразон и метронидазол [73]. Авторы заявляют, что предел обнаружения примесей сульфометаксазола составляет 0,6554 мкмоль. На приведенном графике можно отметить, что при добавлении сульфометаксазола происходит значительное падение интенсивности

ФЛ Eu^{3+} (Рис. 15). Кроме того, Eu-МОКП на основе btb обладает высокой селективностью к сульфометаксазолу даже при наличии в анализируемой пробе других антибиотиков.

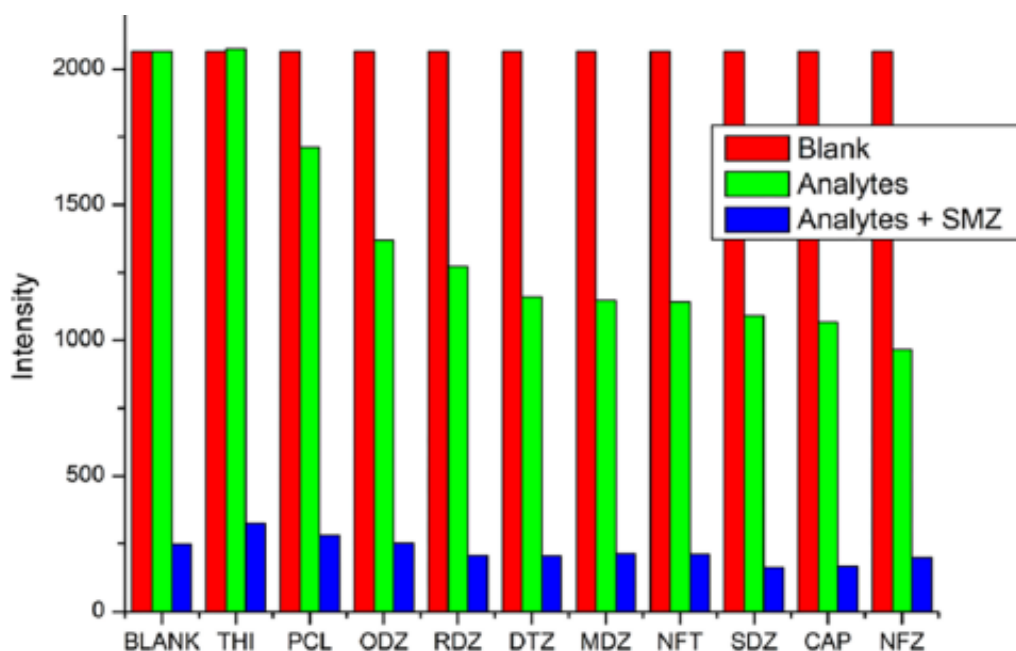


Рис. 15. Интенсивность металл-центрированной эмиссии в Eu-МОКП на основе btb в растворах, содержащих различные аналиты, в частности, сульфометаксазол (SMZ).

Тетратопные линкеры в люминесцентных Ln-МОКП представлены в основном 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой (btcc) [74, 75], 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой (ntc) [76] кислотами и 1,2,4,5-тетракис(4-карбоксифенил)бензолом (tcpb) [77, 78]. Отличительной особенностью такого типа линкеров является их возможность выступать в роли политопного линкера, координируя до семи атомов лантаноидов (Рис. 16) [79]. Эта особенность приводит к возможности образования широкого ряда структур различной симметрии, параметров ячейки и размерности. Например, в работе Луо и соавторов была получена серия Ln-МОКП, состоящая из семи различных структурно охарактеризованных соединений, три из которых являются пористыми, шесть трехмерными, а лиганд может координироваться в восемнадцати различных координационных модах (Рис. 17) [80].

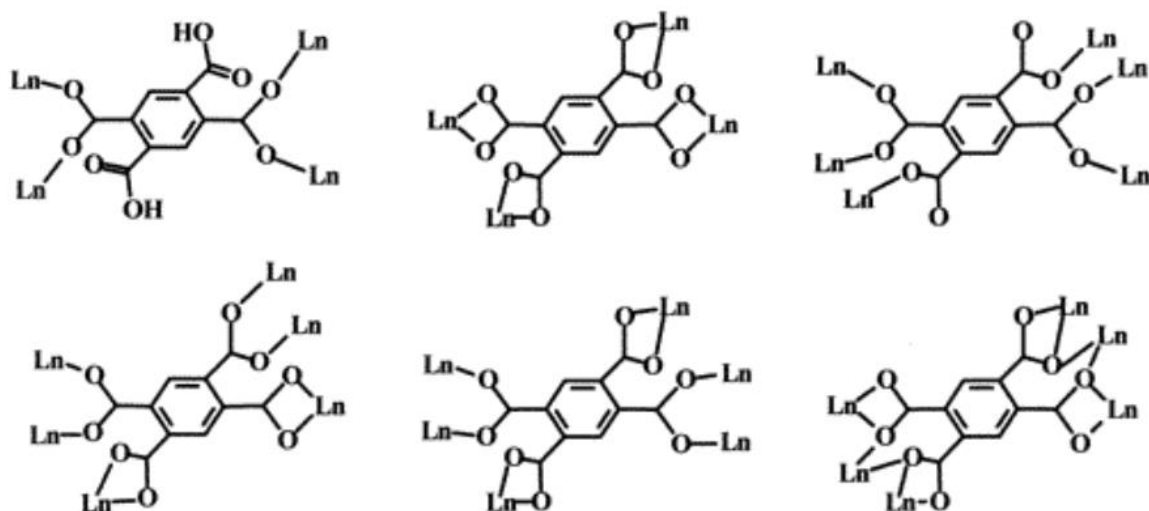


Рис. 16. Некоторые типы координации btec к иону лантаноида.

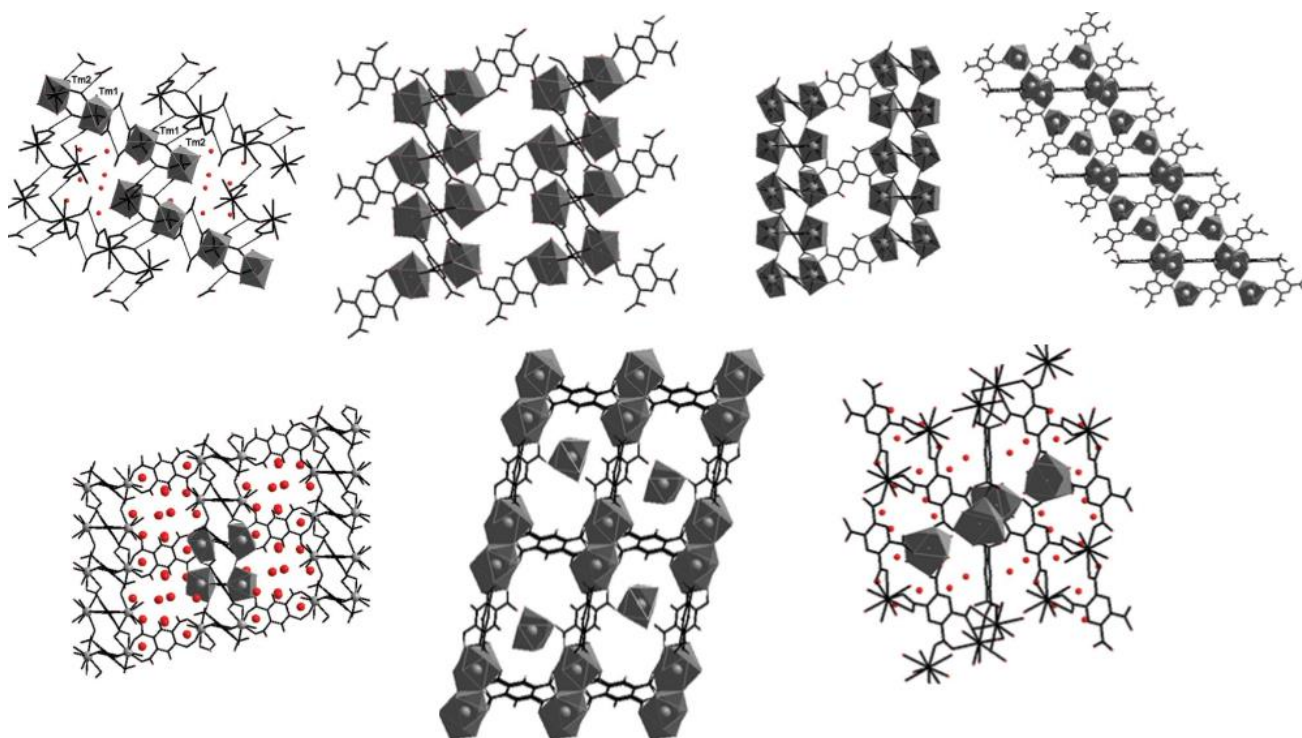


Рис. 17. Серия Ln-МОКП на основе btec.

В работе Хуниора с соавторами был подробно рассмотрен механизм сенсibilизации Eu^{3+} в $[\text{EuHbtec}]_n$ [81]. В спектре возбуждения твердого образца наблюдаются как полосы синглет-синглетного перехода, относящегося к π - π^* переходу фенильного фрагмента лиганда, так и полосы соответствующие f - f переходам иона европия с уровня основного состояния $^7\text{F}_0$ на возбужденные состояния $^5\text{G}_3$ (361 нм), $^5\text{H}_4$ (374 нм), $^5\text{L}_7$ (380 нм), $^5\text{G}_5$ (386 нм), $^5\text{L}_6$ (394 нм), $^5\text{D}_3$ (416 нм), $^5\text{D}_2$ (464 нм) и $^5\text{D}_1$ (524 нм) (Рис. 18а). В спектре ФЛ можно наблюдать характерные для Eu^{3+} полосы эмиссии, содержащие Штарковское расщепление (Рис. 18б). Авторами были рассчитаны и экспериментально подтверждены скорости

излучательной и безызлучательной релаксации A , параметры интенсивности Ω и скорости переноса энергии W . Значения экспериментального и рассчитанного квантового выхода металл-центрированной ФЛ в $[\text{EuHbtec}]_n$ составили 36,55 и 36,69% соответственно. На основании этих данных была составлена диаграмма Яблонского, описывающая перенос энергии в Eu-МОКП на основе btec (Рис. 18в).

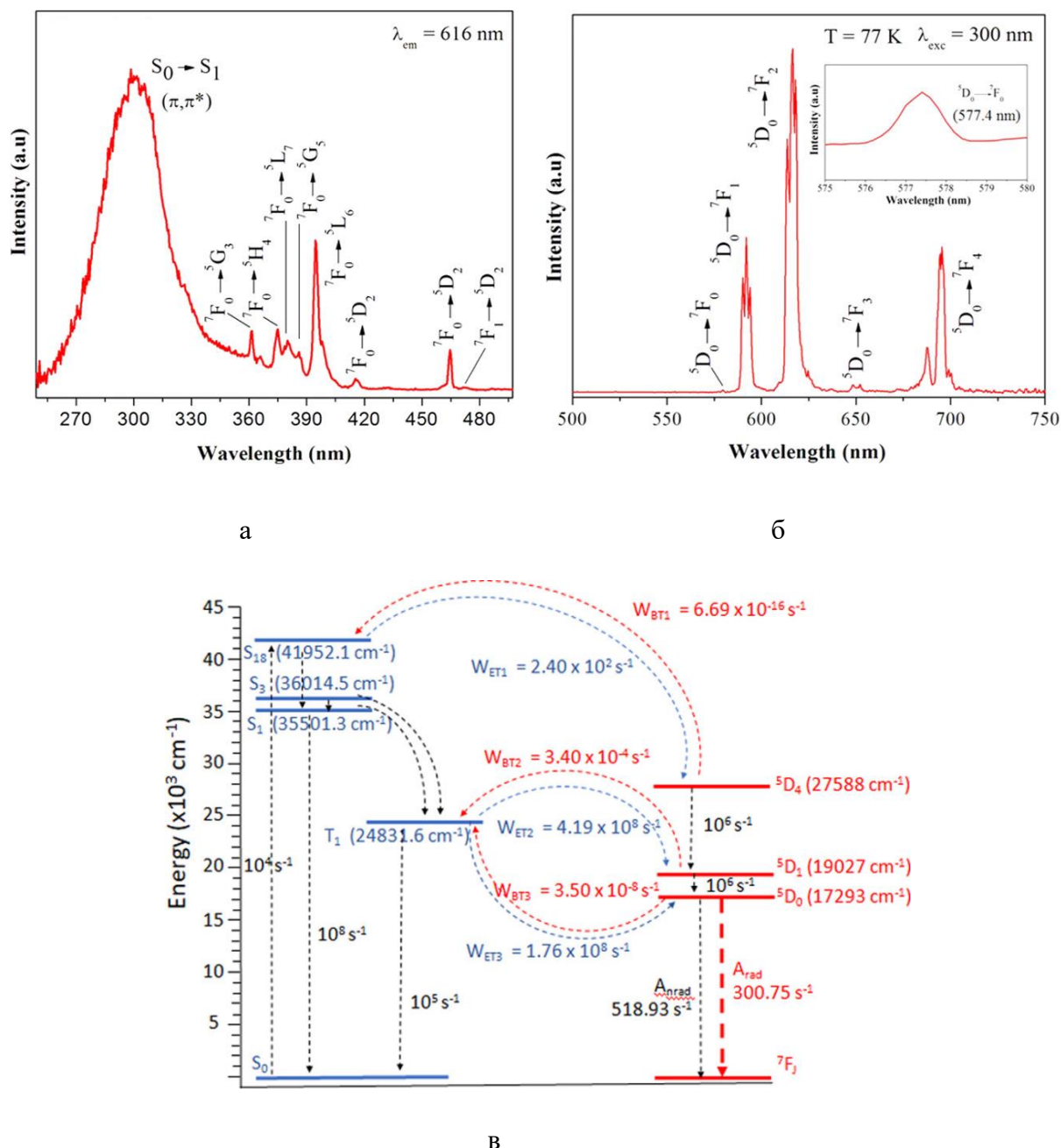


Рис. 18. Спектры возбуждения (а) и ФЛ (б) и диаграмма переноса энергии для $[\text{EuHbtec}]_n$.

Другой пример лантаноидсодержащих производных на основе btec представлен в работе Целых с соавторами [82]. Авторами было обнаружено, что Ln-МОКП состава $[\text{KEu}(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})]_n$ и $[\text{KLn}(\text{btec})]_n$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}$) обладают высокой термической стабильностью до 400 °C и проявляют интенсивную металл-центрированную эмиссию.

Отмечается, что время жизни возбужденного состояния полученных Ln-МОКП зависит от температуры в диапазоне 20-400 °С. Фрагмент полимерного слоя соединения $[\text{KEu}(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})]_n$ представлено на Рис. 19а. Для изучения термической зависимости ФЛ свойств были изготовлены композитные материалы на основе полиамидных волокон P84, допированных синтезированными Ln-МОКП. Значения максимальной температурной чувствительности времени жизни для ФЛ термометров на основе $[\text{KEu}(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})]_n$ и $[\text{KTb}(\text{btec})]_n$ составили 0,8 и 1 %/°С для соединений Eu и Tb, соответственно (Рис. 19б). Кроме того, многократные циклы нагревания/охлаждения не повлияли на стабильность системы и воспроизводимость люминесцентного отклика (Рис. 19в).

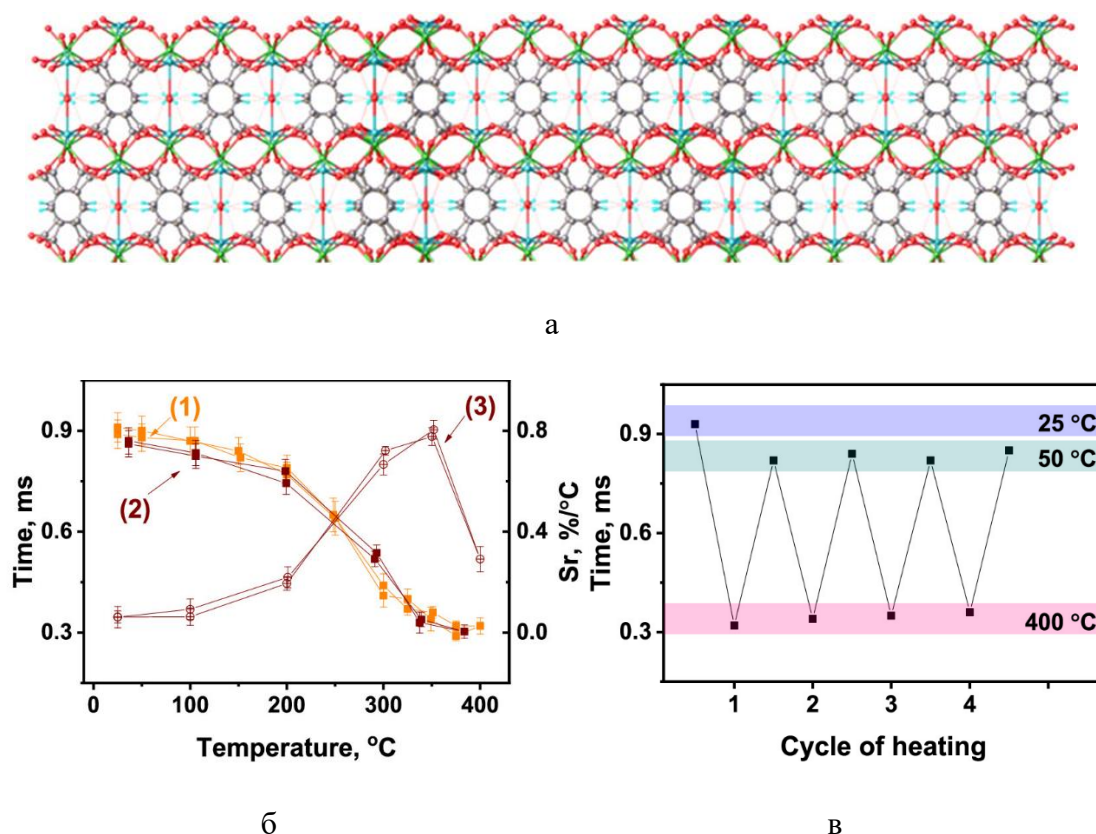


Рис. 19. Фрагмент полимерного слоя (а); температурные зависимости времени жизни и чувствительности (б); циклы нагревания/охлаждения для $[\text{KEu}(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (в).

Юем с соавторами была получена серия Ln-МОКП на основе 4-(2,5-дикарбоксифеноксифталиевой кислоты (dbpp) [83]. Координационное окружение каждого Eu^{3+} катиона состоит из двух Hdbpp^{3-} и четырех координированных молекул воды (Рис. 20а). МОКП на основе Tb и Eu проявляют металл-центрированную ФЛ с характерным для каждого иона лантаноида набором полос (Рис. 20б). Энергетический зазор между триплетным уровнем dbpp и резонансным уровнем Tb^{3+} составляет около 5300 cm^{-1} и 8500 cm^{-1} для Eu^{3+} , что приводит к значениям квантового выхода 79 и 13% для Tb- и Eu-МОКП

соответственно. Авторами была обнаружена высокая сенсорная активность Tb-МОКП к офлоксацину. Также были получены тонкопленочные материалы, обладающие эффектом постсвечения с длительность до 800 мс. Данные пленки были предложены в качестве меток для защиты от подделок с возможностью настраивания цветности за счет использования в качестве основного материала гетеробиметаллических композиций $[\text{Eu}_x\text{Tb}_x(\text{dbpp})(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ (Рис. 20в).

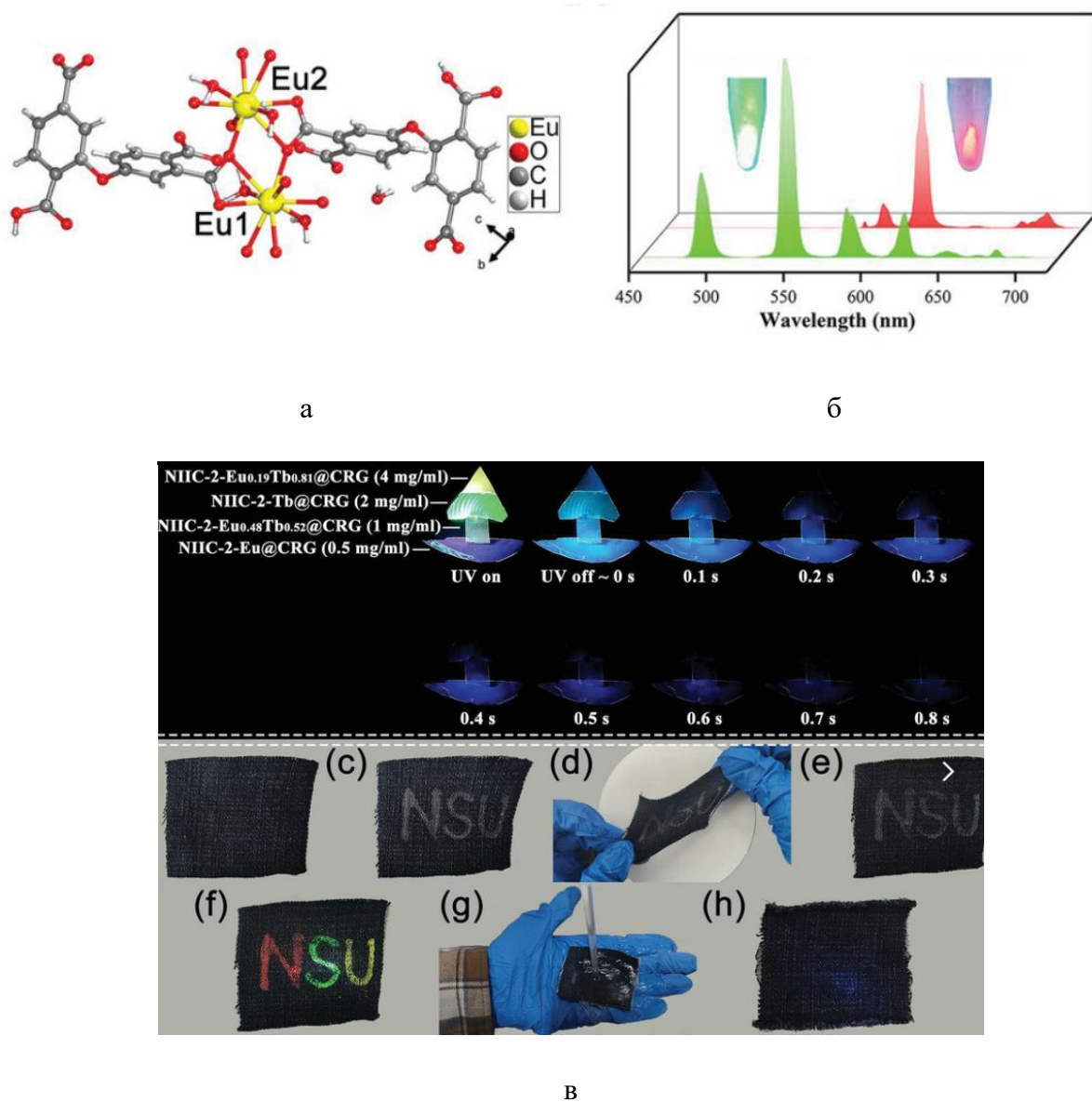


Рис. 20. Координационное окружение лантаноида в Ln-МОКП на основе dbpp (а); спектры ФЛ производных Tb и Eu (б); пример использования тонкопленочных композиций $[\text{Eu}_x\text{Tb}_x(\text{dbpp})(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ в качестве материалов для защиты от подделок (в).

Тетракарбоновые кислоты с полиароматическими центрами, такими как антрацен и пирен также широко распространены в химии Ln-МОКП, но из-за сравнительно невысоких триплетных уровней энергии в таких соединениях практически не реализуется металл-

центрированная ФЛ Ln^{3+} , поэтому лантаноиды в таких системах рассматриваются скорее как структурные блоки, способные к образованию соединений с высокими координационными числами и пористостью (Рис. 21). Несмотря на это, такие соединения обладают интересными свойствами. Так, Ln -МОКП на основе пирентетракарбоновой кислотой в качестве линкера обладает лиганд-центрированной эмиссией, демонстрируют флуоресцентный отклик на содержание широкого ряда кислот в водных растворах и газообразный хлороводород [84]. Ln -МОКП на основе порфиринсодержащих тетракарбоновых кислот выступают эффективными сорбентами CO_2 [85] и могут быть использованы для обнаружения производных шестивалентного хрома и ципрофлоксацина в водных растворах [86].

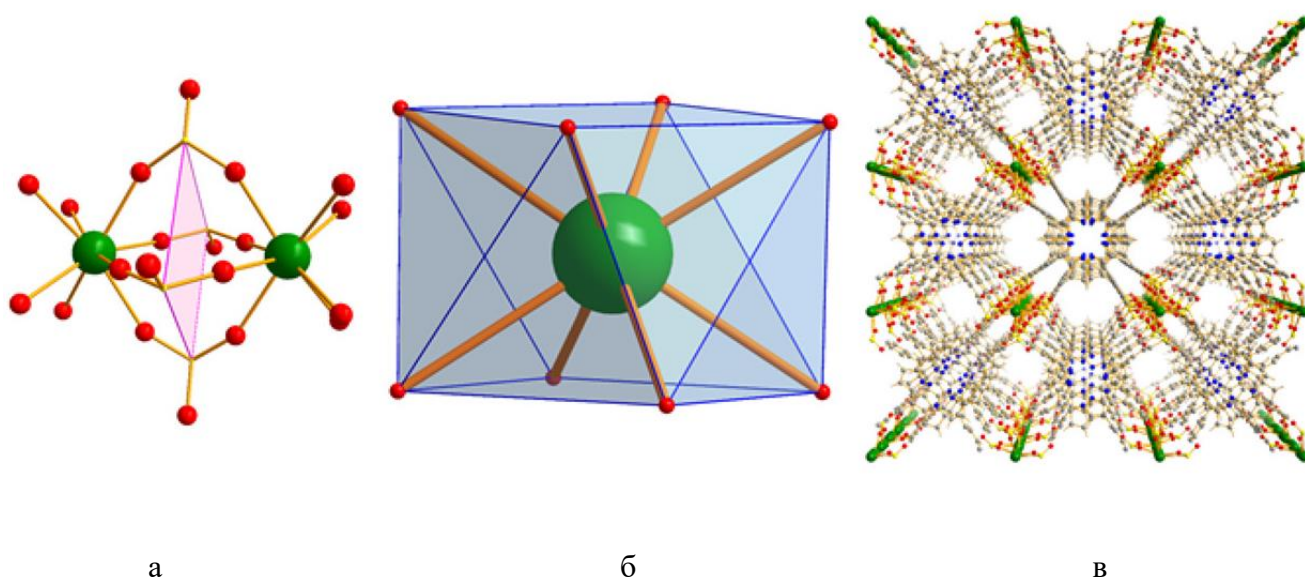


Рис. 21. 3D Eu-МОКП на основе порфиринсодержащей тетракарбоновой кислоты. Мономерное звено (а); координационное окружение лантаноида (б); фрагмент кристаллической упаковки с демонстрацией пористой структуры (в).

1.3. Ln -МОКП на основе азотсодержащих гетероциклов

Как и в случае рассмотренных выше поликарбоксилатов, азотсодержащие гетероциклические линкеры формируют с ионами лантаноидов МОКП, в которых N-донорные лиганды выполняют одновременно структурообразующую и «антенную» функции. Ключевая особенность большинства азотсодержащих лигандов заключается в их нейтральности или небольшом отрицательном заряде, поэтому в таких системах для компенсации заряда используются дополнительные анионы, тогда как у полиотпных карбоксилатных линкеров зарядовая компенсация и выполнение роли структурного блока совмещены изначально. Это различие делает архитектуру N-содержащих систем более

«модульной»: топология задаётся координационным числом иона лантаноида, геометрией N-центров и присутствием дополнительных мостиков, что прямо отражается на размерности и связности сетей. В N-донорных системах наиболее характерны «столбчатые», так называемые «pillared-layer», архитектуры, где ароматический азотсодержащий линкер выступает мостиком, связывая двумерные слои, одномерные цепочки или ионы металлов, переводя их в каркас более высокой размерности (Рис. 22).

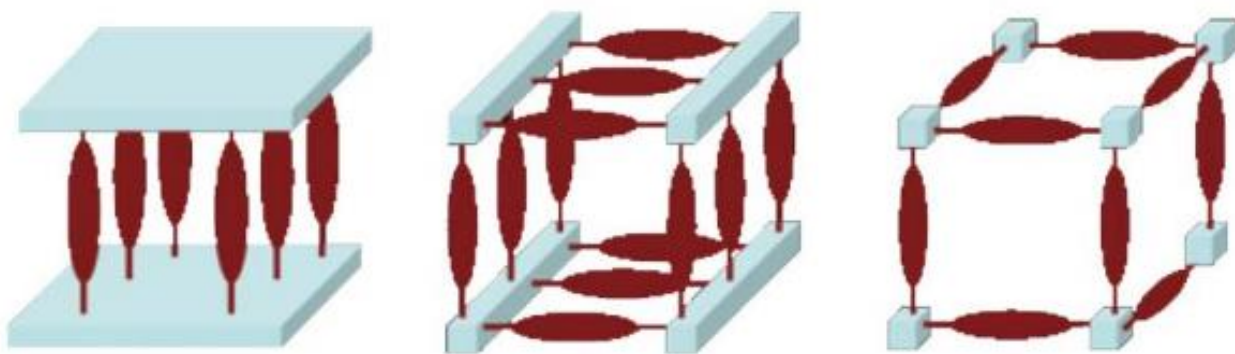


Рис. 22. Некоторые типы связывания 4,4'-дипиридилного «мостика».

Такая природа лиганда описана в классических обзорах по координационным полимерам [87], в том числе и лантаноидсодержащим [88]. В работе Сьюрда и соавторов было продемонстрировано как дипиридилный линкер (4,4'-bipy) связывает структурные тербийсодержащие блоки $\text{Tb}(\text{O}_2\text{CPh})_3$ в люминесцентную полимерную 3D цепочку состава $\{\text{Tb}_2(\text{O}_2\text{CPh})_6(4,4'\text{-bipy})\}_n$ (Рис. 23) [89], обладающую 100% квантовым выходом металл-центрированной ФЛ. Проанализировав спектры возбуждения ФЛ авторы отметили, что сенсibilизация эмиссии тербия происходит в большей степени именно с дипиридилного лиганда. Дополнительно было показано, что методом центрифугирования из раствора с поливинилкарбазолом можно получать тонкие пленки, подходящие для дальнейшего изготовления OLED-устройств.

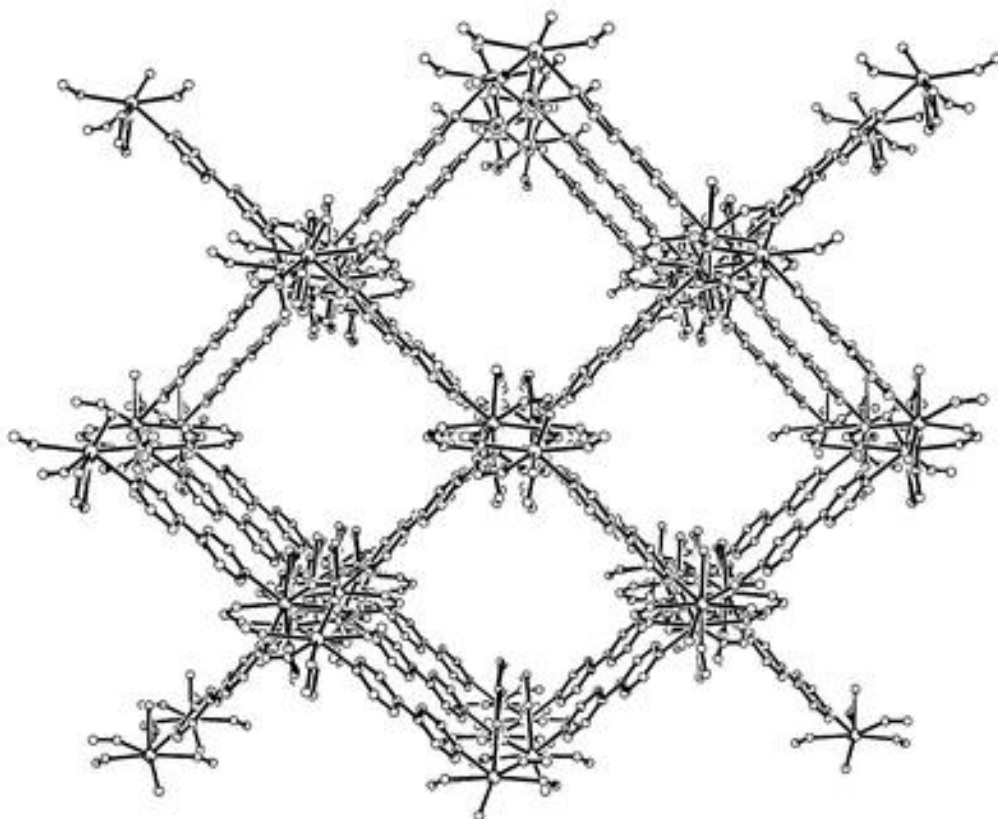


Рис. 23. Фрагмент кристаллической упаковки $\{\text{Tb}_2(\text{O}_2\text{CPh})_6(4,4'\text{-bipy})\}_n$.

В работе Матеса с соавторами [90] была синтезирована серия Ln-МОКП состава $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3 \cdot 2(4,4'\text{-bipy})]_n$ для которых был подробно изучен механизм сенсibilизации металл-центрированной эмиссии европия, самария, тербия и диспрозия. Экспериментально определенное значение энергии триплетного уровня 4,4'-bipy составило 25300 см^{-1} . Квантовый выход люминесценции в случае Eu-МОКП составил 12%, а в случае Tb-МОКП 86%. Спектры ФЛ не содержали полос лиганд-центрированной эмиссии, что позволило сделать вывод о высокой степени передачи энергии возбуждения на металл дипиридиальным лигандом. Схематическая диаграмма возможных процессов передачи энергии в $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3 \cdot 2(4,4'\text{-bipy})]_n$ представлена на Рис. 24.

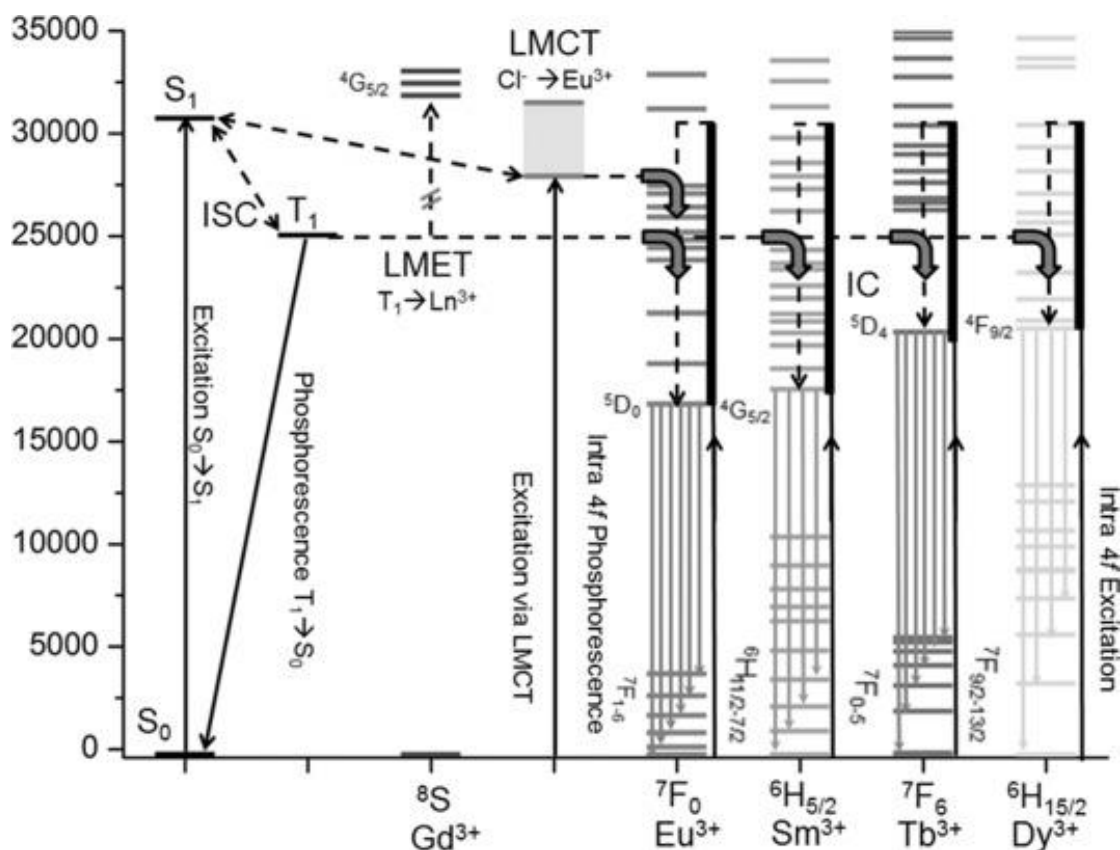
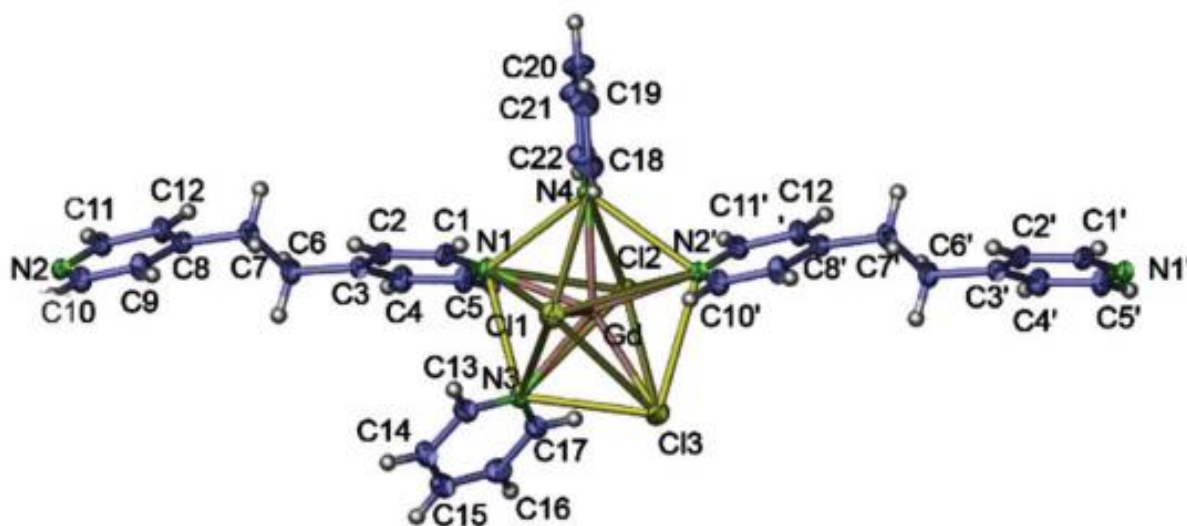
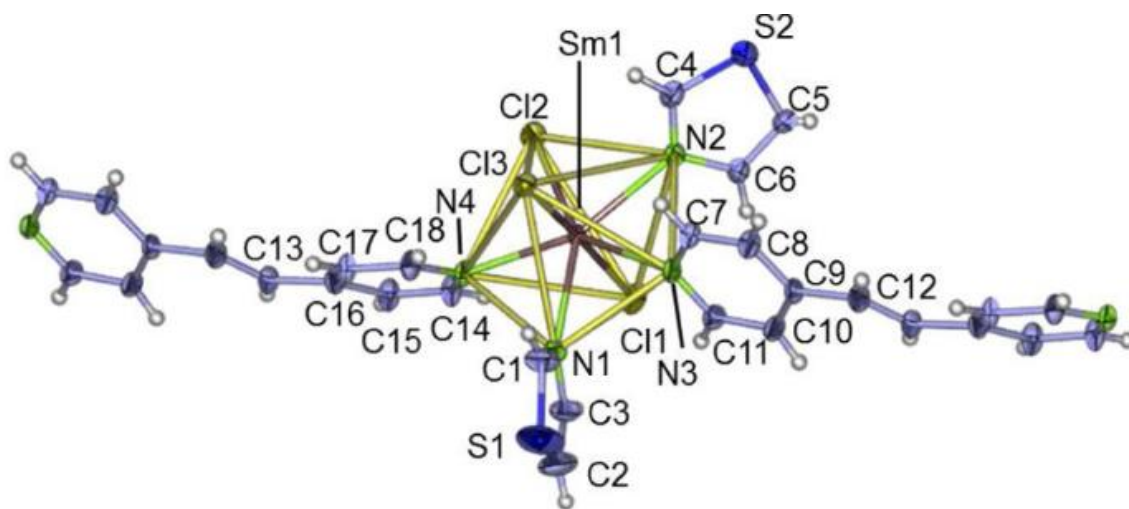


Рис. 24. Диаграмма энергетических уровней и возможных процессов передачи энергии в Ln-MOKП $[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]_n \cdot n2(4,4'\text{-bipy})$.

1,2-Ди(4-пиридил)этилен (dpe) [91] и 1,2-бис(4-пиридил)этан (bpe) [92] можно рассматривать как аналоги 4,4'-bipy с расширенным мостиком между пиридильными кольцами. Эти лиганды способны образовывать Ln-MOKП различной размерности (Рис. 25). Координационное окружение иона лантаноида состоит из четырех атомов азота пиридильного фрагмента и трех атомов хлора, формируя пентагональную бипирамиду. Значения энергий триплетных уровней для dpe и bpe находятся около 26000 см^{-1} . Авторам удалось зафиксировать металл-центрированную эмиссию широкого ряда лантаноидов, в том числе излучающих в ИК-области. Было отмечено, что металл-центрированная эмиссия в ближнем ИК-диапазоне для MOKП Nd и Yb имеет существенно более высокую интенсивность по сравнению с MOKП Er. В случае производных лантаноидов, излучающих в видимой области, наиболее интенсивной металл-центрированной ФЛ обладал Tb-MOKП, что, по-видимому, связано с более высокой эффективностью передачи энергии.



a



б

Рис. 25. Фрагменты кристаллической упаковки Ln-МОКП $[\text{GdCl}_3(\text{bpe})(\text{py})_2]_n \cdot n(\text{bpe}/\text{py})$ (a) и $[\text{SmCl}_3(\text{dpe})(\text{thz})_2]_n \cdot n(\text{dpe}/\text{thz})$ (б).

Другим широко распространенным линкером на основе N-содержащих гетероциклов является имидазол (ImH). Журавски и Мюллер-Бушбаумом с соавторами была опубликована серия работ, посвященных синтезу Ln-МОКП с имидазолом[93-95], в том числе ими был продемонстрирован синтез гомолигандных 3D МОКП $[\text{Sm}_3(\text{Im})_9(\text{ImH})_2]_n \cdot n2\text{ImH}$, $[\text{Gd}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})_{1,5}]_n \cdot n0,5\text{ImH}$ и $[\text{Dy}(\text{Im})_3]_n$, полученных сольватермальным синтезом из металлических лантаноидов (Рис. 26). Строение данных МОКП существенно отличается и связано с эффектом лантаноидного сжатия - чем больше ионный радиус лантаноида, тем больше молекул имидазола участвует в образовании

каркаса. Интересно отметить, что координационные числа лантаноидов варьировались от 6 до 7, при этом имидазол мог выступать как исключительно мостиковым лигандом, например в случае $[\text{Dy}(\text{Im})_3]$, так и заполнять координационную сферу в качестве терминального лиганда, как в случае с 3D МОКП самария и гадолиния.

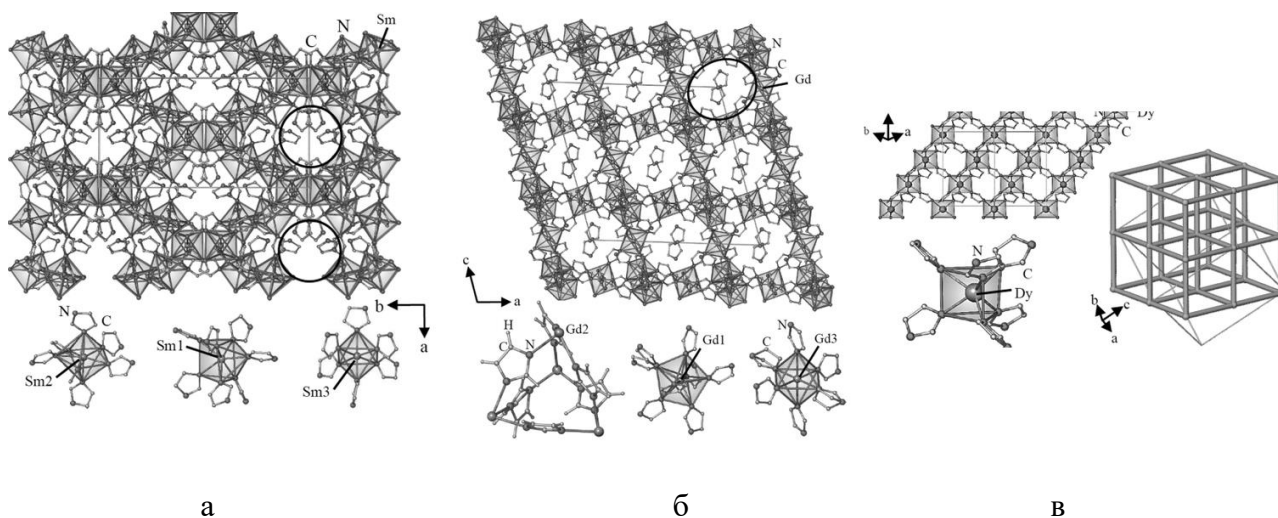


Рис. 26. Кристаллические структуры $[\text{Sm}_3(\text{Im})_9(\text{ImH})_2]_n \cdot n2\text{ImH}$ (а), $[\text{Gd}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})_{1.5}]_n \cdot n0.5\text{ImH}$ (б) и $[\text{Dy}(\text{Im})_3]_n$ (в).

Теми же авторами отмечаются эффективные сенсibiliзирующие свойства имидазола [94]. 3D МОКП $[\text{Tb}(\text{Im})_3]_n$, изоструктурный диспрозиевому аналогу (Рис. 27а) при возбуждении 306 нм проявляет яркую металл-центрированную ФЛ с характерным для тербия набором полос металл-центрированной эмиссии (Рис. 27б). Наблюдаемые в спектре возбуждения ФЛ полосы около 265 и 304 нм авторы относят к переходам внутри имидазольного лиганда.

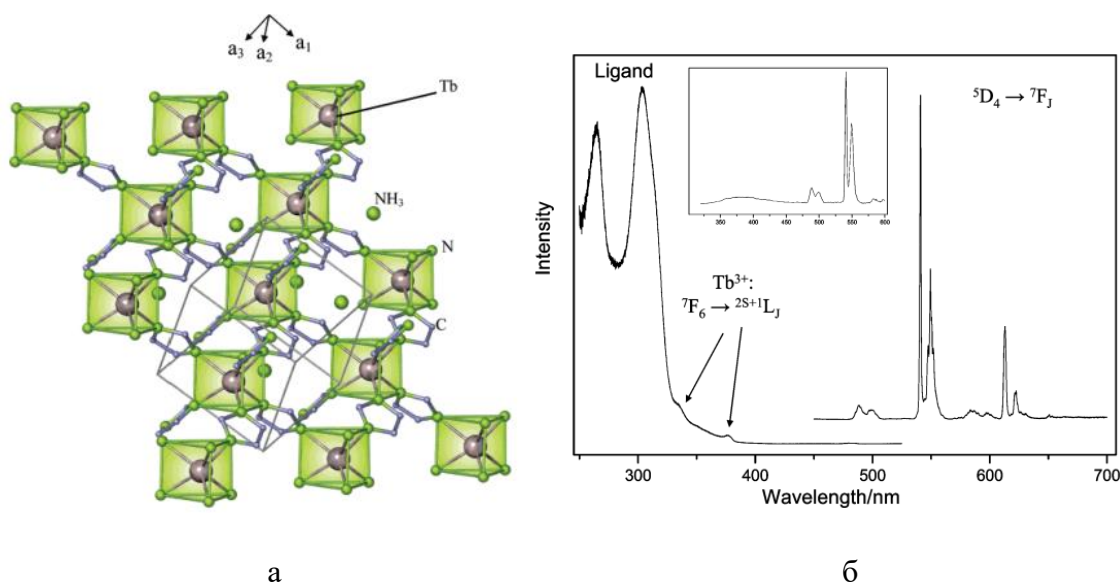
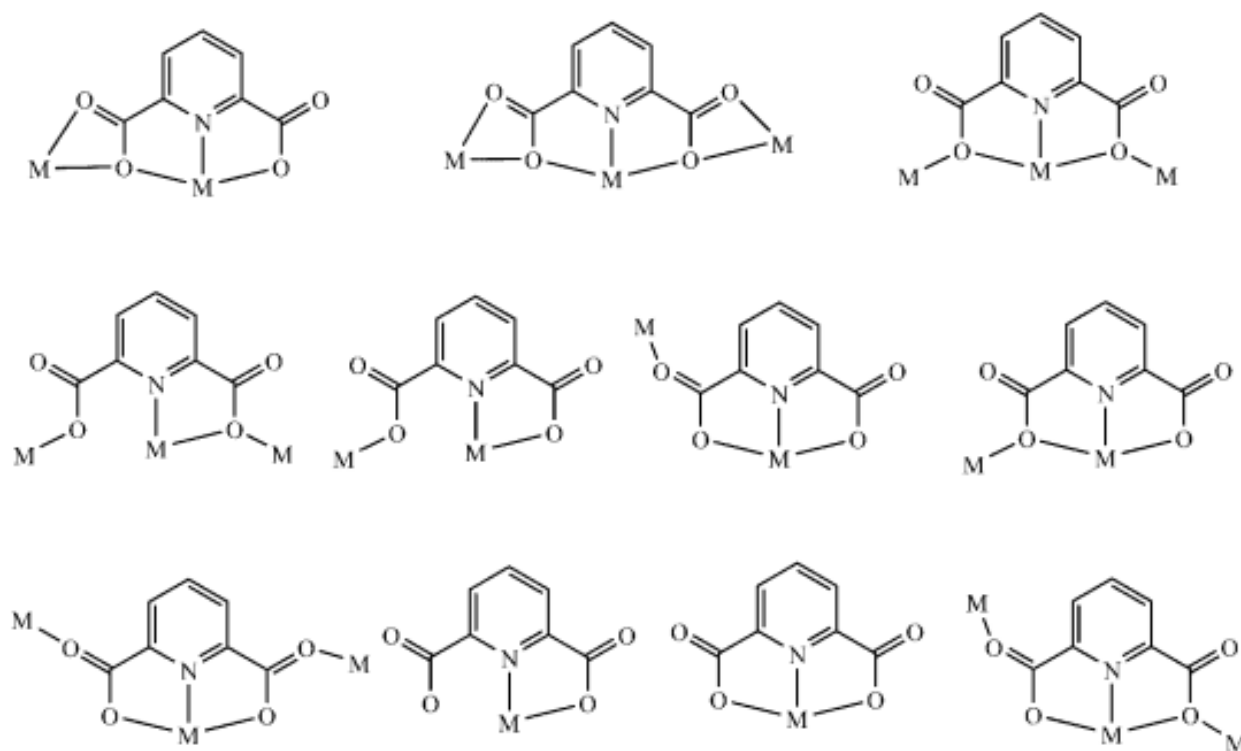
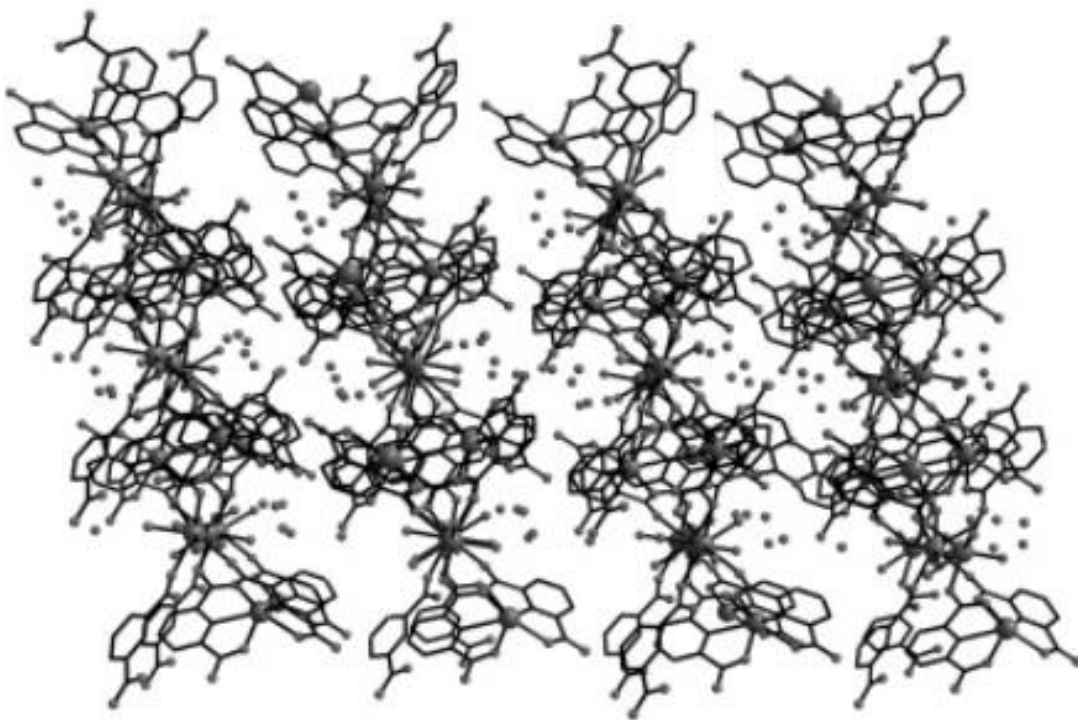


Рис. 27. Кристаллическая структура (а), спектры возбуждения ФЛ и ФЛ (б) $[\text{Tb}(\text{Im})_3]_n$.

Необходимо упомянуть также смешанные N-карбоксилатные линкеры, содержащие несколько функциональных групп, включающих фрагмент N-содержащего гетероцикла и карбоксилатную группу. Такие соединения обладают способностью к смешанной O/N координации. В случае пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты (pda) Хуангом и соавторами [96] были получены Ln-МОКП диспрозия и самария. Наличие двух функциональных групп открывает широкие возможности координации (Рис. 28а). Авторами было продемонстрировано, что в Ln-МОКП состава $[\text{Dy}_2(\text{pda})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_n \cdot n6\text{H}_2\text{O}$ девятикоординационный ион диспрозия связан с тремя молекулами pda через шесть атомов кислорода и три молекулы азота, имея координационное окружение искаженного тригонального додекаэдра. Ионы диспрозия поочередно связываются карбоксилатными мостиками, образуя двумерный пористый МОКП, полости которого заполнены молекулами воды (Рис. 28б). Антенные свойства pda были продемонстрированы Лю и соавторами [97]. Серия комплексов включала в себя производные неодима, самария, европия, тербия и эрбия. Авторы наблюдали металл-центрированную эмиссию тербия, европия и самария. Было отмечено, что эффективность передачи энергии уменьшалась в ряду $\text{Tb}^{3+} > \text{Eu}^{3+} > \text{Sm}^{3+}$.



а



6

Рис. 28. Некоторые типы координации pda (a), фрагмент кристаллической упаковки $[\text{Dy}_2(\text{pda})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_n \cdot n6\text{H}_2\text{O}$.

Густафссоном и соавторами была получена серия соединений SUMOF-6, представляющая собой люминесцентные Ln-МОКП с 2,2'-дипиридил-5,5'-дикарбоновой кислотой (bpydc) в качестве линкера [98]. В отличие от pda фрагмент азотного гетероцикла в bpydc не участвует в координации на ион лантаноида (Рис. 29а). В структуре данного МОКП каждая карбоксилатная группа связывает по два иона самария в одномерные цепочки, которые за счет гибкого бипиридилного фрагмента связываются между собой в пористую трехмерную сеть. МОКП европия и тербия проявляли характерную металл-центрированную эмиссию в видимом диапазоне. Авторами было отмечено интересное свойство полученного 3D МОКП. Оказалось, что при удалении молекул растворителя из кристалла он претерпевает значительную структурную трансформацию, обусловленную гибкостью бипиридилного фрагмента (Рис. 29б).

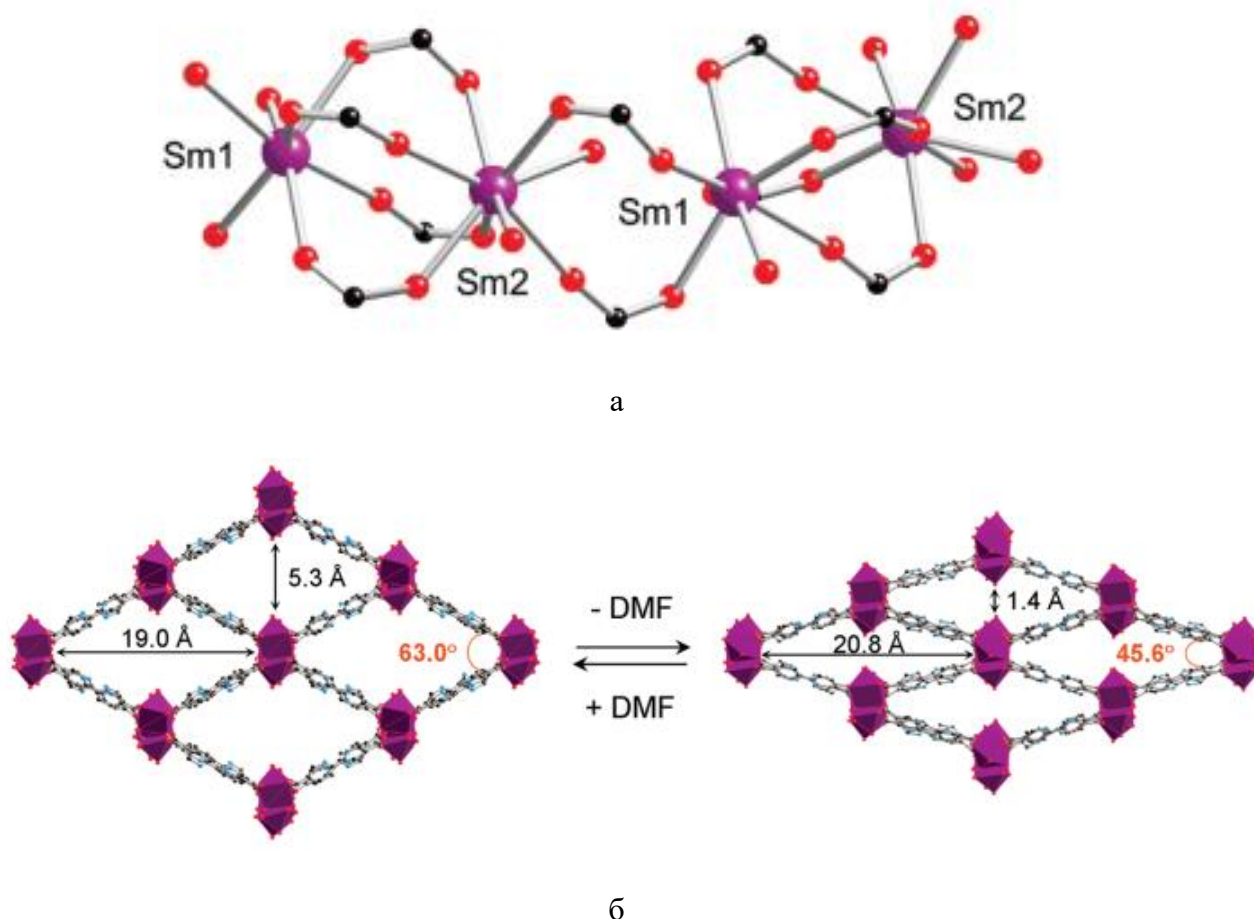


Рис. 29. Координационное окружение иона самария (а) и фрагменты кристаллической упаковки до и после удаления молекул DMF из пор (б) Sm-MOKП SUMOF-6.

Серия Ln-MOKП на основе 5,5'-(пиридин-2,6-диилбис(окси))диизофталевой кислоты состава $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{HL})]_n$ была получена Юем и соавторами [99]. Координационное окружения лантаноида состоит из 5 атомов кислорода четырех лигандов HL^{3-} и трех атомов кислорода молекул воды (Рис. 30а). Атомы лантаноидов связываются между собой через два мостиковых HL^{3-} лиганда, образуя 2D Ln-MOKП. Соединения обладают металл-центрированной эмиссией с квантовыми выходами ФЛ 93% для Tb^{3+} и 3% для Eu^{3+} . Было обнаружено, что изменение соотношения лантаноидов Eu/Tb в гетеробиметаллических МOKП состава $[\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{HL})]_n$ позволяет настраивать цвет эмиссии (Рис. 30б). Авторами было обнаружено, что синтезированные соединения Ln-MOKП являются люминесцентными сенсорами, обладая откликом ФЛ на ионы Fe^{3+} и ряд антибиотиков (Рис. 30в).

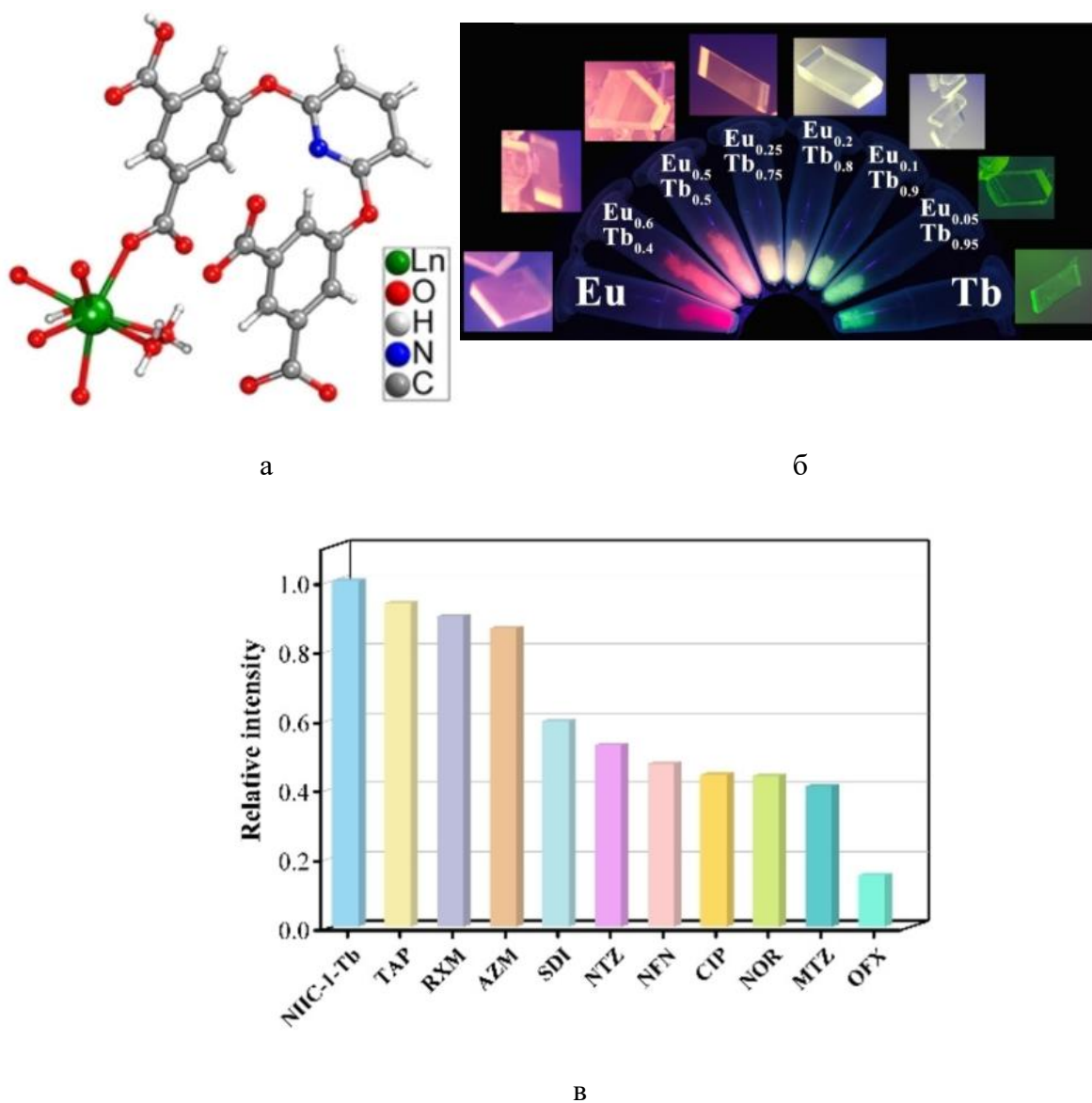


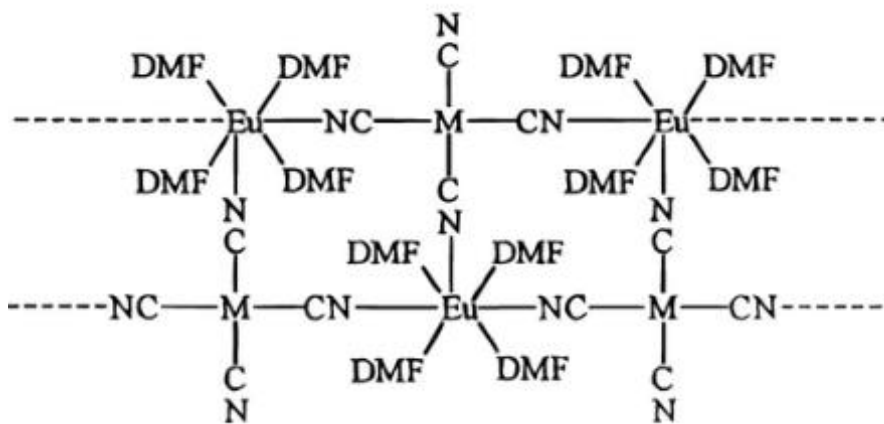
Рис. 30. Координационное окружение Ln-МОКП $[Ln(H_2O)_3(HL)]_n$ на основе 5,5'-(пиридин-2,6-диилбис(окси))диизофталевой кислоты (а); фото ФЛ гетеробиметаллических композиций (б); изменение интенсивности ФЛ $[Tb(H_2O)_3(HL)]_n$ при добавлении антибиотиков (в).

Азотсодержащие карбоксилатные лиганды имеют широкий потенциал для синтетической модификации с сохранением «антенных» свойств. В литературных источниках можно найти множественные упоминания потенциальных люминесцентных соединений. Так, известны Ln-МОКП на основе бензимидазольного гетероцикла, излучающие в ближней ИК-области [100, 101], гетеролигандные 2D МОКП Nd с 2,3-пиразиндикарбоновой кислотой [102], ап-конверсионные материалы на основе гетеробиметаллического 2D МОКП Yb и Er с 4,4'-дипиридил-*N,N'*-диоксидом [103] и флуоресцентные сенсоры на основе Ln-МОКП с 4-пиридинбензойной кислотой [104].

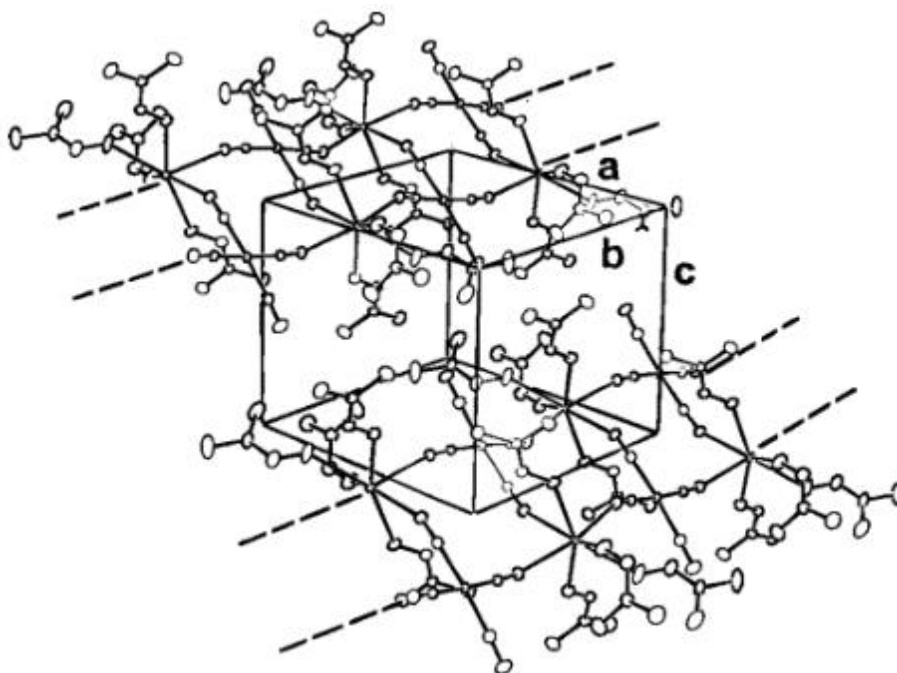
1.4. Ln-МОКП на основе цианидометаллатов

В теории жестких и мягких кислот и оснований цианиды формально являются «пограничными» лигандами, где азот ведет себя достаточно жестко, чтобы связываться с лантаноидом, стабилизируя Ln-NC-E мостик, где E = B, Fe, Co, Ni, Pt, Mo, W и др. Топология таких соединений во многом определяется $[E(CN)_x]^{n-}$. Плоско-квадратные анионы $[M(CN)_4]^{2-}$, M = Ni²⁺, Pd²⁺, Pt²⁺ чаще формируют двумерные слои или «лестничные» одномерные цепи [105, 106]. Октаэдрические гексацианидные анионы $[M(CN)_6]^{3-/4-}$, M = Fe^{3+/Fe2+}, Co^{3+/Co2+} и др. [107], а также октацианидные $[M(CN)_8]^{4-/3-}$, M = Mo, V, W [108] позволяют получать как двумерные, так и трехмерные каркасы с высокими координационными числами лантаноидов, вплоть до 10. Атомы лантаноида сшивают полицианидные блоки в протяжённые цепи. Благодаря сравнительной компактности CN фрагмента такие каркасы нередко являются плотными и низкопористыми, но именно компактность обеспечивает минимальные расстояния между блоками d- и f-металлов в этих соединениях.

В 1996 году Кноппель и Шор показали первый пример гетеробиметаллических одномерных Ln-МОКП с тетрацианидометаллатами никеля и платины [106] состава $[(DMF)_4LnM(CN)_4]_n$ (Ln = Eu, Yb, M = Ni, Pt), полученных реакцией метатезиса соответствующих дигалогенидов лантаноидов с K₂M(CN)₄, M = Ni, Pt. Координационное окружение каждого атома лантаноида состояло из четырех атомов кислорода четырех молекул ДМФА и трех атомов азота из трех различных тетрацианидометаллатных фрагментов, каждый из которых дополнительно выступал мостиковым лигандом для трех атомов лантаноида через Ln-NC-M фрагмент (Рис. 31). В данной работе авторами не сообщалось о люминесцентных и других свойствах, полученных соединений.



a



б

Рис. 31. Схематичное изображение структуры (а) и фрагмент кристаллической упаковки (б) $[(\text{DMF})_4\text{EuNi}(\text{CN})_4]_n$.

Позднее представителями той же научной группы были получены Ln-МОКП с трёхвалентными лантаноидами. Они представляли собой полимерные ат-комплексы состава $[\text{K}(\text{DMF})_7\text{Ln}[\text{M}(\text{CN})_4]_2]_n$ ($\text{Ln} = \text{Eu}$, $\text{M} = \text{Ni}$; $\text{Ln} = \text{Yb}$, $\text{M} = \text{Pt}$). Структура состоит из двумерных параллельных слоев $\{(\text{DMF})_{10}\text{Ln}_2[\text{M}(\text{CN})_4]_3\}$, между которыми находятся фрагменты $(\text{DMF})_4\text{K}_2[\text{M}(\text{CN})_4]_n$, причем транс- или цис-положение цианидной группы влияет на образование мостикового фрагмента $\text{M}-\text{CN}-\text{Ln}$ [109] (Рис. 32). Робинсоном и соавторам удалось получить двумерные гетеробиметаллические Ln-МОКП иного состава - $[(\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_6)_2(\text{Pt}(\text{CN})_4)_3]_n$ с трехвалентными лантаноидами ($\text{Ln} = \text{La}$, Pr , Nd) и изучить их люминесцентное поведение [101]. Все комплексы продемонстрировали широкополосную эмиссию с максимумом около 508 нм при возбуждении мягким УФ. При переходе к температуре 77 К авторами была отмечена интересная зависимость. При изменении длины волны возбуждения помимо основной полосы эмиссии в спектре ФЛ наблюдалось появление второй, менее интенсивной полосы около 478 нм (Рис. 33).

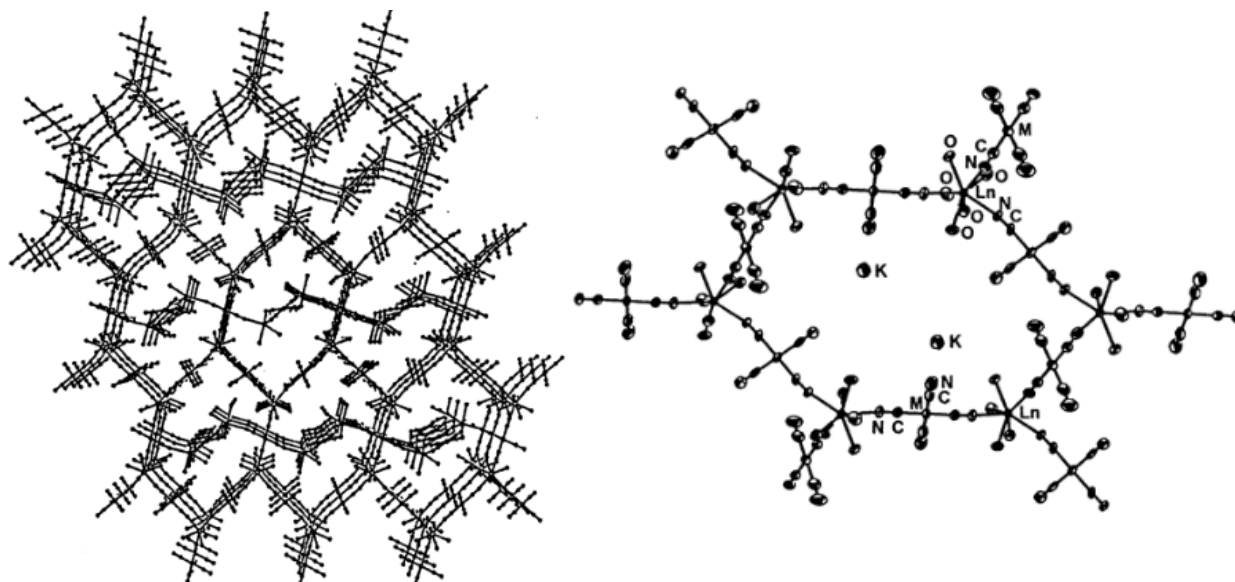


Рис. 32. Фрагмент полимерного слоя и повторяющейся единицы $[K(DMF)_7Ln[M(CN)_4]_2]_n$.

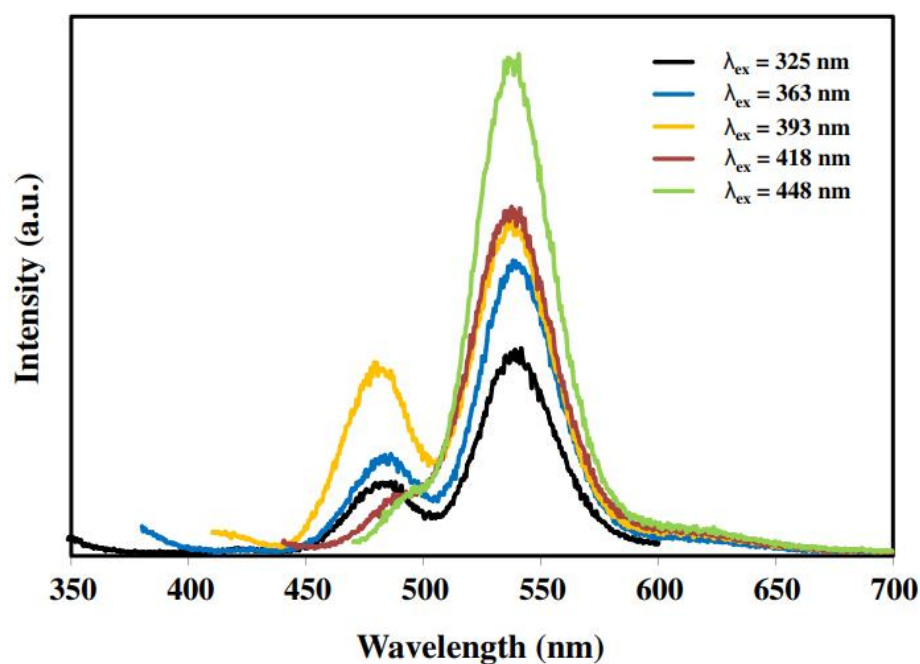


Рис. 33. Спектр ФЛ $[(La(H_2O)_6)_2(Pt(CN)_4)_3]_n$ при различном возбуждении.

Челебаевой и соавторами были получены Ln-МОКП состава $Ln(H_2O)_5[M(CN)_8]_n$, где Ln = Sm, Eu, Gd или Tb, а M = Mo или W. Координационное окружение иона лантаноида состоит из пяти молекул воды и четырех мостиковых $[M(CN)_8]^{4-}$ фрагментов, приводящих к образованию нейтральных двумерных МОКП (Рис. 34) [110]. Несмотря на то, что авторами в работе большее внимание было уделено изучению магнитных свойств синтезированных Ln-МОКП, также было отмечено наличие металл-центрированной эмиссии тербия и европия при прямом возбуждении металлов.

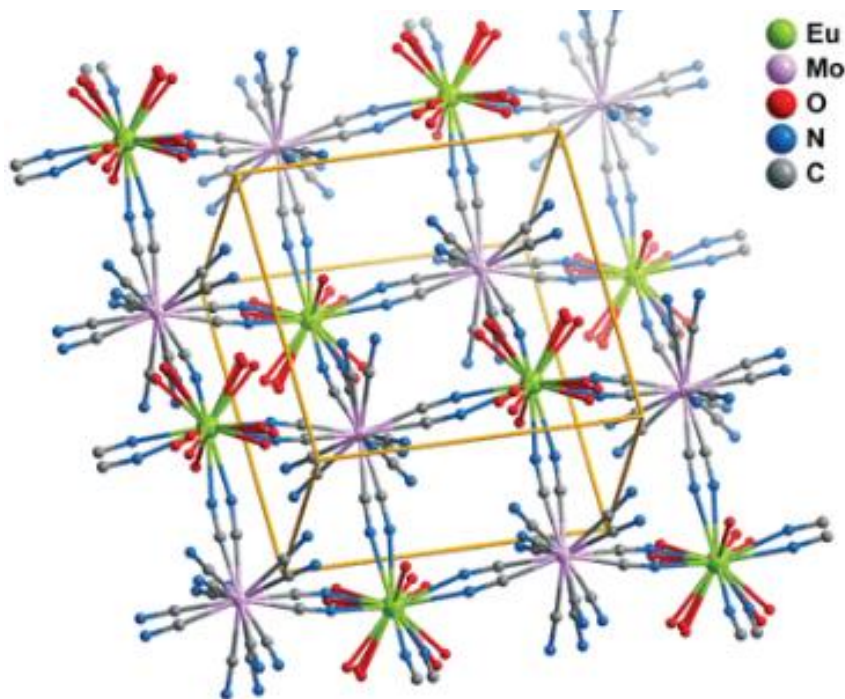


Рис. 34. Фрагмент полимерного слоя $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Mo}(\text{CN})_8]_n$.

Харитановичем с соавторами сообщается о Ln-МОКП с гексацианидом рутения (II) в качестве лиганда. Монолантаноидные соединения $\text{K}\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_n[\text{Ru}(\text{CN})_6]\}_n$ образованы за счет мостиковых фрагментов Ln-NC-Ru. Такие соединения содержат поры, занятые ионами K^+ и молекулами воды (Рис. 35) [111].

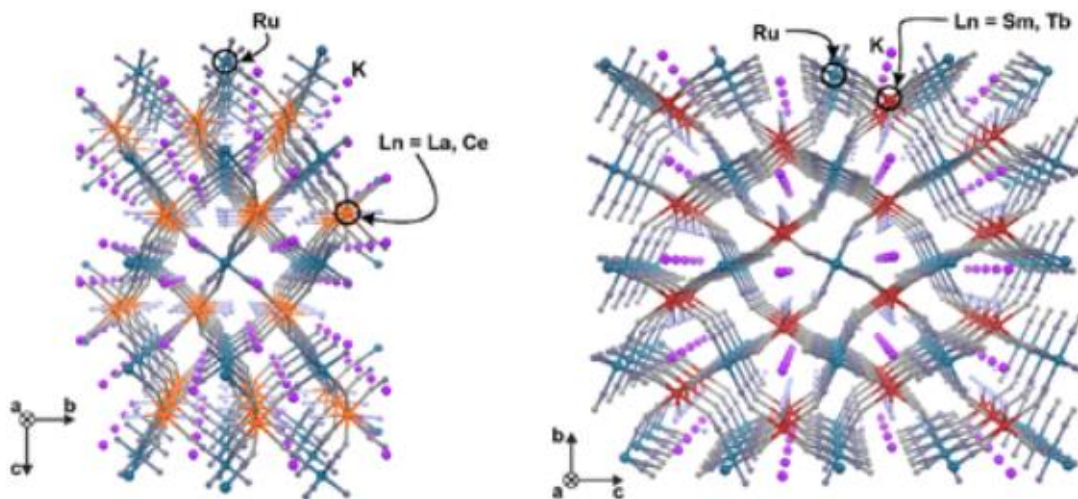


Рис. 35. Кристаллическая структура Ln-МОКП состава $\text{K}\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_n[\text{Ru}(\text{CN})_6]\}_n$.

МОКП на основе лантана демонстрирует ФЛ при УФ-облучении за счет $d-d$ перехода $\text{Ru}(\text{II}) \ ^3\text{T}_{1g} \rightarrow \ ^1\text{A}_{1g}$. В случае МОКП Sm и Tb проявляется металл-центрированная эмиссия, обусловленная соответствующими $f-f$ переходами $\ ^4\text{G}_{5/2} \rightarrow \ ^6\text{H}_{5/2,7/2,9/2,11/2}$ и $\ ^5\text{D}_4 \rightarrow \ ^7\text{F}_{6,5,4,3}$ с квантовым выходом 5,4 и 0,6%. Для церия реализуется $d-f$ механизм люминесценции с $\ ^2\text{D}_{3/2}$

на соответствующие $^2F_{5/2,7/2}$ уровни (Рис. 36) с существенно большим значением квантового выхода ФЛ - 59%.

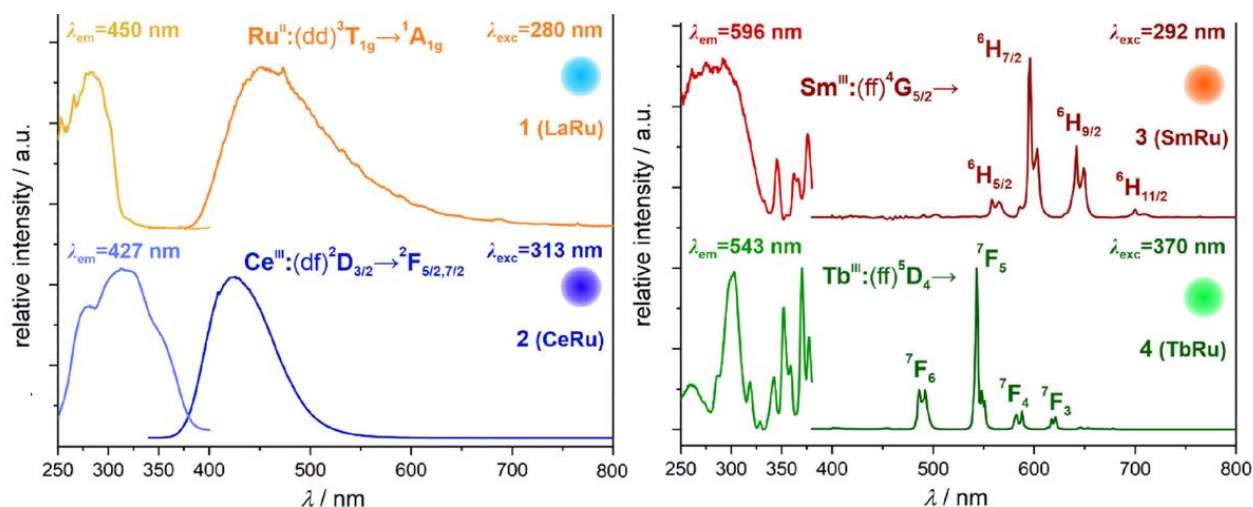


Рис. 36. Спектры ФЛ $K\{Ln(H_2O)_n[Ru(CN)_6]\}_n$.

Для гетерометаллического МОКП с соотношением металлов $[Sm_{0,4}Tb_{0,599}Ce_{0,001}]_n$ было обнаружено, что в зависимости от выбранной длины волны возбуждения спектр ФЛ существенно изменяется. Изменения вклада металл-центрированной эмиссии каждого иона лантаноида изображены на Рис. 37а. При этом, квантовый выход ФЛ составляет около 0,9 %. Авторами была предложена схема возможных процессов передачи энергии, согласно которой в цианидных комплексах происходит перенос энергии с d уровней $Ru(II)$ на соответствующие резонансные уровни лантаноидов. Этот процесс особенно эффективен в случае Sm^{3+} , а для Ce^{3+} и Tb^{3+} наблюдается только частичная передача энергии (Рис. 37б).

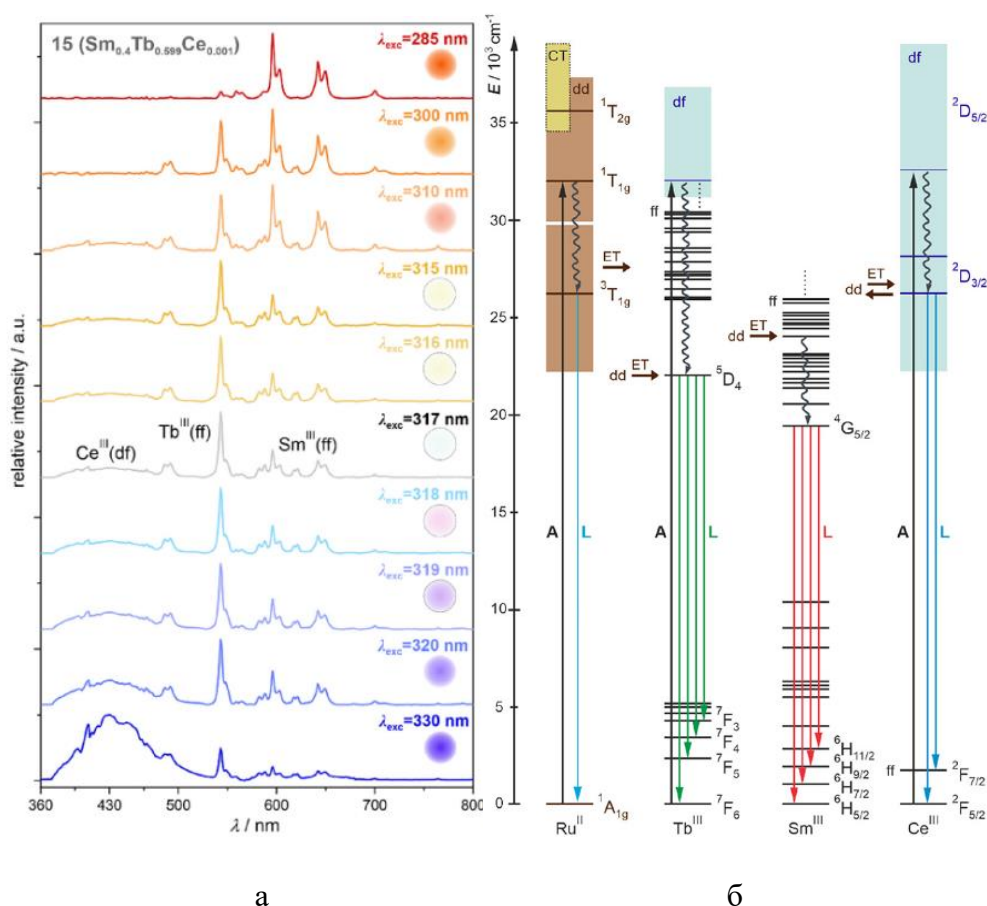
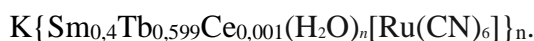


Рис. 37. Спектры ФЛ при различном возбуждении (а) и диаграмма энергетических уровней и возможных процессов передачи энергии (б) в МОКП



В работе Фальк и соавторов в качестве линкера был использован тетрацианидоборатный анион $[B(CN)_4]^{2-}$, который, в отличие от цианидометаллатов $[M(CN)_x]$, является слабокоординирующим анионом [112]. Ими была получена большая серия координационных полимеров трехвалентных лантаноидов различного строения [113], где цианидоборат может выступать как мостиком между ионами лантаноидов, так и образовывать цепочки за счет образования водородных связей с молекулами координированной на лантаноид молекулы воды (Рис. 38). Авторами отмечается высокая термоустойчивость и растворимость получаемых Ln-МОКП в воде, ацетонитриле и тетрагидрофуране кроме того при возбуждении жестким УФ-излучением ацетонитрильные растворы $\{[Ln(H_2O)_7\{\kappa^1N-B(CN)_4\}][B(CN)_4]_2\}_n$ могут проявлять металл-центрированную эмиссию.

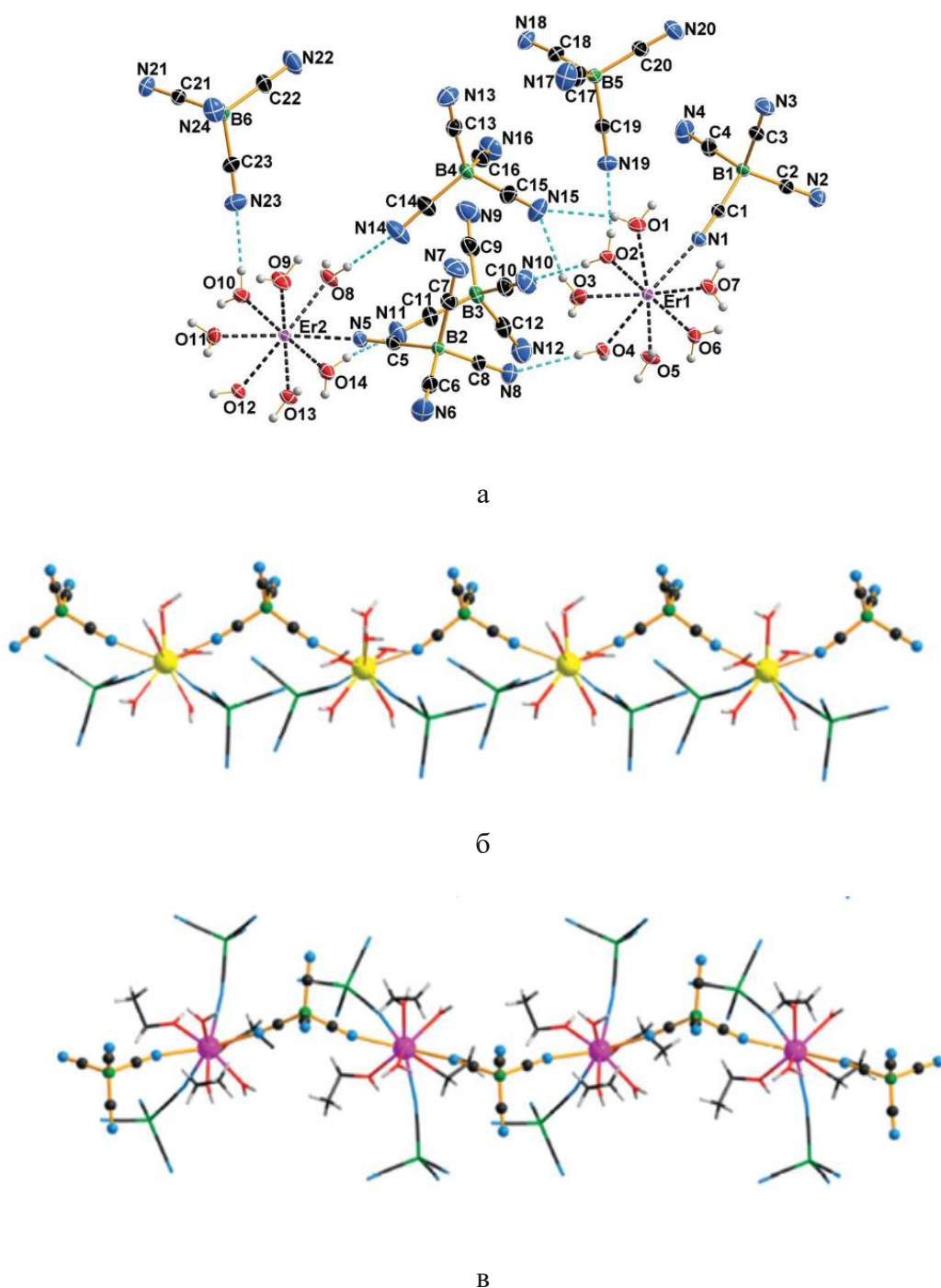


Рис. 38. Фрагмент кристаллической структуры Ln-МОКП $\{[\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_7\{\kappa^1\text{N-B}(\text{CN})_4\}][\text{B}(\text{CN})_4]_2\}_n$ (а), $[\text{Ce}\{\mu\text{-B}(\text{CN})_4\}\{\kappa\text{N-B}(\text{CN})_4\}_2(\text{H}_2\text{O})_5]_n \cdot n0.5\text{H}_2\text{O}$ (б) и $[\text{La}(\text{EtOH})_3(\text{H}_2\text{O})_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}_3]_n$ (в).

Использование дополнительных лигандов, таких как 2,2'-бис(2-оксазолин) (box) [114] в паре с октацианидомолебдатными анионами приводит к получению люминесцентных Ln-МОКП с металл-центрированной эмиссией Ln^{3+} . В этом случае октацианидомолебдат выполняет функцию строительного блока, формируя пористый трехмерный каркас (Рис. 39а), а через ароматическую систему органического лиганда,

координированного на ион лантаноида, передается энергия возбуждения, что подтверждается наличием соответствующих полос в спектре возбуждения ФЛ (Рис. 39б).

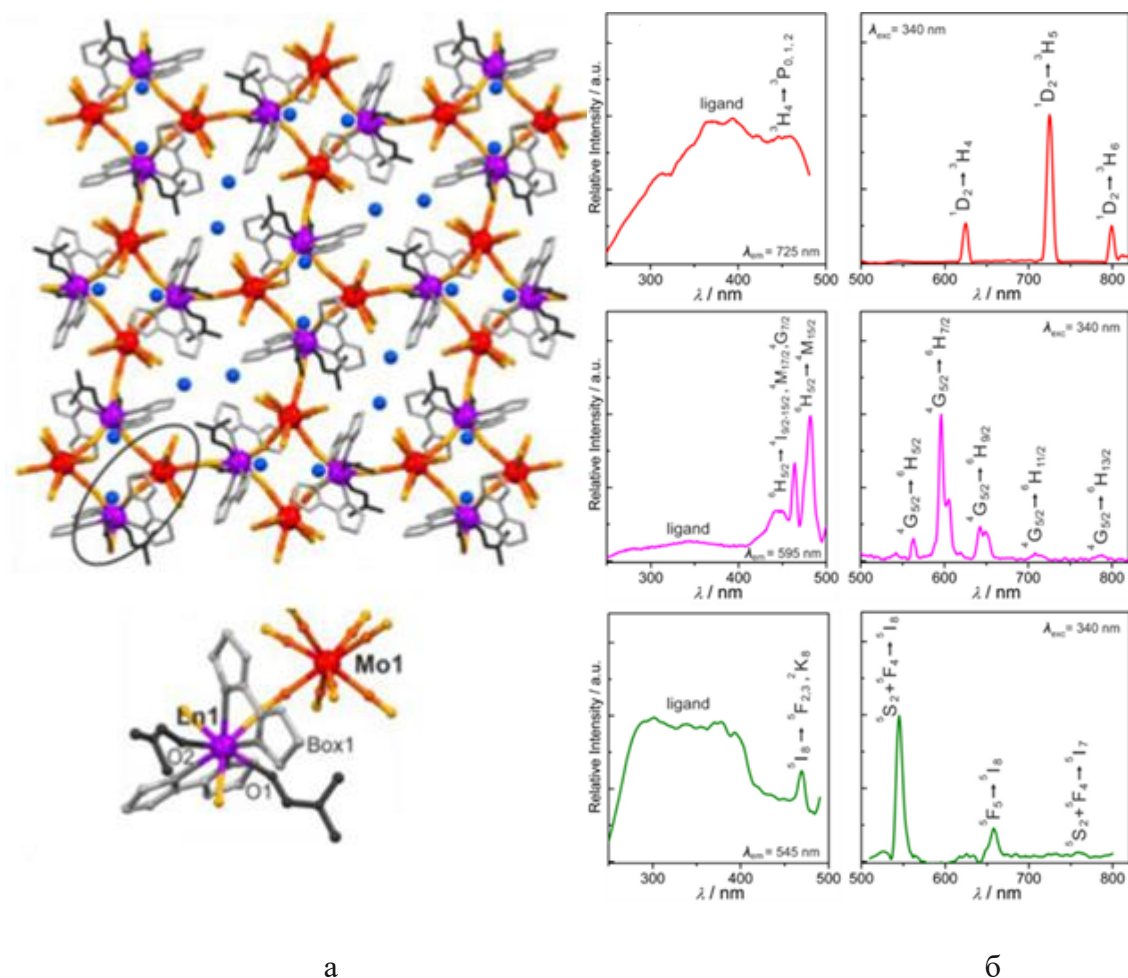


Рис. 39. Фрагмент полимерного слоя и мономерная единица (а); спектры ФЛ и возбуждения ФЛ (б) $\{[Ln(box)_2(DMF)_2][Mo(CN)_8]\}_n$, Ln = Pr, Sm, Ho.

Использование 2,6-бис[4-изопропил-2-оксазолин-2-ил]пиридина и 2,6-бис[8H-инденооксазолин-2-ил]пиридина в Ln-МОКП с октацианидовольфрамом также приводит к получению соединений, обладающих металл-центрированной эмиссии Ln^{3+} . В работе Хорази с соавторами были получены 3D КП, образованные цепочками спиралевидного строения (Рис. 40) [115]. Структуры и геометрии этих спиралей определяются треугольным расположением металлоцентров. Так, атомы Ln образуют большие треугольники, в то время как вольфрамовые центры расположены в вершинах меньших внутренних треугольников.

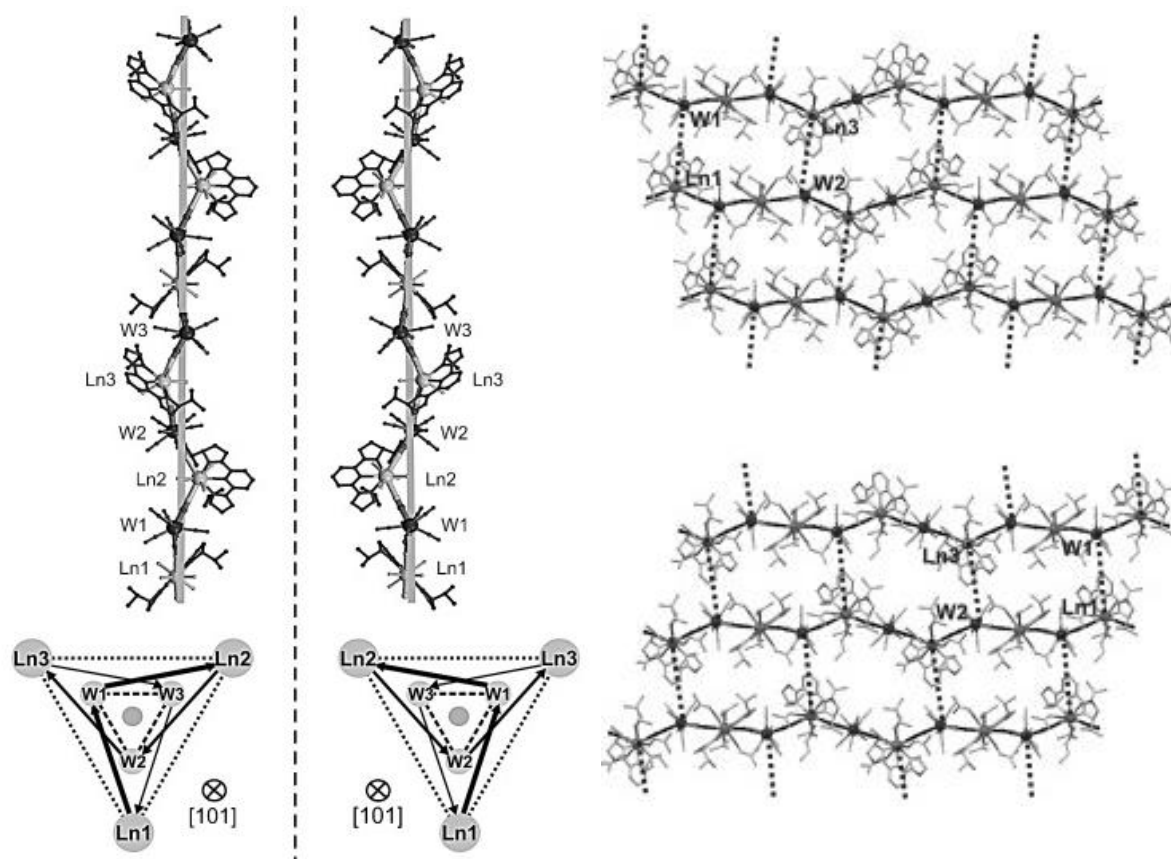
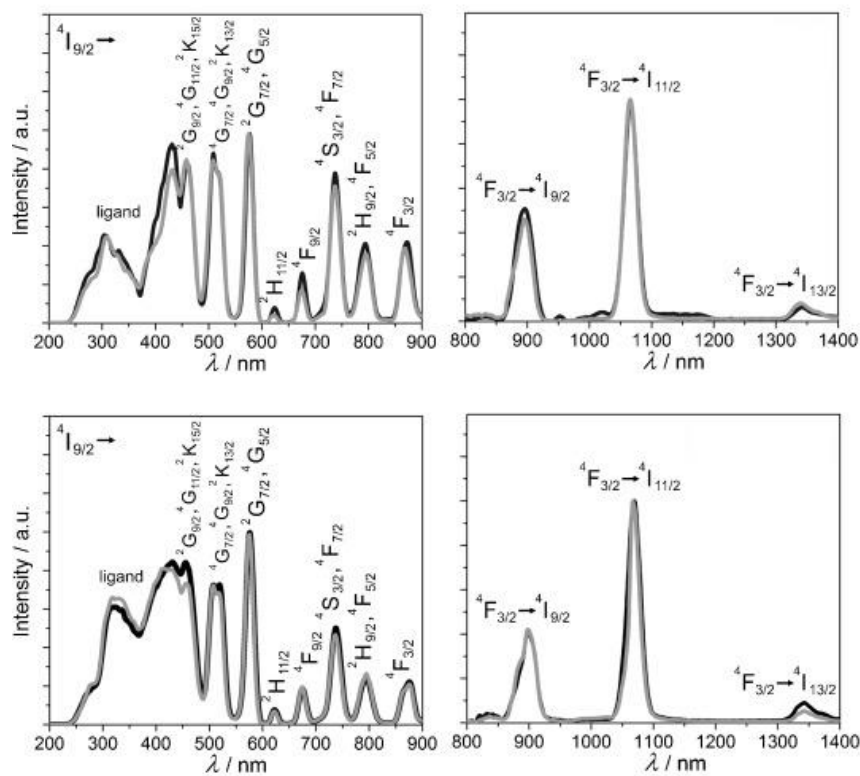
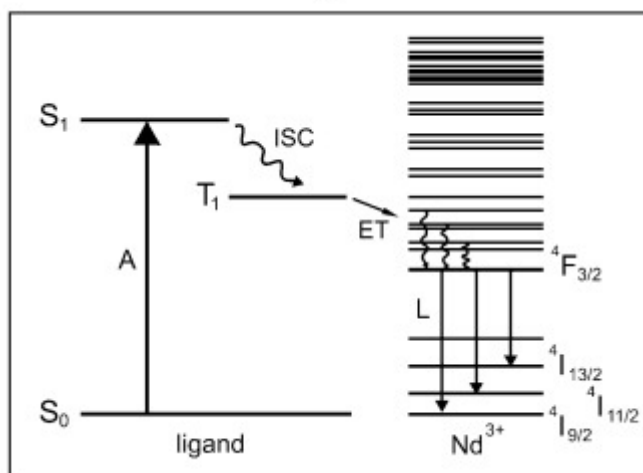


Рис. 40. Структура Ln-МОКП на основе оксазолинпиридиновых и октацианидовольфраматных линкеров: одномерная спиралевидная цепочка (а) и фрагмент полимерного слоя (б).

При УФ-облучении 320 нм полученные Nd-МОКП с оксазолинпиридиновыми лигандами проявляли металл-центрированную эмиссию в ближнем ИК-диапазоне с характерными полосами эмиссии при 896, 1066, 1340 нм, относящихся к соответствующим $f-f$ переходами $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_J$ ($J = 9/2, 11/2, 13/2$). В спектрах возбуждения ФЛ наблюдаются широкие полосы с максимумами при 315 и 335 нм, соответствующие полосам электронных переходов оксазолинпиридиновых лигандов (Рис. 41).



a



б

Рис. 41. Спектры ФЛ и возбуждения ФЛ (а) и предполагаемая диаграмма энергетических уровней и возможных процессов передачи энергии (б) в $\{[\text{Nd}(\text{L})(\text{DMF})_4]_3[\text{W}(\text{CN})_8]_3\}_n \cdot n\text{DMF} \cdot n4 \text{H}_2\text{O}$.

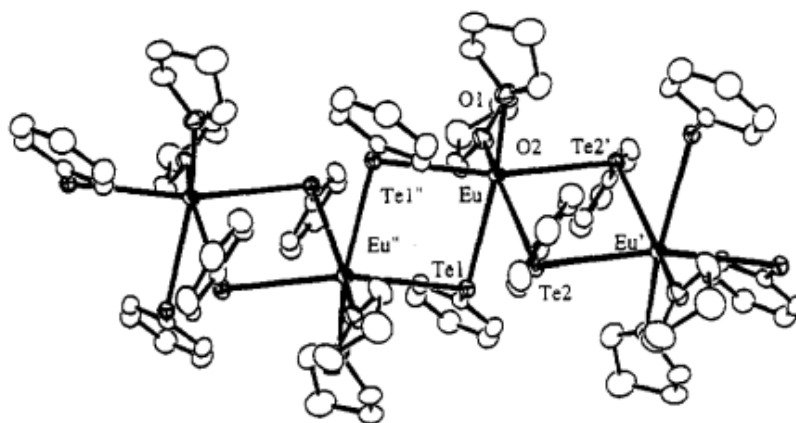
Таким образом, цианидометаллаты представляют собой класс линкеров, способных образовывать широкий спектр Ln-МОКП различного строения, благодаря уникальной природе мостика M-CN-Ln и богатству возможных топологий $[\text{M}(\text{CN})_x]$. Несмотря на то, что в большинстве своем Ln-МОКП на их основе не проявляют яркую ФЛ, они выступают

строительными блоками в дизайне гетеролигандных систем с классическими «антенными» лигандами.

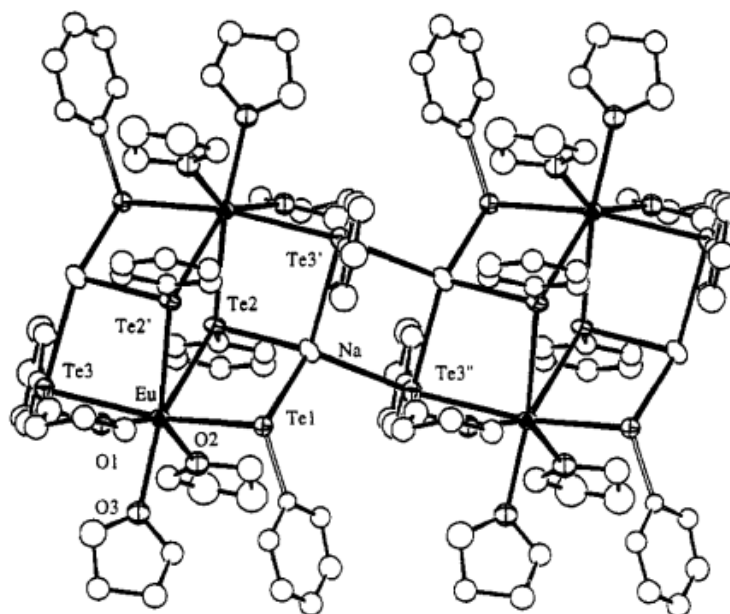
1.5. Ln-МОКП с ионами двухвалентных лантаноидов

Интерес к люминесцентным Ln-МОКП двухвалентных лантаноидов обусловлен не только высоким восстановительным потенциалом этих элементов, но также особенностями их люминесценции, имеющей f-d характер. В отличие от f-f люминесценции, f-d является разрешенной по четности, следовательно, для ее эффективной реализации не требуется «антенных» лигандов [116]. Помимо отсутствия запрета по четности, f-d люминесценция характеризуется также отсутствием характеристичных полос эмиссии и может наблюдаться в широком диапазоне - от ближнего УФ до ближнего ИК в зависимости от химического окружения ионов. Для Eu^{2+} такая эмиссия вызвана внутриконфигурационным $4f^6 5d \rightarrow 4f^7$ переходом [117], для Yb^{2+} - $4f^{13} 5d \rightarrow 4f^{14}$ [118] и Sm^{2+} - $4f^5 5d \rightarrow 4f^6$ [119].

Примеры Ln-МОКП на основе двухвалентных лантаноидов известны с 1994 года. Хаснисом и соавторами были получены 1D Ln-МОКП двухвалентных европия и иттербия состава $[(\text{THF})_2\text{Ln}(\text{TePh})_2 \cdot 0,5\text{THF}]_n$ (Рис. 2.32) [120]. В качестве мостиковых лигандов, связывающих ионы лантаноидов в цепочку в таких соединениях выступает теллуробензол. В гетеробиметаллическом Eu-МОКП $[(\text{THF})_3\text{EuI}(\text{TePh})_2\text{Na}(\text{TePh})]_n$ один TePh выступает μ_3 -мостиковым лигандом между двумя атомами европия и натрием, другой TePh также выступает μ_3 -мостиковым лигандом между двумя атомами натрия и одним атомо европия, а третий связывает по одному атома каждого металла (Рис. 42).



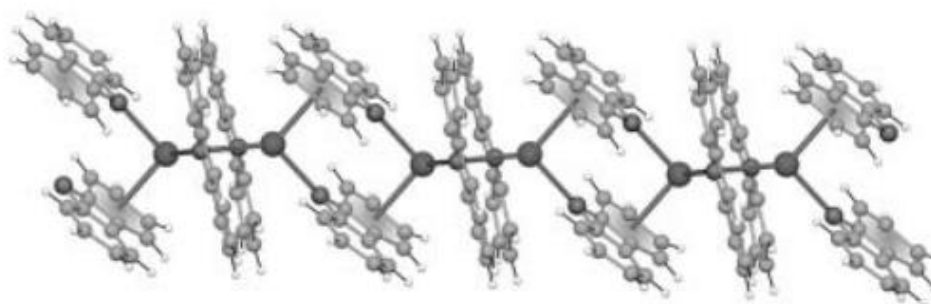
a



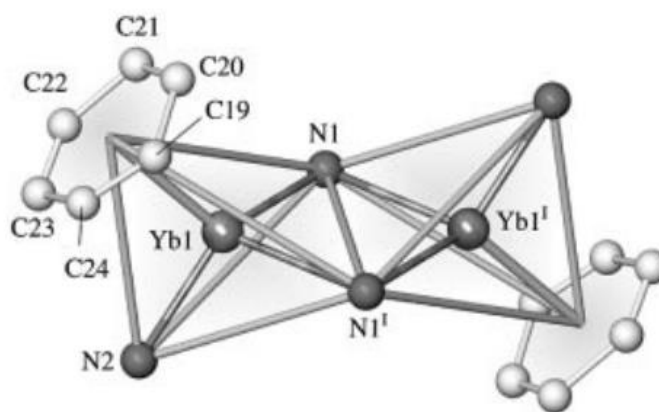
б

Рис. 42. Фрагмент кристаллической структуры Ln-МОКП $[(\text{THF})_2\text{Yb}(\text{TePh})_2 \cdot 0,5\text{THF}]_n$ (а) и $[(\text{THF})_3\text{EuI}(\text{TePh})_2\text{Na}(\text{TePh})]_n$ (б).

Позднее, Мюллером-Бушбаумом окислительной реакций между металлическими европием и иттербием в расплавленном карбазоле (carb) удалось получить 1D МОКП состава $[\text{Ln}(\text{carb})_2]_n$, $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Yb}$ [121]. В данном соединении на ион лантаноида координировано по два μ_2 -мостиковых азота, один μ_1 -координированный азот и одно η_6 -фенильное кольцо карбазольного лиганда. Атомы лантаноида связываются или через η_6 -фенильное кольцо или через атом азота карбазольных лигандов, образуя полимерную цепочку (Рис. 43). Как и в первой работе, упоминания о ФЛ свойствах полученных соединений отсутствуют.



а



6

Рис. 43. Фрагмент полимерной цепи $[\text{Ln}(\text{carb})_2]_n$ и координационное окружение иона лантаноида.

В той же научной группе были получены Ln(II)-МОКП на основе имидазола состава $[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]_n$ и $[\text{Eu}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]_n$ [95]. В $[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]_n$ ионы европия координированы шестью атомами азота соседних имидазолят-анионов, что приводит к октаэдрическому координационному окружению. Каждый полиэдр ребрами связывается с двумя другими, приводя к образованию зигзагообразных цепочек, которые связываются между собой через атомы азота, образуя плотно упакованные трехмерные каркасы (Рис. 44).

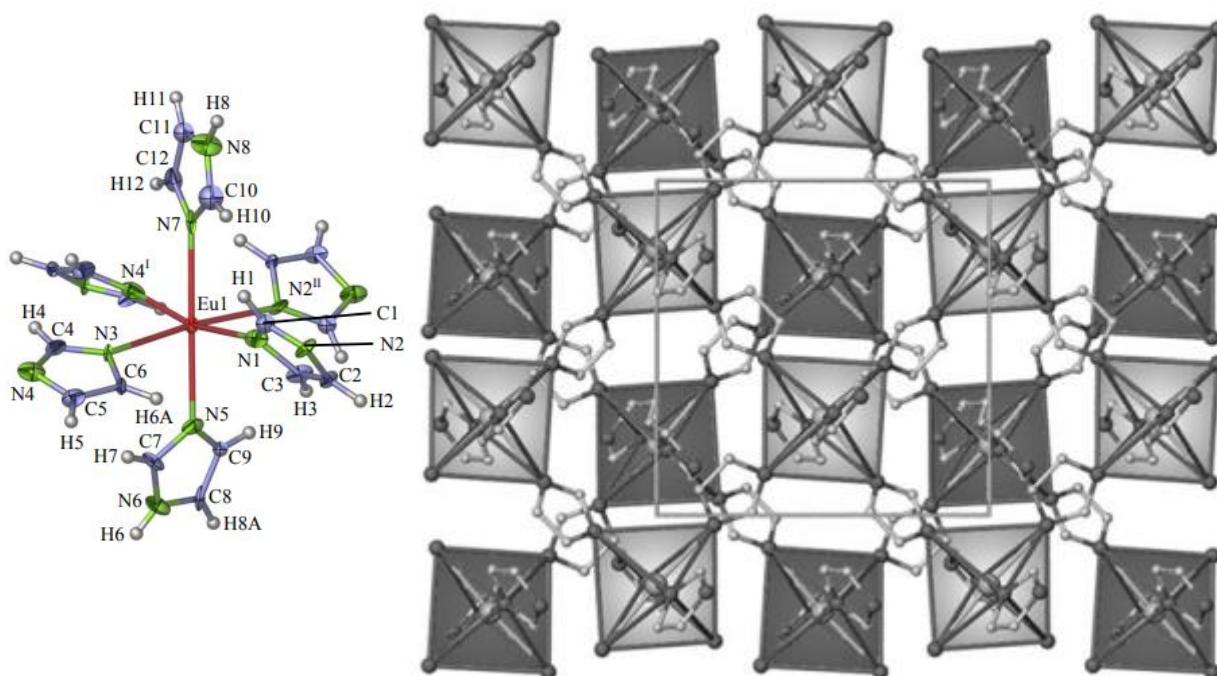


Рис. 44. Координационное окружение европия и фрагмент кристаллической упаковки $[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]_n$.

Монометаллический МОКП $[\text{Eu}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]_n$ не проявил люминесценции. Авторы связывают это с эффектом тушения, вызванным наличием N-H связей молекул имидазола. Напротив, гетерометаллический МОКП $[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]_n$ проявлял яркую зеленую люминесценцию с максимумом длины волны эмиссии Eu^{2+} в диапазоне от 495 до 500 нм в зависимости от содержания европия. Интересно отметить, что при изменении соотношения Sr:Eu в спектре возбуждения отмечались значительные изменения. При увеличении доли Eu в спектре возбуждения ФЛ $[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]_n$ наблюдалось возникновение новой полосы около 450 нм. Наиболее высокое значение квантового выхода люминесценции в 80% было достигнуто при соотношении Sr:Eu = 95:5 при комнатной температуре при возбуждении 366 нм. При 100% содержании европия квантовый выход составил 60% при возбуждении 450 нм (Рис. 45). Дополнительно авторами было показано, что гетеробиметаллические 3D МОКП состава $[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]_n$ могут быть нанесены в качестве люминесцентных тонкопленочных покрытий [122].

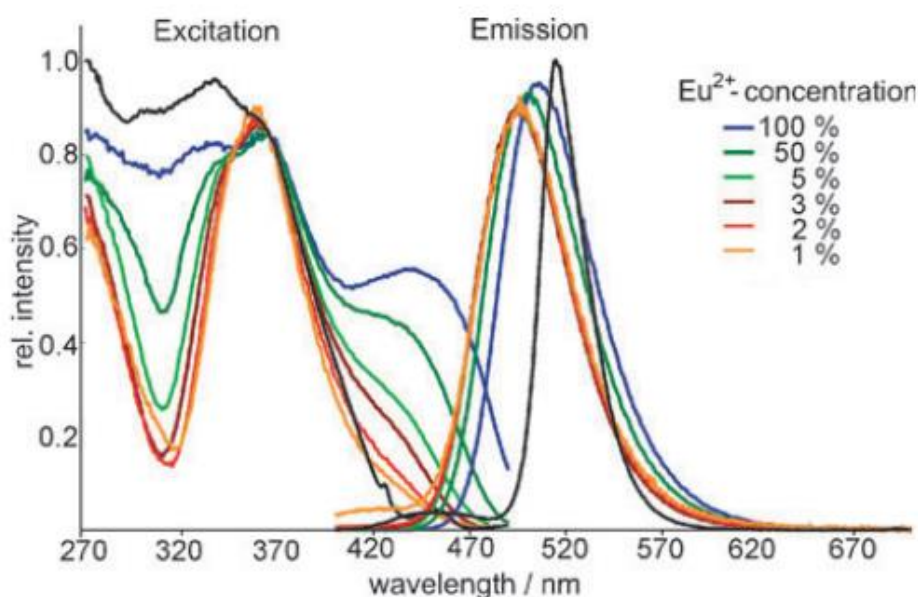


Рис. 45. Спектры возбуждения ФЛ и ФЛ $[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]_n$ при различном соотношении Sr:Eu.

Мюллером-Бушбаумом с соавторами также был получен Ln-МОКП на основе 1,2,3-триазолопиридина (tzpy) состава $[\text{Eu}(\text{tzpy})_2]_n$ [123] (Рис. 46). Икосаэдрическое координационное окружение европия состоит из шести хелатно-связанных триазолятных лигандов, а координационное число европия равно 12 - одно из самых высоких значений, упоминаемых в литературе.

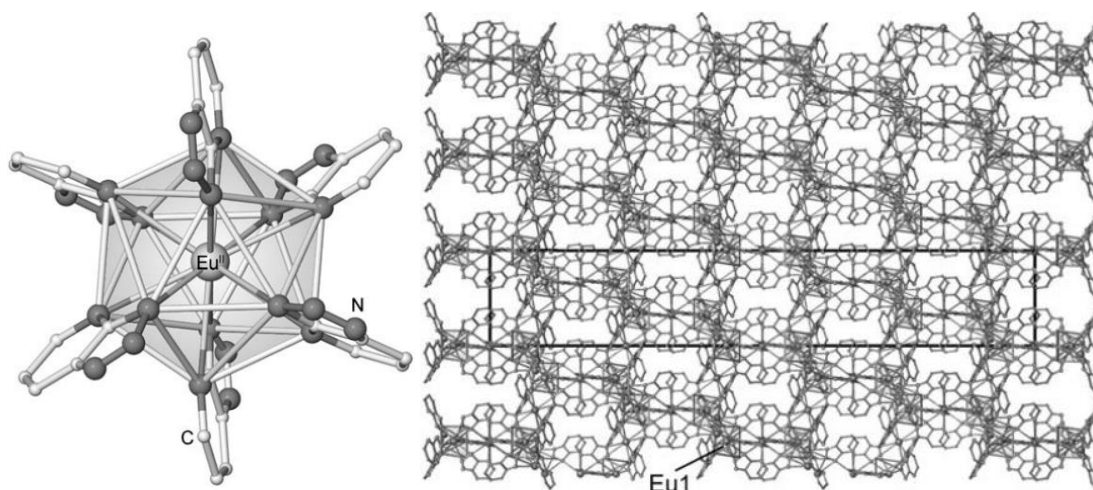


Рис. 46. Координационное окружение европия и фрагмент полимерного слоя $[\text{Eu}(\text{tzpy})_2]_n$.

Базякиной и соавторами были проучены Ln-МОКП двухвалентного европия на основе 1,2-бис(2,6-диизопропилфенил)иминоаценафтоенового (dpp-bian) и 4,4'-бипиридильного лигандов [124]. Этот МОКП представляет собой одномерную цепочку из чередующихся ионов Eu^{2+} и анион-радикалов 4,4'-бипиридина, а dpp-bian выступают терминальным лигандом. Координационное окружение европия состоит из четырех атомов азота и двух атомов кислорода координированного ТГФ. Авторами не сообщается о люминесцентных свойствах полученного МОКП. Той же научной группой был синтезирован Ln-МОКП двухвалентного иттербия с dpp-bian и 1,3-бис(пиридин-4-ил)пропаном (bpr), о люминесцентных свойствах которого также не сообщалось [125].

Фридманом и соавторами были описаны синтез и структура нелюминесцентного гетеробиметаллического Sm(II)-МОКП $[(\text{THF})_3\text{Sm}(\mu_2\text{-SePh})_3\text{Zn}(\mu_2\text{-SePh})]_n$, который представляет собой одномерную цепь, где ионы самария и цинка чередуются и связываются между собой через мостиковые селенофенолятные лиганды (Рис. 47)[126].

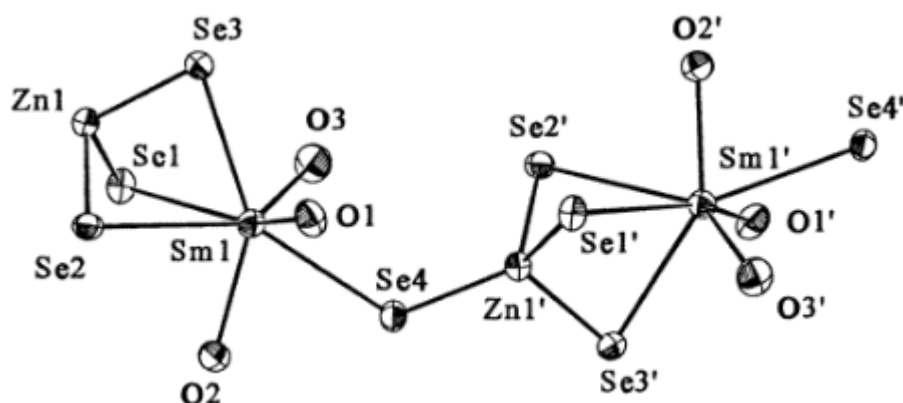


Рис. 47. Фрагмент полимерного слоя $[(\text{THF})_3\text{Sm}(\mu_2\text{-SePh})_3\text{Zn}(\mu_2\text{-SePh})]_n$.

Среди других Ln-МОКП на основе двухвалентных лантаноидов существуют примеры на основе 2,2'-бипиридина (bpm). Так, получены и структурно охарактеризованы 3D Ln-МОКП состава $[\text{EuCl}_2(\text{bpm})(\text{MeOH})_{0.5}]_n$ и два 1D МОКП, имеющих состав $\{[\text{Eu}(\text{bpm})_2(\text{H}_2\text{O})_3][\text{I}]_2 \cdot 0.5\text{bpm}\}_n$ и $\{[\text{Eu}(\text{I})(\text{bpm})(\text{MeOH})_3][\text{I}]_n$, соответственно. [127] (Рис. 48). Во всех случаях, атомы европия связываются в одномерную полимерную цепочку за счет мостикового bpm, а в случае 3D МОКП $[\text{EuCl}_2(\text{bpm})(\text{MeOH})_{0.5}]_n$ трехмерная сеть формируется также за счет хлоридного мостика.

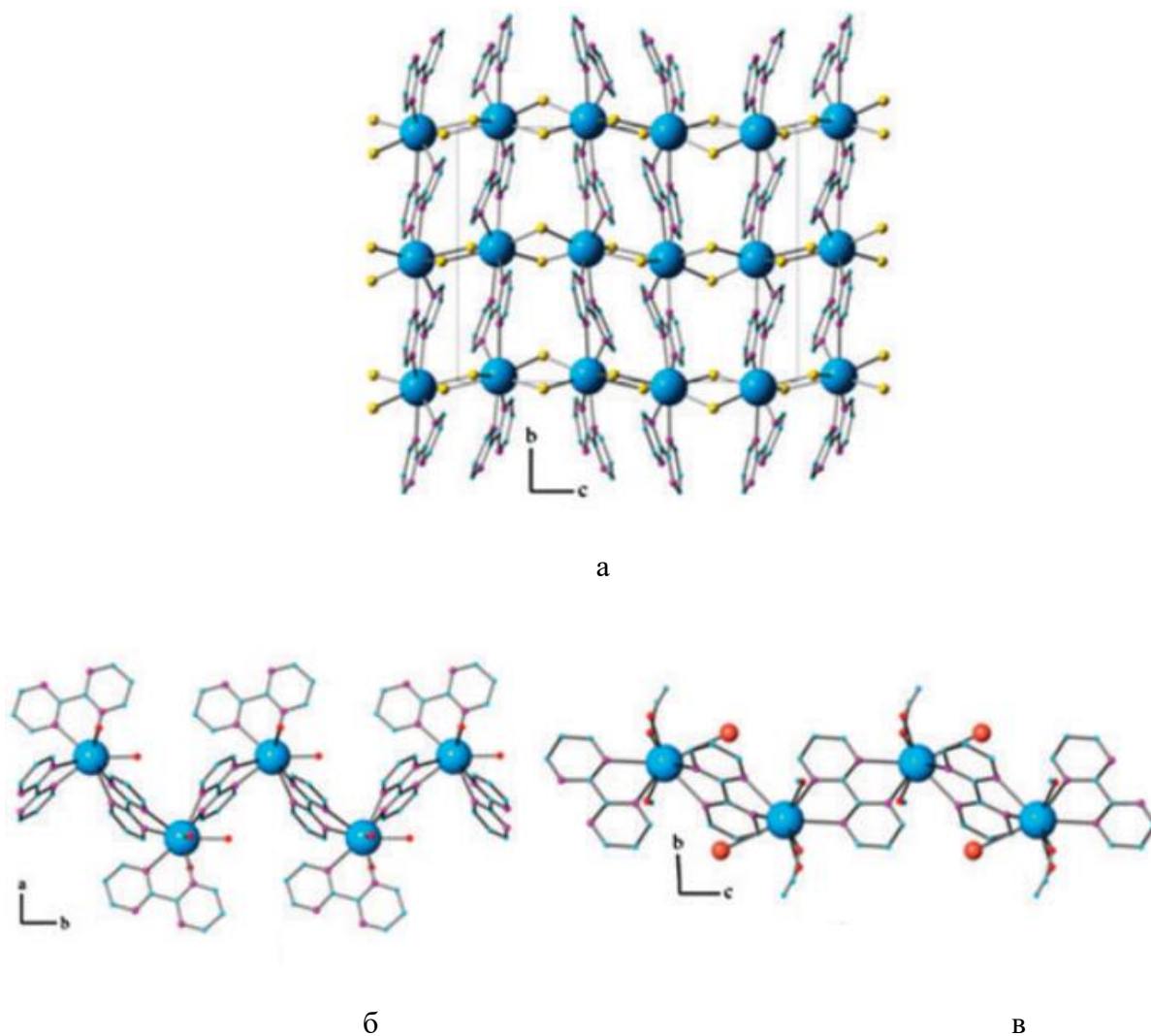


Рис. 48. Фрагмент полимерного слоя $[\text{EuCl}_2(\text{bpm})(\text{MeOH})_{0.5}]_n$ (а), $\{[\text{Eu}(\text{bpm})_2(\text{H}_2\text{O})_3][\text{I}]_2 \cdot 0.5\text{bpm}\}_n$ (б), $\{[\text{Eu}(\text{I})(\text{bpm})(\text{MeOH})_3][\text{I}]\}_n$ (в).

Таким образом, вышеупомянутые данные демонстрируют большое разнообразие известных линкеров, применяемых для дизайна люминесцентных Ln-МОКП. Вместе с тем, среди этих соединений отсутствуют мягкоосновные линкеры, а количество люминесцентных Ln-МОКП на основе двухвалентных лантаноидов ограничено

единственным примером соединения европия. Несмотря на то, что продукты на основе люминесцентных Ln-МОКП пока не предлагаются на коммерческой основе, представленные выше сведения дают основания полагать, что в ближайшем будущем они найдут применение в качестве люминесцентных сенсоров на содержащие неорганических катионов и органических соединений, люминесцентных термометров, защитных меток и других приложений.

ГЛАВА 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

2.1 Синтез полициклических соединений H_2L^2 - H_2L^{12} , содержащих два тиазол-, оксазол- или имидазольных фрагмента, а также функциональные тио- или оксо- группы

К моменту начала работы над настоящим диссертационным исследованием единственным известным политопным линкером, содержащим два тиазольных гетероцикла с тио-группой в положении 2, был синтезированный Грандолини в 1960 году бензо[1,2-d:5,4-d']бис(тиазол)-2,6(3H,5H)-дитион (H_2L^1) [128]. Для его синтеза была применен одностадийный метод, заключающийся в восстановлении нитро-группы в 1,3-динитро-4,6-дихлорбензоле с последующим замещением атомов галогена на тио-фрагменты и конденсацией сероуглерода, приводящий к получению двух аннелированных на бензол тиазольных циклов, содержащих тио-группу в положении 2. Другой одностадийный метод получения тиазольных гетероциклов был разработан позднее группой китайских ученых [129], который заключается в нуклеофильном замещении галогена, находящегося в орто-положении к амино-группе, этилксантогенатным анионом. Аналогичная методика, но использующая в качестве стартовых соединений полифторированные диамины, была применена в настоящей работе.

В случае 1,3-диамино-2,4,5,6-тетрафторбензола конденсация этилксантогената калия привела к образованию смеси двух целевых бистиазолов, являющихся структурными изомерами - изогнутого (H_2L^2) и линейного (H_2L^3) с общим выходом 78% (Схема 1). Мольное соотношение H_2L^2 и H_2L^3 было определено методом ^{19}F ЯМР-спектроскопии по отношению соответствующих сигналов фторов и составило 55/45 (Рис. П1). При разделении смеси методом колоночной хроматографии бистиазолы H_2L^2 и H_2L^3 были выделены в виде слабоокрашенных бежевых порошков с выходами 45 и 33 % соответственно. Использование 2,2',3,3',5,5',6,6'-октофтор-[1,1'-дифенил]-4,4'-диамина в той же реакции привело к образованию единственного продукта - H_2L^4 . Соединение выделено в виде слабоокрашенного бежевого порошка с выходом 78%.

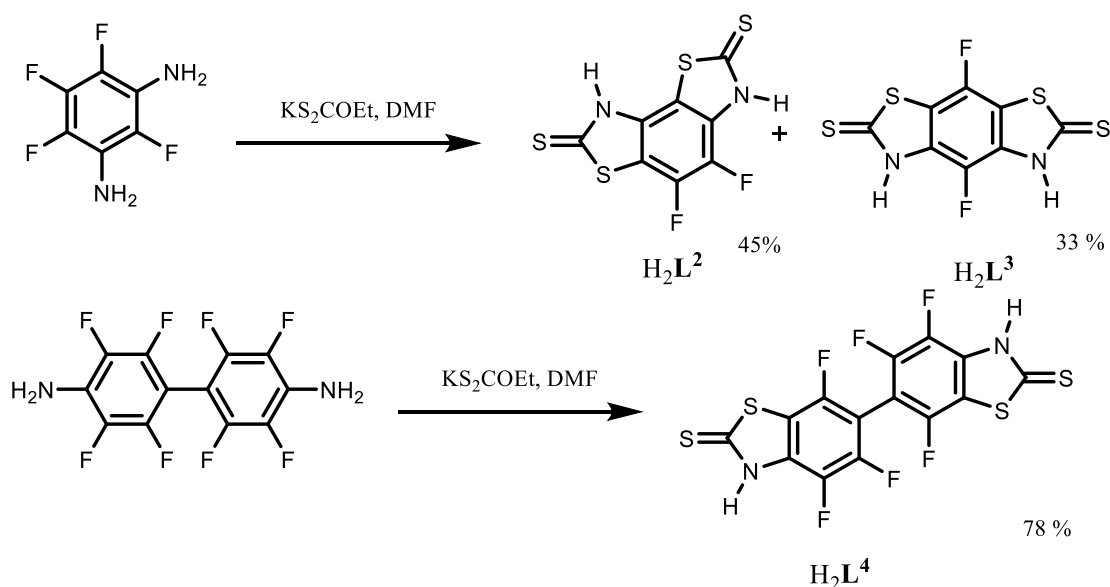


Схема 1. Синтез соединений H_2L^2 - H_2L^4 .

Соединения H_2L^2 - H_2L^4 охарактеризованы методами ^{19}F – ЯМР (Рис. П2-П4), ИК-Фурье спектроскопии, элементного анализа и масс-спектрометрии. При перекристаллизации изогнутого бистиазола из ДМЭ были выделены монокристаллы аддукта $H_2L^2 \cdot 2 DME$. Методом РСА была установлена его молекулярная структура (Рис. 49). Молекула H_2L^2 является практически плоской, максимальное отклонение от плоскости не превышает $0,102 \text{ \AA}$. Все длины связей S-C и N-C находятся в хорошем соответствии с ранее описанными примерами родственных фторированных и нефторированных бензотиазолов [130-133]. Согласно структурным данным, молекула H_2L^2 в кристалле аддукта находится в тионной форме – протон связан с азотом тиазольного гетероцикла. Тионная форма соединений H_2L^2 - H_2L^4 в твердом состоянии подтверждается наличием интенсивной полосы в ИК спектрах в области 3400^{-1} см , соответствующей валентным колебаниям N-H связи.

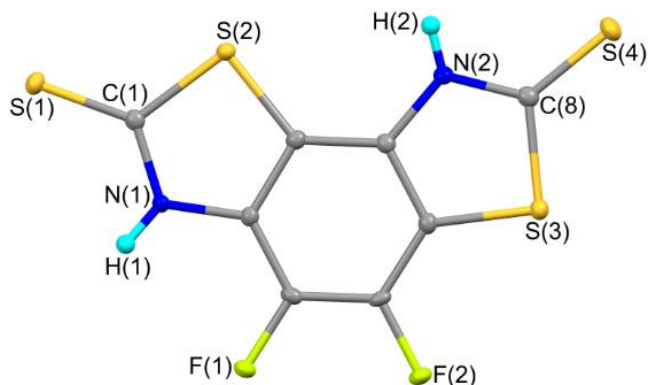


Рис. 49. Молекулярная структура соединения $H_2L^2 \cdot 2DME$. Эллипсоиды вероятности нарисованы на уровне 30%.

Для синтеза структурного изомера H_2L^1 - целевого продукта H_2L^5 был применен иной синтетический подход, заключающийся в конденсации сероуглерода с коммерчески доступным 2,5-диамино-1,4-дитиобензол дигидрохлоридом, который позволил получить ожидаемый центросимметричный бистиазол H_2L^5 в одну стадию. В аналогичных условиях исходя из 2,5-диамино-1,4-дигидроксобензол дигидрохлорида и 1,2,4,5-тетраминбензол тетрагидрохлорида были синтезированы родственные центросимметричные соединения H_2L^6 и H_2L^7 на основе оксазольных и имидазольных гетероциклов, содержащих в положении 2 функциональные меркапто-группы (Схема 2). Соединения H_2L^5 - H_2L^7 были получены с высокими выходами и охарактеризованы методами 1H , ^{13}C ЯМР- (Рис. П5-П9) и ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа.

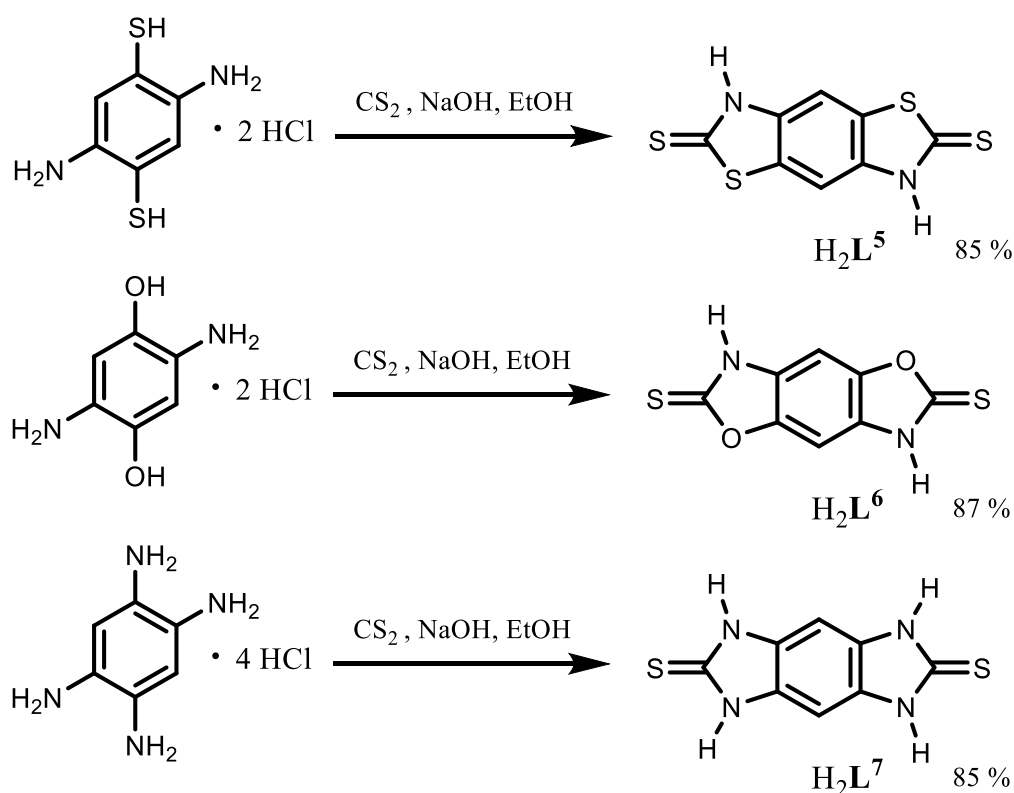


Схема 2. Синтез соединений H_2L^5 - H_2L^7 .

В случае использования центросимметричного производного нафталина - 2,6-дибром-1,5-динитронафталина, центросимметричный бистиазол H_2L^8 образуется с умеренным выходом по схожей с H_2L^1 методике (Схема 3), включающая восстановление нитро-групп до amino-производных с дальнейшим нуклеофильным замещением галогена. Синтез соединения H_2L^9 , являющегося перхлорированным аналогом H_2L^6 , был реализован в две стадии (Схема 3). На первой стадии происходит нуклеофильное замещение двух атомов хлора в параклораниле на amino группы. Вторая стадия представляет одностадийный процесс, который включает восстановление аминозамещенного

парахинона до катехола сульфидом натрия и следующую за этим конденсацию дисульфида углерода. Соединения H_2L^8 и H_2L^9 были выделены с выходами 25 и 89 %, соответственно, и охарактеризованы методами 1H , ^{13}C ЯМР-(Рис. П10-П11) и ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа.

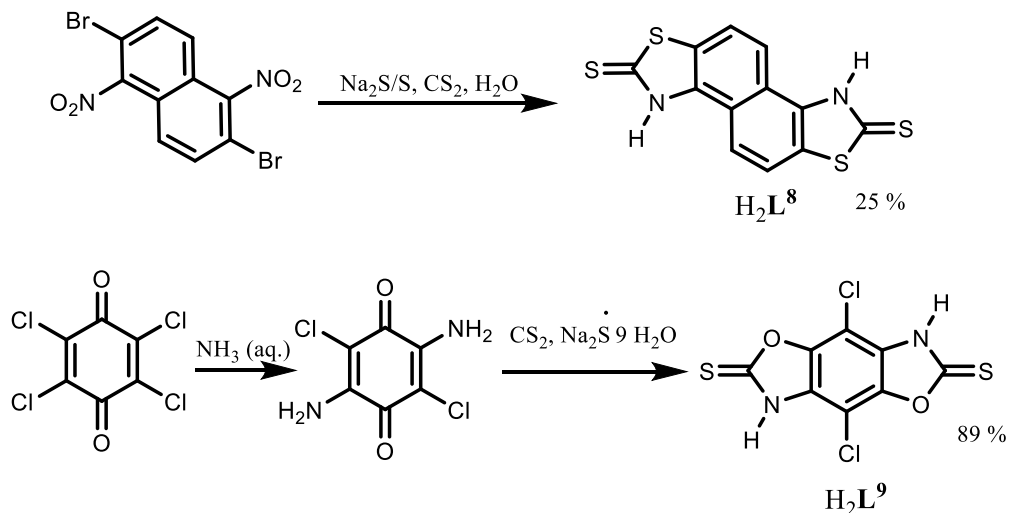


Схема 3. Синтез соединений H_2L^8 , H_2L^9 .

Для синтеза соединений H_2L^{10} - H_2L^{12} нами была применена новая синтетическая процедура, основанная на конденсации карбонилсульфида с замещенными 2,5-диаминобензолами. Похожий синтез был описан Мизуно [134] для монофункционального аналога H_2L^{10} - 2-гидроксибензотиазола. В отличие от ранее использованных методик, особенностью данной реакции является образование карбонилсульфида *in situ* из серы и монооксида углерода, что позволяет проводить одностадийную конденсацию имидазольных, оксазольных и тиазольных гетероциклов, содержащих в положении 2 оксо-группу, при комнатной температуре (Схема 4). Соединения H_2L^{10} - H_2L^{12} были охарактеризованы методами 1H , ^{13}C ЯМР (Рис.П11-П17) и ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа.

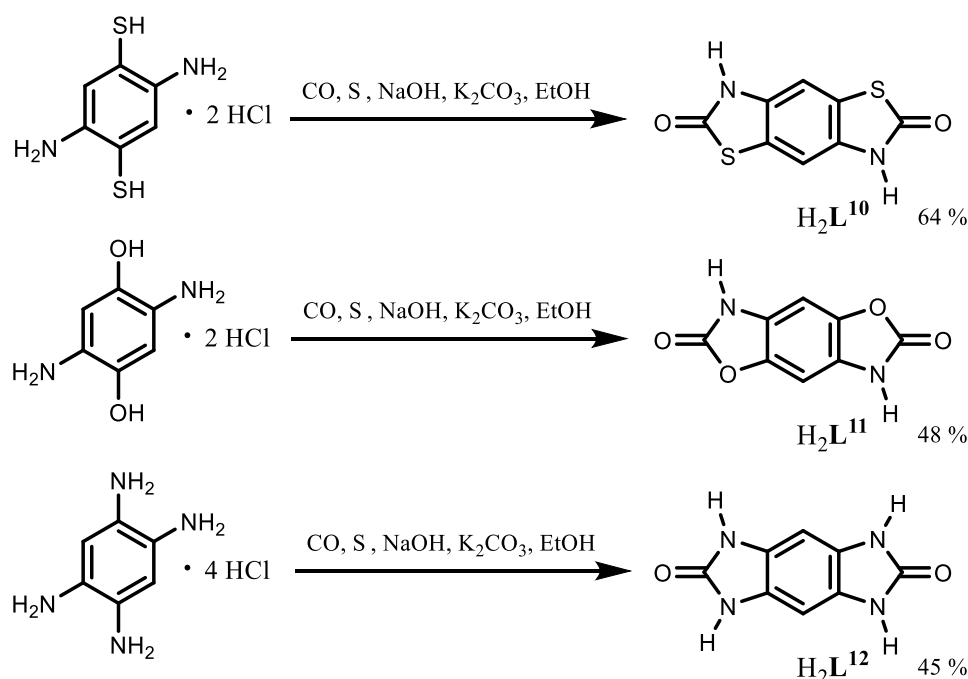


Схема 4. Синтез соединений H_2L^{10} - H_2L^{12} .

H_2L^1 и синтезированные в работе соединения H_2L^2 - H_2L^{12} характеризуются устойчивостью на воздухе, низкой летучестью и ограниченной растворимостью в неполярных или малополярных растворителях. Умеренно растворимы в ДМСО. Наличие двух функциональных тио- или оксо-группировок во всех этих соединениях позволяют рассматривать эти соединения в качестве дитопных линкеров для дизайна МОКП. Отличительной особенностью соединений H_2L^1 - H_2L^{12} является наличие интенсивной полосы около 3400 см^{-1} в ИК-спектрах в твердом состоянии, демонстрирующей, что соединения находятся в форме амидного таутомера.

2.2 Синтез, строение и люминесцентные свойства координационных соединений щелочных металлов с дианионными лигандами L^1 - L^{12}

С целью изучения координационных возможностей и способности к образованию МОКП, а также изучению фотофизических характеристик новых и известных мягкоосновных лигандов H_2L^1 - H_2L^{12} в анионной форме были получены их дилитиевые и динатриевые соли.

2.2.1. Синтез и строение дилитиевых и динатриевых солей

Для получения координационных полимеров были проведены реакции силиамидных комплексов лития и натрия со свободными лигандами (Схема 5). В зависимости от типа выбранного лиганда, растворителя и щелочного металла может быть

получено два основных типа продуктов: молекулярные комплексы или координационные полимеры различной размерности.

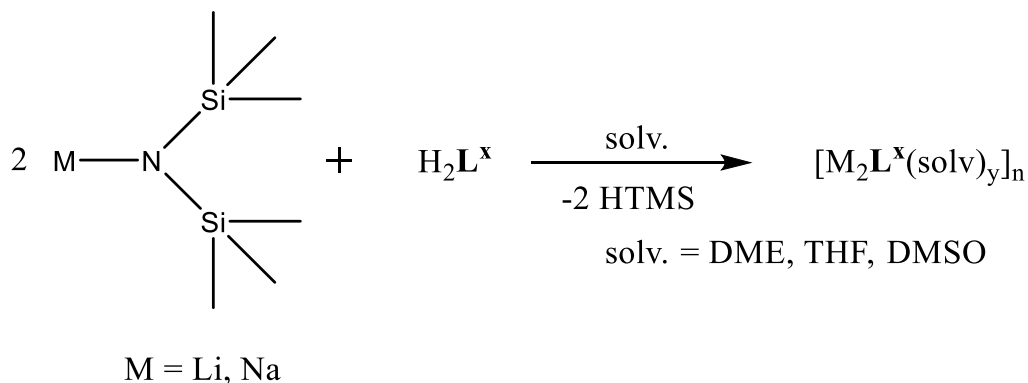
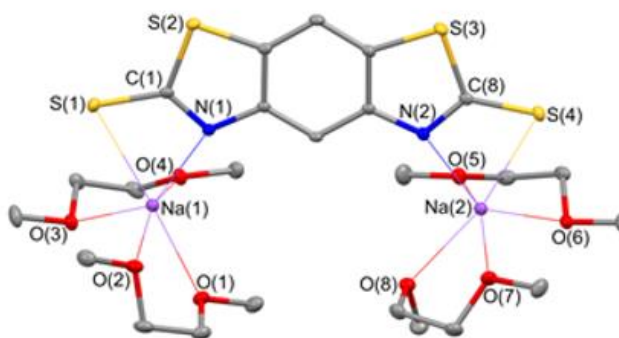
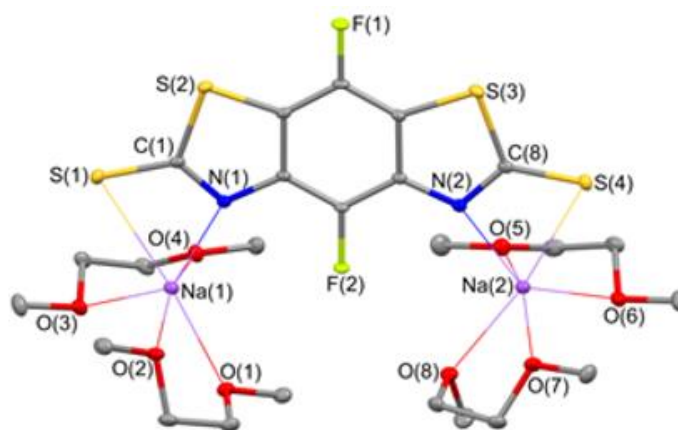


Схема 5. Синтез координационных соединений щелочных металлов.

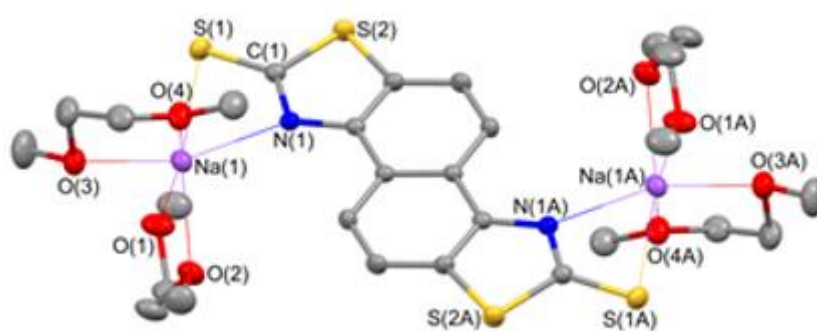
Так, реакции амида натрия со свободными лигандами H_2L^1 - H_2L^4 , H_2L^8 , H_2L^9 приводят к получению динатриевых комплексов состава $\text{Na}_2\text{L}^x(\text{solv})_y$. Необходимо отметить, что при депротонировании соединения H_2L^1 - H_2L^4 и H_2L^9 образуют комплексы, растворимые в ДМЭ. По-видимому, из-за низкой симметрии или нежесткой структуры бистиазолов H_2L^2 и H_2L^4 для их динатриевых производных получить кристаллы не удалось. Во всех остальных случаях методом медленного испарения растворителя удалось получить кристаллы и установить строение динатриевых комплексов методом РСА, а также дилитиевого комплекса с L^9 (Рис. 50).



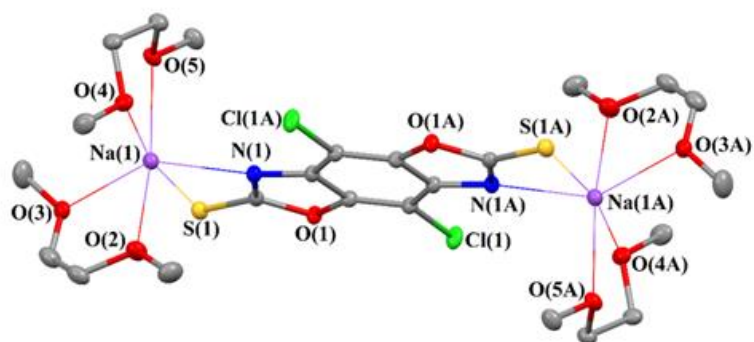
a



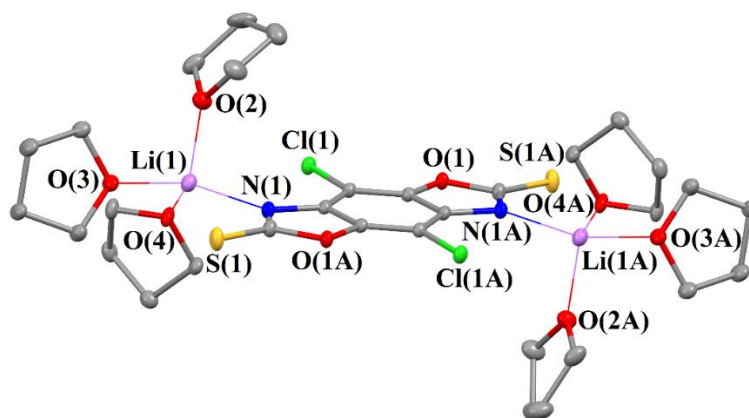
6



B



Γ



д

Рис. 50. Молекулярные структуры $\text{Na}_2\text{L}^1(\text{DME})_4$ (а); $\text{Na}_2\text{L}^3(\text{DME})_4$ (б); $\text{Na}_2\text{L}^8(\text{DME})_4$ (в); $\text{Na}_2\text{L}^9(\text{DME})_4$ (г); $\text{Li}_2\text{L}^9(\text{THF})_6$ (д).

Несмотря на значительную разницу Ван-дер-Ваальсовых радиусов атомов водорода и фтора комплексы $\text{Na}_2\text{L}^1(\text{DME})_4$ (Рис. 50а) и $\text{Na}_2\text{L}^3(\text{DME})_4$ (Рис. 50б) изоструктурны. Оба натриевых центра бидентатно координированы через NCS фрагменты гетероциклических лигандов. Каждый ион натрия дополнительно координирован двумя молекулами ДМЭ. Координационное число катиона Na^+ равно шести, а координационное окружение представляет собой сильно искаженный октаэдр. В комплексе $\text{Na}_2\text{L}^8(\text{DME})_4$ (Рис. 50в) каждый атом натрия координирован двумя нейтральными молекулами, одним атомом серы и одним атомом азота тиазольного фрагмента, а координационное число и окружение идентичны вышеописанным примерам.

Несколько отличается по строению литиевое производное $\text{Li}_2\text{L}^9(\text{THF})_6$ (Рис. 50д), которое представляет собой биядерный комплекс лития, в котором каждый атом металла связан с одним атомом азота бисмеркаптооксазольного лиганда и тремя молекулами ТГФ. Координация лиганда приводит к некоторому удлинению связи $\text{C}=\text{S}$ (1.673(2) Å) по сравнению со свободным лигандом (1.645(2) Å), однако расстояние $\text{Li}\dots\text{S}$ (3.392(4) Å) значительно превышает сумму ионного радиуса атома лития (0.73 Å) и Ван-дер-Ваальсового радиуса серы (1.8 Å), что свидетельствует об отсутствии взаимодействия $\text{Li}\dots\text{S}$. Таким образом, в отличие от динатриевых солей в случае лития наблюдается монодентатная координация лиганда, координационное число металла равняется четырем, а координационное окружение атома лития представляет собой искаженный тетраэдр.

Продуктами второго типа в реакциях с амидами лития и натрия являются координационные полимеры. В реакции с H_2L^5 , обладающим центром инверсии, продуктом

реакции с амидом натрия в ТГФ является 2D МОКП состава $[\text{Na}_2\text{L}^5(\text{THF})_4]_n$ (Рис. 51а). При замене растворителя на ДМЭ в той же реакции образуется 2D МОКП $[\text{Na}_2\text{L}^5(\text{DME})_2]_n$, обладающий иным строением (Рис. 51б).

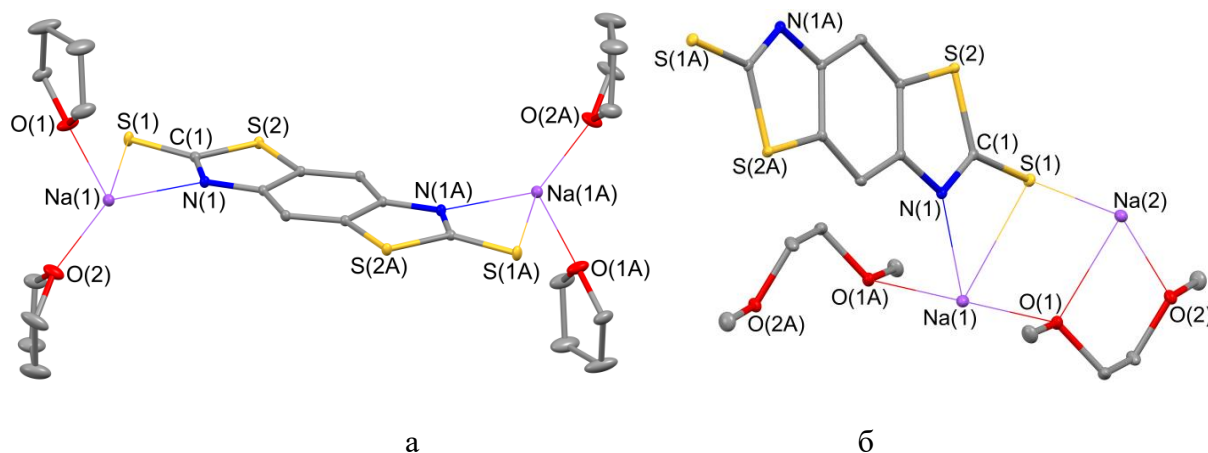


Рис. 51. Элементарное звено в МОКП $[\text{Na}_2\text{L}^5(\text{THF})_4]_n$ (а) и $[\text{Na}_2\text{L}^5(\text{DME})_2]_n$ (б).

Каждый атом натрия в $[\text{Na}_2\text{L}^5(\text{THF})_4]_n$ координируется двумя нейтральными молекулами ТГФ, одним атомом серы и одним атомом азота бистиазола. Кроме того, атом натрия связан с мостиковым атомом серы μ_2 -S(1) соседней мономерной единицы. В результате образуется двумерная сеть (Рис. 52а). В отличие от биядерных комплексов, атомы натрия в $[\text{Na}_2\text{L}^5(\text{THF})_4]_n$ имеют координационное число пять. Координационное окружение является промежуточным между тригонально-бипирамидальным и квадратно-пирамидальным. В МОКП $[\text{Na}_2\text{L}^5(\text{DME})_2]_n$ два атома натрия не эквивалентны друг другу (Рис. 52б). Атом Na(1) координируется двумя бистиазольными лигандами, в то время как атом S(1) является мостиковым и дополнительно связан с Na(2). Два мостиковых атома O(1) координированы в аксиальных позициях. Два мостиковых атома серы S(1) приводят к увеличению координационного числа атома Na(2) до шести. Несмотря на то, что атомы натрия имеют различное окружение, их координационный полиэдр представляет собой искаженный октаэдр.

Ионы натрия и атомы в бистиазоляте L^5 соседних мономерных единиц в кристалле $[\text{Na}_2\text{L}^5(\text{THF})_4]_n$ лежат практически в одной плоскости (Рис. 52а). Максимальное отклонение атомов от плоскости составляет 0,240 Å, плоскости бистиазольных лигандов практически параллельны 2D слоям, расстояние между которыми составляет 7,65 Å. В МОКП $[\text{Na}_2\text{L}^5(\text{DME})_2]_n$ (Рис. 52б) двугранный угол между плоскостями лигандов и 2D слоями составляет 49,08°.

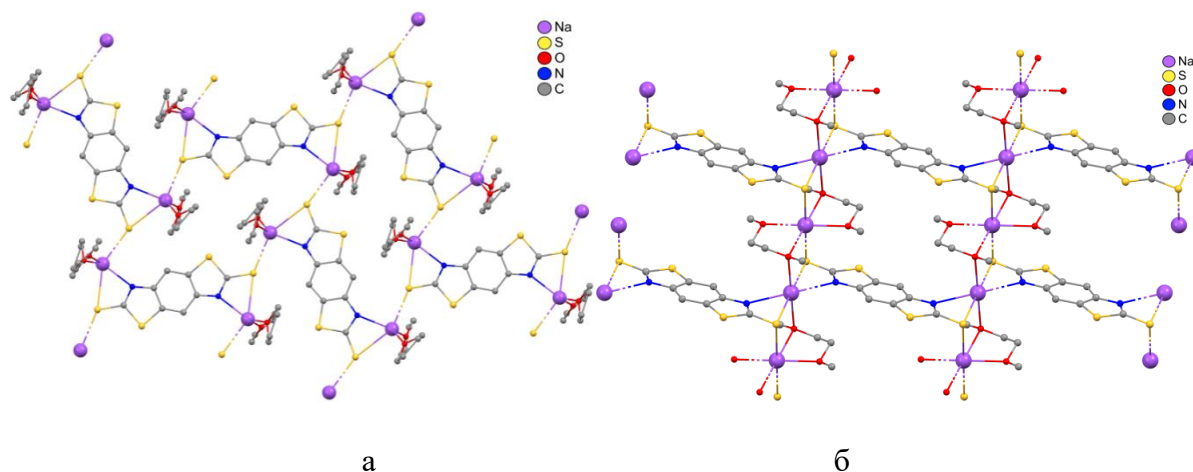


Рис. 52. Фрагменты двумерного слоя МОКП $[\text{Na}_2\text{L}^5(\text{THF})_4]_n$ (а) и $[\text{Na}_2\text{L}^5(\text{DME})_2]_n$ (б).

Реакция силиламидного комплекса лития с H_2L^5 в ДМЭ в отличие от реакции с амидом натрия приводит к образованию мономерного комплекса состава $\text{Li}_2\text{L}^5(\text{DME})_4$ (Рис. 53). Как и в случае $\text{Li}_2\text{L}^9(\text{THF})_6$, расстояния $\text{Li}(1)–\text{S}(1)$ заметно превышают сумму ионного радиуса лития и Ван-дер-Ваальсового радиуса серы, поэтому катионы лития координированы к лиганду через атомы азота NCS-фрагмента лиганда L^5 .

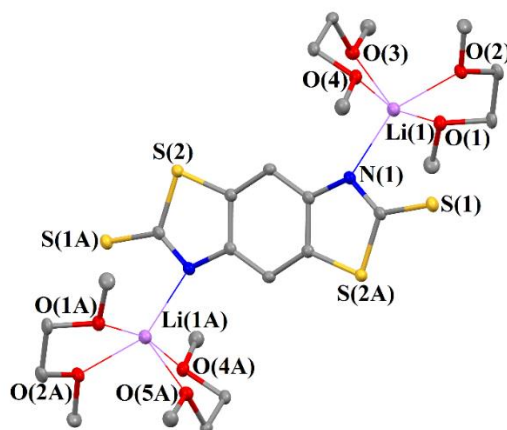


Рис. 53. Молекулярное строение соединения $\text{Li}_2\text{L}^5(\text{DME})_4$.

Полученный дилитиевый комплекс обладает низкой растворимостью в ДМЭ, ТГФ и диэтиловом эфире. Вместе с тем это соединение продемонстрировало хорошую растворимость в ДМСО, что позволило методом медленной диффузии диэтилового эфира в раствор $\text{Li}_2\text{L}^5(\text{DME})_4$ в ДМСО получить кристаллы нового соединения – 1D МОКП состава $[\text{Li}_2\text{L}^5(\text{DMSO})_4 \cdot (\text{DMSO})_2]_n$ (Рис. 54).

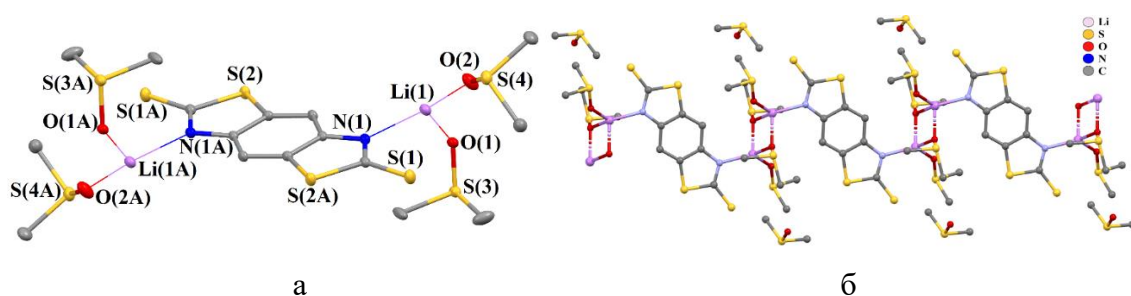


Рис. 54. Элементарное звено (а) и фрагмент полимерной цепи (б) $[\text{Li}_2\text{L}^5(\text{DMSO})_4 \cdot (\text{DMSO})_2]_n$.

Как и в случае дилитиевого комплекса $\text{Li}_2\text{L}^5(\text{DME})_4$, катионы лития в нем связаны с лигандом монодентатно через атом азота. Анализ кристаллической упаковки показал, что расстояние между параллельными плоскостями лигандов в соседних цепочках составляет 6.513 Å, что указывает на отсутствие $\pi \dots \pi$ -взаимодействий между бистиазольными лигандами.

При диффузии ТГФ в раствор $\text{Li}_2\text{L}^5(\text{DME})_4$ в ДМСО наблюдалось образование кристаллов нового соединения состава $[\text{Li}_2\text{L}^5(\text{DMSO})_4 \cdot (\text{THF})_2]_n$, также являющегося 1D МОКП (Рис. 55).

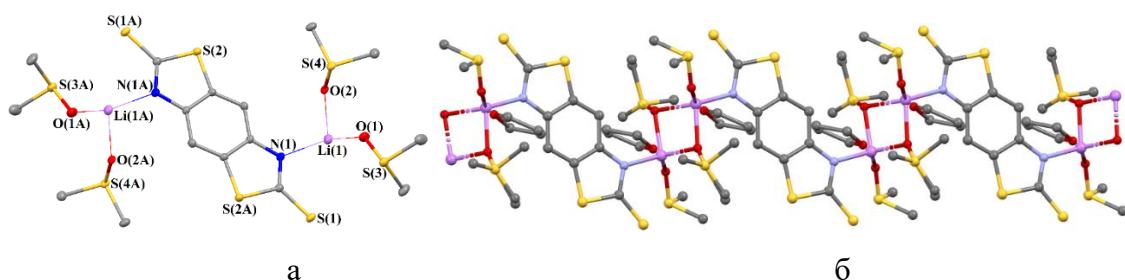


Рис. 55. Элементарное звено (а) и фрагмент полимерной цепи (б) $[\text{Li}_2\text{L}^5(\text{DMSO})_4 \cdot (\text{THF})_2]_n$.

Согласно РСА, геометрические характеристики литиевых 1D МОКП близки. Расположение бистиазольных анионов относительно фрагмента Li_2O_2 (Рис. 56) в обоих МОКП примерно одинаковое. Однако, двугранный угол между плоскостями бистиазольного лиганда и фрагмента Li_2O_2 в ДМСО-содержащем МОКП составляет 70,28°, что заметно больше, чем в его ТГФ-содержащем аналоге (54,84°).

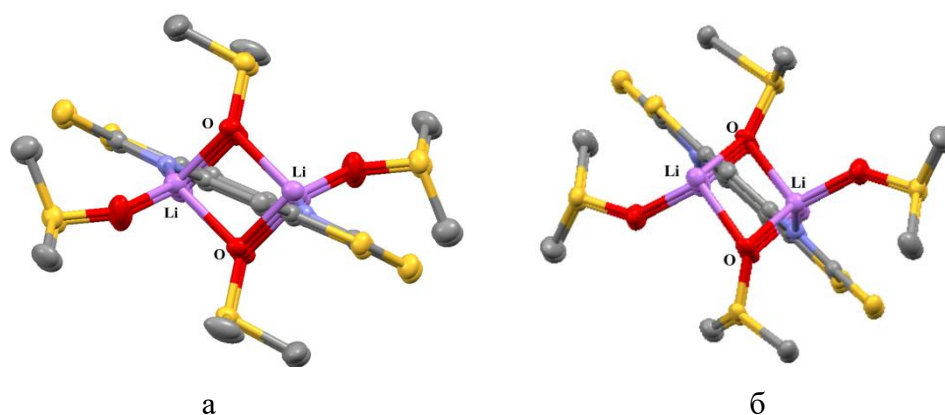


Рис. 56. Взаимное расположение бистиазольных лигандов относительно фрагмента Li_2O_2 в литиевых 1D МОКП $[\text{Li}_2\text{L}^5(\text{DMSO})_4 \cdot (\text{DMSO})_2]_n$ (а) и $\text{Li}_2\text{L}^5(\text{DMSO})_4 \cdot (\text{THF})_2$ (б).

Несмотря на то, что оба МОКП имеют подобное геометрическое строение, взаимная ориентация одномерных полимерных цепей в кристаллах этих соединений различается (Рис. 57). Бистиазольные лиганды соседних цепей в случае ДМСО-содержащего МОКП параллельны друг другу, тогда как в ТГФ-содержащем МОКП двугранный угол между ними составляет 70.69° .

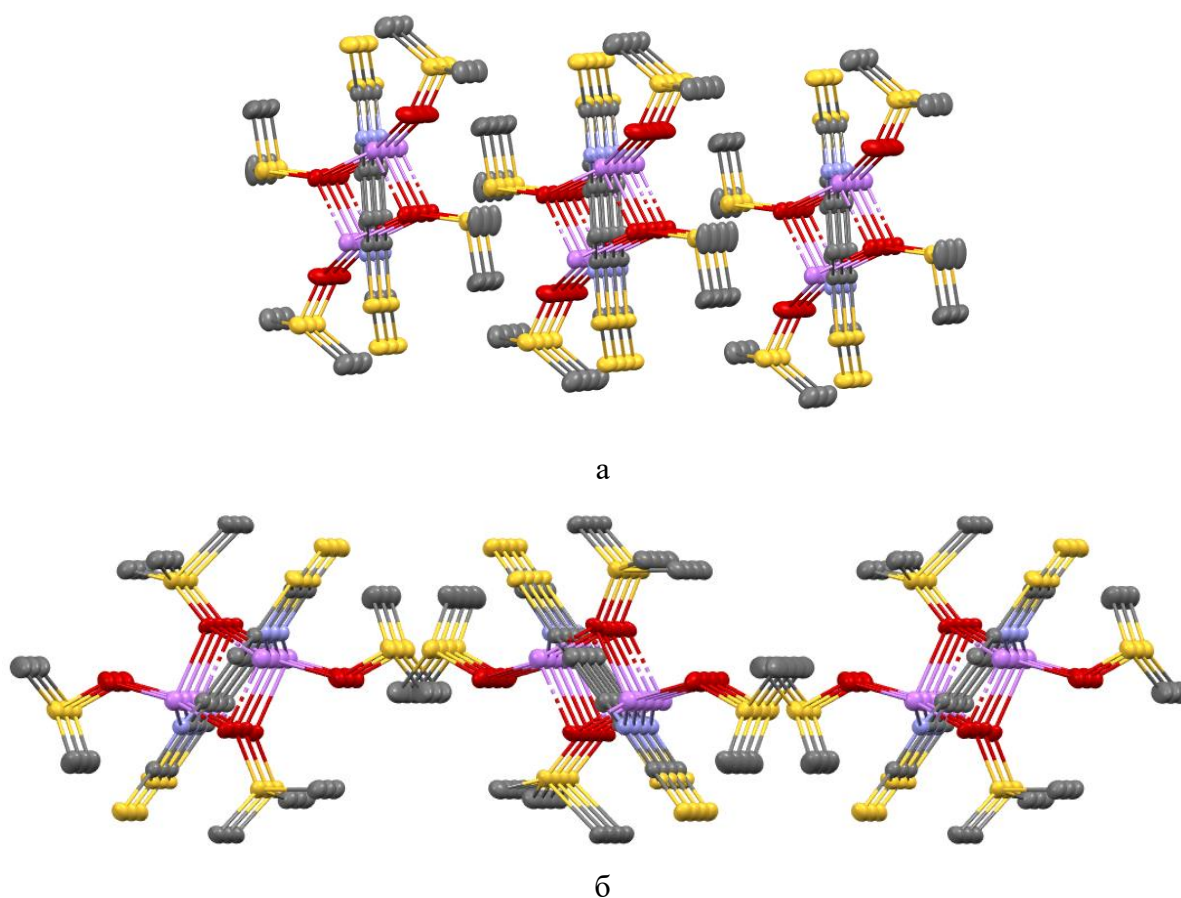


Рис. 57. Взаимное расположение полимерных цепей литиевых МОКП $[\text{Li}_2\text{L}^5(\text{DMSO})_4 \cdot (\text{DMSO})_2]_n$ (а) и $\text{Li}_2\text{L}^5(\text{DMSO})_4 \cdot (\text{THF})_2$ (б).

Реакция амида натрия с бисоксазолятным аналогом $H_2L^5 - H_2L^6$ в ДМЭ легко протекает при комнатной температуре и приводит к образованию бесцветных кристаллов 2D МОКП состава $[Na_2L^6(DME)_2]_n$. Элементарная ячейка этого соединения (Рис. 58а) включает один ион натрия, координированный молекулой ДМЭ, а также половину дианионного лиганда L^6 , демонстрирующего двойной мостиковый тип координации (Рис. 58б). Координационное окружение натрия можно описать как квадратную пирамиду. В целом, структура представляет собой 2D МОКП, где $Na(DME)$ -единицы соединены мостиками атомов серы L^6 в кластеры $Na_2(DME)_2(S^-)_2$, образуя цепи, сшитые путем образования дополнительных связей $Na-N$ (Рис. 58в, г).

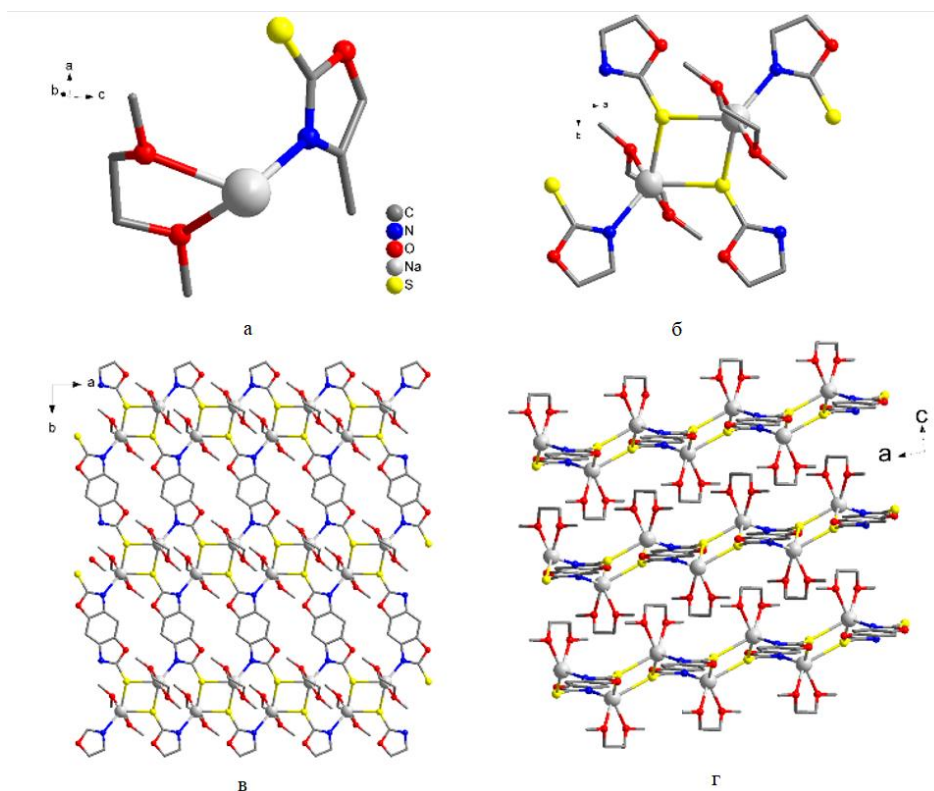


Рис. 58. Элементарное звено $[Na_2L^6(DME)_2]_n$ (а); структура вторичного строительного блока (б); фрагмент полимерной цепи (в); проекция вдоль оси b с упаковкой слоев (г).

Аналогичная реакция в среде ДМСО приводит к образованию 2D МОКП с общей формулой $[Na_2L^6(DMSO)_4]_n$, элементарная ячейка которого включает два катиона натрия, один дианион L^6 и четыре молекулы ДМСО (Рис. 59а). Каждый катион натрия имеет искаженную октаэдрическую координационную геометрию и хелатно координируется атомами S (S1, S2) и N (N1, N2) бензоксазольного фрагмента, а также четырьмя различными атомами кислорода, принадлежащими молекулам ДМСО (O4, O5, O6 для Na1, O3, O4, O5, O6 для Na2). Благодаря мостиковым лигандам ДМСО μ_2 и μ_3 ионы натрия собираются в четырехядерные кластеры Na_4DMSO_8 (Рис. 59б). Такие кластеры связываются через дитопные бисоксазолятные лиганды, образуя двумерный координационный полимер (Рис.

59в). Каждый отдельный слой имеет большие квадратные поры с апертурой 7х7 Å. Однако отдельные слои упакованы таким образом, что поры вмещают метильные группы молекул ДМСО, принадлежащих соседним слоям. В результате реализуется плотно упакованная кристаллическая структура (Рис. 59г).

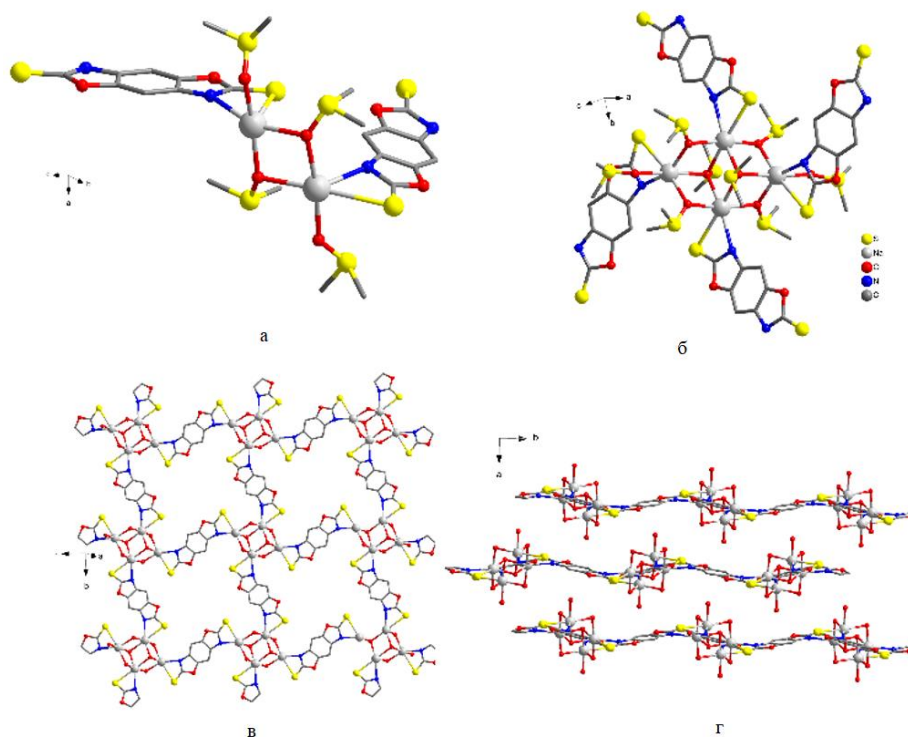


Рис. 59. Элементарное звено $[\text{Na}_2\text{L}^6(\text{DMSO})_4]_n$ (а); структура вторичного строительного блока (б); фрагмент полимерной цепи (в); проекция вдоль оси c с упаковкой слоев (г).

Реакция амида натрия с H_2L^{10} , который является структурным изомером H_2L^6 , в среде ДМСО приводит к получению продукта $[\text{Na}_2\text{L}^{10}(\text{DMSO})_4]_n$. В этом случае элементарное звено (Рис. 60а) содержит три иона натрия, полтора депротонированных аниона L^{10} и шесть молекул ДМСО. Ионы натрия образует почти равносторонний треугольник (Рис. 60б). Однако координационная среда для каждого катиона Na немного отличается. Na1 координируется двумя атомами кислорода (O4, O9) бистиазольных лигандов и четырьмя атомами кислорода (O3, O6, O8, O10), принадлежащих молекулам ДМСО, что приводит к искаженной октаэдрической координационной сфере. Напротив, координационная сфера для Na2 является квадратно-пирамидальной с азотом N1 и кислородом O7 гетероциклических лигандов и двумя атомами кислорода ДМСО (O2, O8) и дополнительной молекулой ДМСО (O3). Для последнего катиона натрия (Na3) координационная сфера также демонстрирует искаженную квадратно-пирамидальную геометрию с одним кислородом (O9), двумя азотами двух лигандов (N2, N3) и молекулой ДМСО (O3) и дополнительной молекулой ДМСО (O5). Примечательно, что одна из

молекул ДМСО (O3) демонстрирует μ_3 -мостиковый тип связывания. Согласно Кембриджской базе структурных данных к настоящему моменту задепонировано только три подобных кристаллические структуры, лишь две из которых являются полимерными [135, 136]. В то же время $[\text{Na}_2\text{L}^{10}(\text{DMSO})_4]_n$ является первым примером монометаллического координационного полимера, содержащего треугольный фрагмент M_3DMSO_6 . L^{10} Демонстрирует как мостиковый тип координации, так и смешанный хелатный/мостиковый. В целом, $[\text{Na}_2\text{L}^{10}(\text{DMSO})_4]_n$ представляет собой двумерный координационный полимер с плотно упакованными отдельными слоями (Рис. 60в, г).

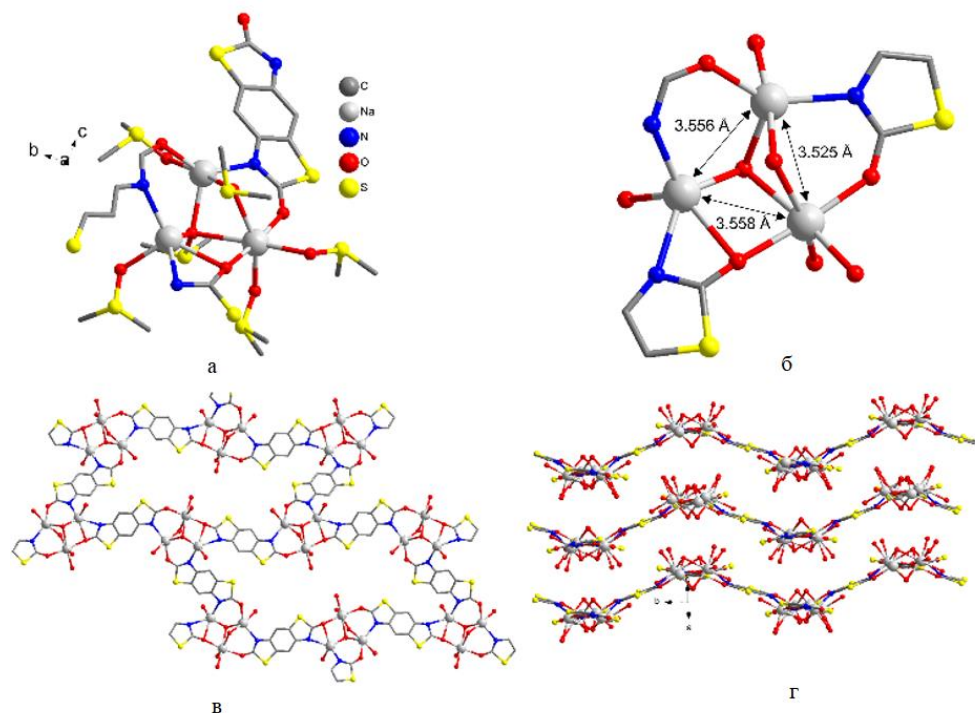


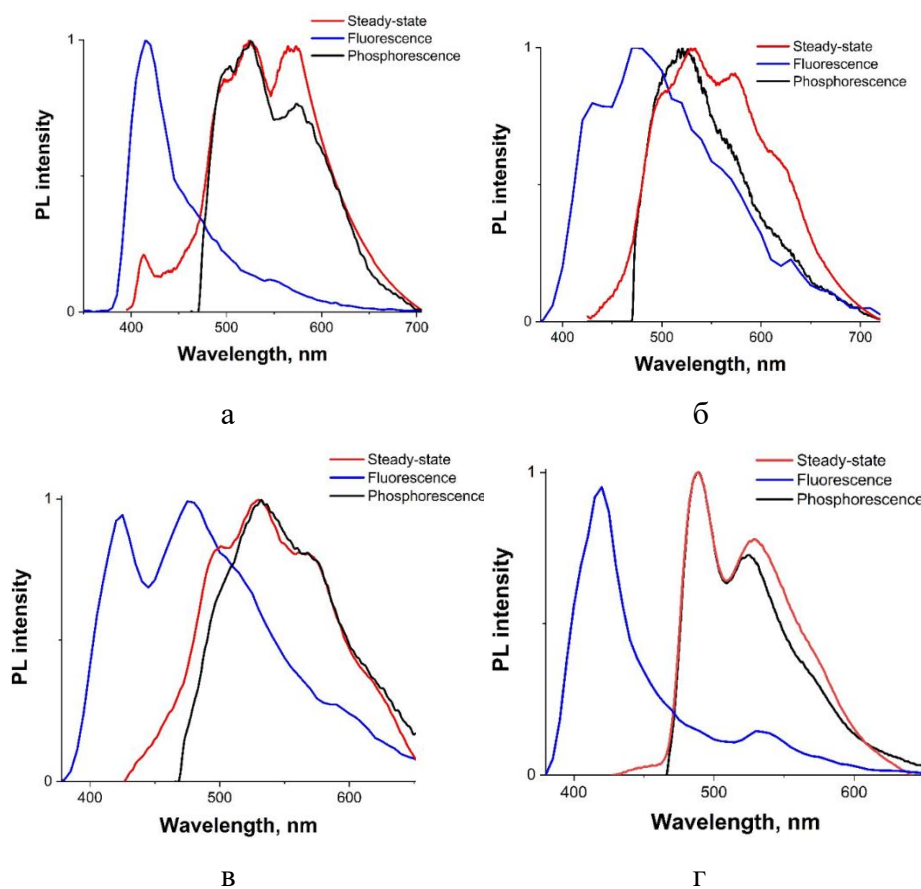
Рис. 60. Элементарное звено $[\text{Na}_2\text{L}^{10}(\text{DMSO})_4]_n$ (а); структура вторичного строительного блока (б); фрагмент полимерной цепи (в); проекция вдоль оси a с упаковкой слоев (г).

2.2.2. ФЛ свойства дилитиевых и динатриевых производных

Для определения возможности выступать в качестве сенсбилизатора металл-центрированной люминесценции различных лантаноидов важно знать значение энергии триплетного уровня лиганда - T_1 . Эту величину, как правило, экспериментально определяют по низкотемпературным спектрам ФЛ производных гадолиния, эмиссия которых происходит из триплетного состояния лиганда при данных условиях. Ввиду того, что получение структурно охарактеризованных гадолиниевых производных в реакциях с H_2L^1 - H_2L^{12} является сложной синтетической задачей, в настоящей работе триплетные уровни дианионов этих лигандов были определены на основании низкотемпературных спектров фосфоресценции разбавленных растворов динатриевых солей, полученных в

реакциях с $\text{H}_2\text{L}^1\text{-H}_2\text{L}^6$, $\text{H}_2\text{L}^8\text{-H}_2\text{L}^{10}$. Как динатриевое, так и дилитиевое производные с бистиазолом L^9 оказались нелюминесцентными, поэтому определить значение триплетного уровня не удалось.

Динатриевые соли $\text{L}^1\text{-L}^6$, L^8 и L^{10} в виде разбавленных растворов в ДМЭ проявляют ФЛ при возбуждении мягким УФ-излучением 365 нм при температуре 77 К. Для всех образцов, за исключением $\text{Na}_2\text{L}^4(\text{DME})_4$ при прерывании возбуждения наблюдается длительная фосфоресценция, которую можно наблюдать невооруженным глазом. С использованием метода времяразрешенной ФЛ спектроскопии удалось разделить короткоживущую (флуоресценция) и долгоживущую (фосфоресценция) компоненты спектров ФЛ (Рис. 61). Времена жизни фосфоресценции, а также максимумы длин волн флуоресценции, фосфоресценции и поглощения динатриевых солей суммированы в таблице 2. Из приведенных данных видно, что наибольшим значением энергии триплетного уровня – 21600 см^{-1} обладает бистиазол L^5 , все остальные лиганды обладают близкими энергиями T_1 , кроме L^8 , значение энергии триплетного уровня которого составило 18900 см^{-1} . Такое отличие, по-видимому, связано с наличием нафтильного фрагмента. Понижение триплетного уровня является следствием расширения системы π -электронов [137].



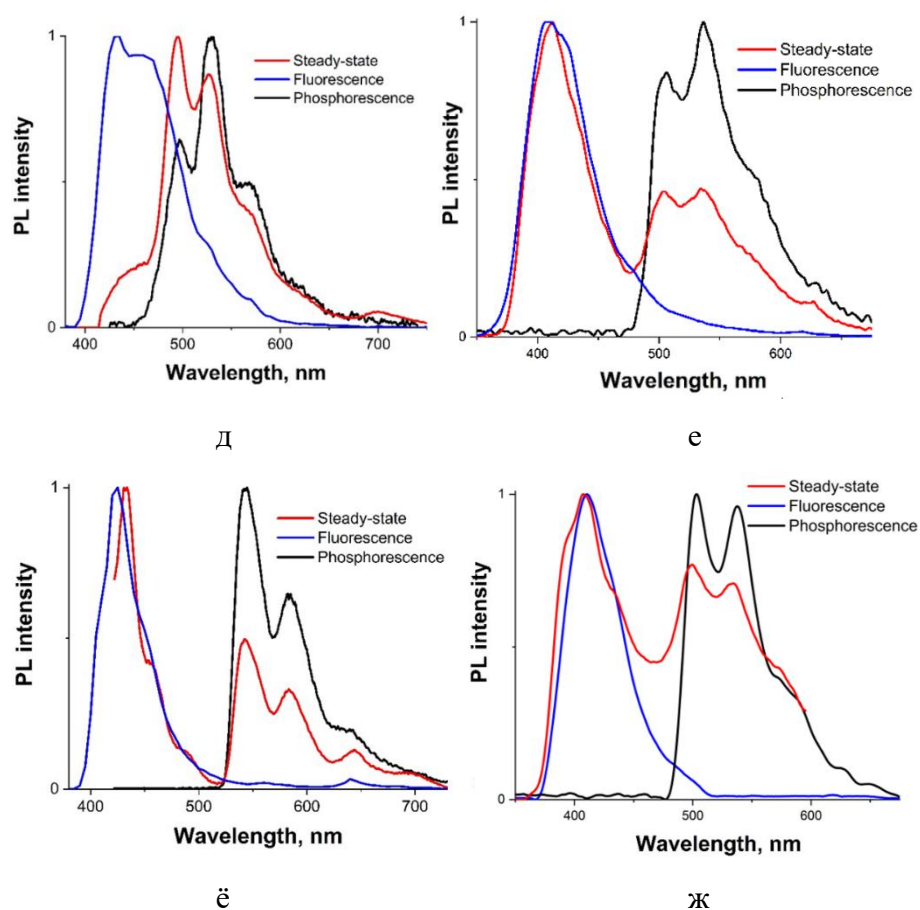


Рис. 61. Спектры ФЛ (красный), флуоресценции (синий), фосфоресценции (красный) динатриевых солей с лигандами L^1 (а), L^2 (б), L^3 (в), L^4 (г), L^5 (д), L^6 (е), L^8 (ё), L^{10} (ж) в виде разбавленных растворов в ДМЭ при 77 К, $\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм.

Таблица 1. Фотофизические характеристики растворов динатриевых солей L^1 - L^6 , L^8 , L^{10} .

| | L^x | | | | | | | |
|--|-------|-------|----------|----------|----------|-------|-------|-------|
| х | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 8 | 10 |
| Времена жизни фосфоресценции, мс | 26 | 21 | 23 | 1,6 | 14 | 550 | 34 | 49 |
| Энергия триплетного уровня, см^{-1} | 21200 | 21400 | 21400 | 21500 | 21600 | 21000 | 18900 | 20800 |
| Максимумы длин волн | 415 | 475 | 425, 475 | 419, 530 | 432, 458 | 411 | 424 | 410 |

| | | | | | | | | |
|---|-----------------|----------|-----|----------|------------------|---------------------|------------------|---------------------|
| флуоресценции, нм | | | | | | | | |
| Максимумы длин волн фосфоресценции, нм | 602, 525,575 | 520 | 531 | 488, 525 | 496, 530, 567 | 507, 537, 581 | 544, 583, 639 | 503, 537, 576 |
| Максимумы длин волн поглощения, нм | 273, 373 | 289, 326 | 311 | 279, 357 | 282, 323 | 290, 364 | 278, 387 | 315, 357 |

В кристаллическом состоянии на люминесцентные свойства МОКП оказывает влияние не только выбор используемых лигандов, но и структурные особенности кристаллической упаковки и тип координированных растворителей. 2D МОКП, образованные в реакции с центросимметричным бистиазолом H_2L^5 – $[Na_2L^5(THF)_4]_n$ и $[Na_2L^5(DME)_2]_n$ демонстрируют различное люминесцентное поведение. Бордовые кристаллы $[Na_2L^5(THF)_4]_n$ люминесцентно неактивны как при 298, так и при 77 К, в то время как бесцветные кристаллы $[Na_2L^5(DME)_2]_n$ демонстрируют яркое светло-зеленое излучение в широком диапазоне длин волн в видимой части спектра от 425 до 650 нм как при 298, так и при 77 К (Рис. 62). Временноразрешенные исследования показали, что $[Na_2L^5(DME)_2]_n$ проявляет только флуоресценцию при обеих температурах.

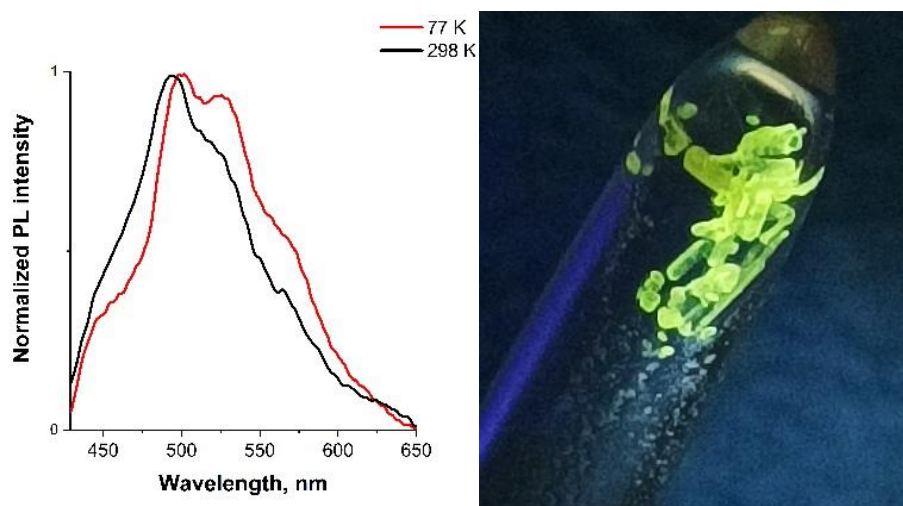


Рис. 62. Спектр ФЛ кристаллов $[Na_2L^5(DME)_2]_n$ при 77 и 298 К и фотография их ФЛ при 298 К, $\lambda_{возб} = 365$ нм.

В случае дилитиевых производных, полученных в реакциях с тем же лигандом, все синтезированные соединения обнаружили ФЛ при комнатной и при пониженной

температурах. Несмотря на подобие составов, спектры эмиссии $\text{Li}_2\text{L}^5(\text{DME})_4$, $[\text{Li}_2\text{L}^5(\text{DMSO})_4 \cdot (\text{THF})_2]_n$ и $[\text{Li}_2\text{L}^5(\text{DMSO})_4 \cdot (\text{DMSO})_2]_n$ существенно отличаются. При температуре 298 К спектры ФЛ представляют собой суперпозицию широких полос в области 400–750 нм. При этом спектр молекулярного комплекса характеризуется интенсивной люминесценцией в области 400–450 нм, тогда как на спектрах ФЛ МОКП наиболее интенсивная эмиссия находится в области 540 и 490 нм соответственно (Рис. 63).

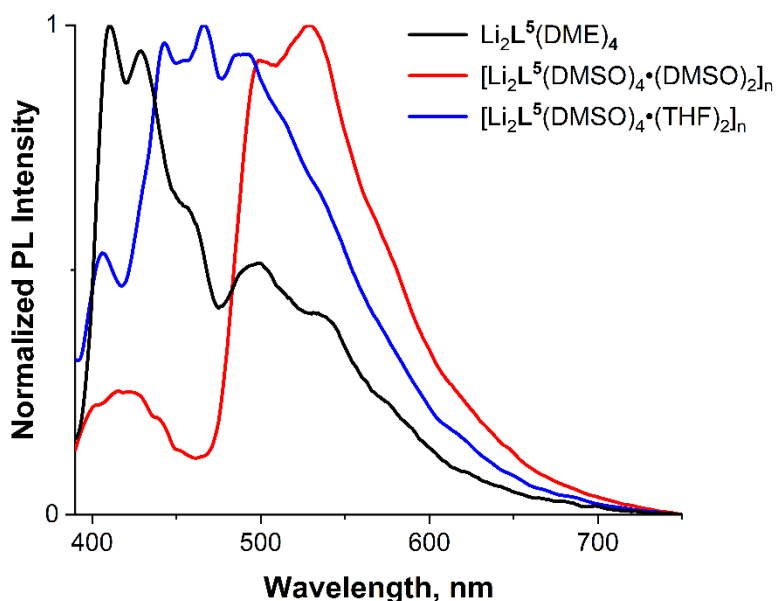


Рис. 63. Спектры ФЛ кристаллов $\text{Li}_2\text{L}^5(\text{DME})_4$, $[\text{Li}_2\text{L}^5(\text{DMSO})_4 \cdot (\text{THF})_2]_n$ и $[\text{Li}_2\text{L}^5(\text{DMSO})_4 \cdot (\text{DMSO})_2]_n$ при 298 К, $\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм.

Кинетические исследования ФЛ при 298 К показали, что эмиссия в области 400–450 нм является короткоживущей с характерными для флуоресценции значениями времен жизни (Таблица 2). Тогда как излучение с длиной волны более 490 нм обладает временами жизни люминесценции микросекундного порядка, что позволяет отнести его к фосфоресценции. Следует отметить, что фосфоресценция при комнатной температуре для комплексов легких металлов и органических соединений является редким явлением [142].

При переходе к температуре жидкого азота интенсивность ФЛ значительно увеличивается. При этом максимум длины волны эмиссии соединений $\text{Li}_2\text{L}^5(\text{DME})_4$ и $[\text{Li}_2\text{L}^5(\text{DMSO})_4 \cdot (\text{DMSO})_2]_n$ смещается в область 550 нм, а максимум эмиссии $[\text{Li}_2\text{L}^5(\text{DMSO})_4 \cdot (\text{THF})_2]_n$ практически не изменяется (Рис. 64).

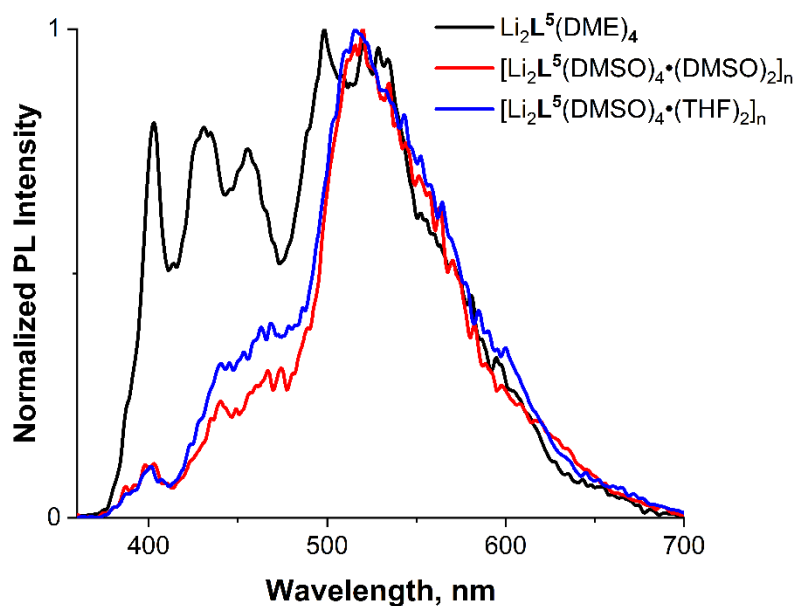


Рис. 64. Спектры ФЛ кристаллов $\text{Li}_2\text{L}^5(\text{DME})_4$, $[\text{Li}_2\text{L}^5(\text{DMSO})_4 \cdot (\text{THF})_2]_n$ и $[\text{Li}_2\text{L}^5(\text{DMSO})_4 \cdot (\text{DMSO})_2]_n$ при 298 К, $\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм.

Кинетические исследования показали значительное увеличение времени жизни флуоресценции при 77 К, которая достигла 5,5 мс для обоих МОКП, а в случае молекулярного комплекса выросла на порядок, достигнув 95 мкс (Таблица 2). Из этих данных можно заключить, что рост интенсивности ФЛ при переходе от комнатной к температуре жидкого азота связан с увеличением эффективности флуоресценции. Интересно отметить, что молекулярный комплекс демонстрирует наибольшую склонность к флуоресценции, тогда как МОКП проявляют как флуоресценцию, так и фосфоресценцию лиганда. Li-МОКП, в котором плоскости одномерных цепочек в кристалле параллельны друг другу и двугранный угол между плоскостью лиганда и фрагментом Li_2O_2 составляет 70.28° , проявляет фосфоресценцию уже при комнатной температуре.

Таблица 2. Кинетические характеристики люминесценции Li-МОКП, образованных в реакции с H_2L^5 при различной температуре.

| Температура, К | Длина волны эмиссии, нм | $\text{Li}_2\text{L}^5(\text{DME})_4$ | $[\text{Li}_2\text{L}^5(\text{DMSO})_4 \cdot (\text{THF})_2]_n$ | $[\text{Li}_2\text{L}^5(\text{DMSO})_4 \cdot (\text{DMSO})_2]_n$ |
|----------------|-------------------------|---------------------------------------|---|--|
| 298 | 410 | 3,5 нс | 3,4 нс | 3,2 нс |
| | 540 | 7,2 мкс | 72,8 мкс | 18,8 мкс |
| 77 | 410 | 3,5 нс | 3,4 нс | 3,5 нс |
| | 540 | 95 мкс | 5,5 мс | 5,6 мс |

2D Na-МОКП, синтезированные в реакциях амида натрия со структурными изомерами – бисоксазолом H_2L^6 и бистиазолом H_2L^{10} , также демонстрировали ФЛ в кристаллического состоянии в обоих температурных режимах. При 298 К спектры ФЛ всех МОКП содержат интенсивную коротковолновую полосу с пиком при 408 нм для МОКП, образованных H_2L^6 и 397 нм для МОКП на основе H_2L^{10} (Рис. 65).

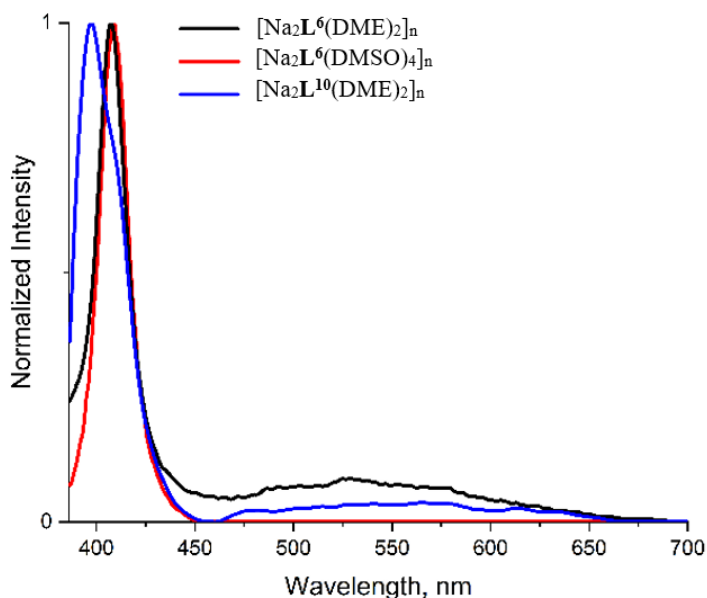


Рис. 65. Спектры ФЛ твердых образцов $[Na_2L^6(DME)_2]_n$, $[Na_2L^6(DMSO)_4]_n$, $[Na_2L^{10}(DMSO)_4]_n$ при комнатной температуре, $\lambda_{возб} = 375$ нм.

Времена жизни коротковолновых полос эмиссии находятся в наносекундном диапазоне, что позволяет отнести излучение около 410 нм к флуоресценции. При этом более длинноволновая эмиссия наблюдается только в случае $[Na_2L^6(DMSO)_4]_n$ и $[Na_2L^{10}(DMSO)_4]_n$. Времена жизни длинноволновой эмиссии для МОКП находятся в микросекундном диапазоне, что позволяет отнести излучение в диапазоне длин волн 470-670 нм к фосфоресценции (Таблица 3).

При понижении температуры до 77 К в спектрах ФЛ появляются небольшие отличия. Так, в спектре ФЛ $[Na_2L^6(DMSO)_4]_n$ появляется длинноволновая полоса в диапазоне 470-670 нм, но коротковолновая полоса флуоресценции не исчезает (Рис. 66). При этом длительность времени жизни фосфоресцентной компоненты увеличивается в 5-6 раз (Таблица 3). Na-МОКП, образованные мостиковыми лигандами H_2L^6 и H_2L^{10} , демонстрируют склонность к проявлению фосфоресценции как при 298, так и при 77 К, в то время как для МОКП $[Na_2L^6(DMSO)_4]_n$, образованного лигандами с хелатным типом координации, фосфоресценция при комнатной температуре не проявляется.

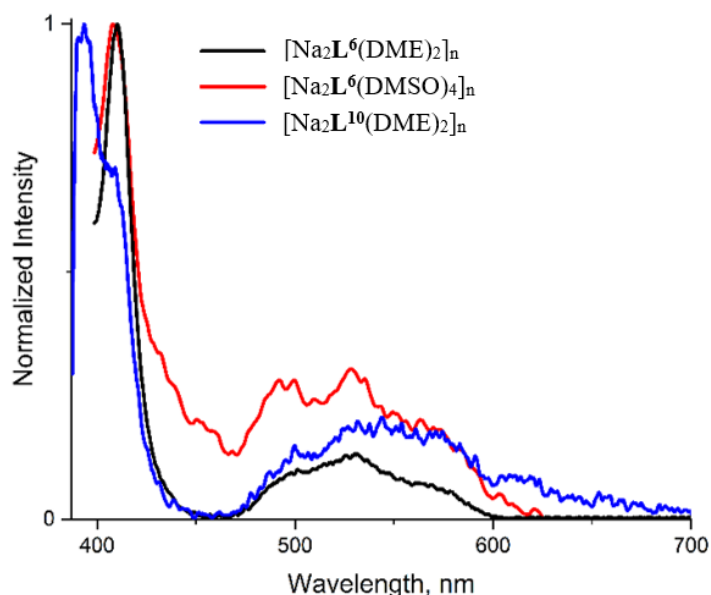


Рис. 66. Спектры ФЛ твердых образцов $[\text{Na}_2\text{L}^6(\text{DME})_2]_n$, $[\text{Na}_2\text{L}^6(\text{DMSO})_4]_n$, $[\text{Na}_2\text{L}^{10}(\text{DMSO})_4]_n$ при 77 К, $\lambda_{\text{возб}} = 375$ нм.

Таблица 3. Продолжительность флуоресценции и фосфоресценции кристаллов $[\text{Na}_2\text{L}^6(\text{DME})_2]_n$, $[\text{Na}_2\text{L}^6(\text{DMSO})_4]_n$, $[\text{Na}_2\text{L}^{10}(\text{DMSO})_4]_n$ при температуре 298 и 77 К.

| | $[\text{Na}_2\text{L}^6(\text{DME})_2]_n$ | | $[\text{Na}_2\text{L}^6(\text{DMSO})_4]_n$ | | $[\text{Na}_2\text{L}^{10}(\text{DMSO})_4]_n$ | |
|-----------------------------------|---|--------------|--|-------|---|-------|
| | 77 К | 298 К | 77 К | 298 К | 77 К | 298 К |
| Время жизни флуоресценции, нс | 2.8 | 2.8 | 2.9 | 2.7 | 3.1 | 2.6 |
| Времена жизни фосфоресценции, мкс | 3 (57%) | 0.5 (88%) | 3.6 (53%) | - | 2.7 (65%) | 0.6 |
| | 12.9 (43%) | 3.2 (12%) | 13.5 (47%) | | 13.6 (35%) | |

2.2 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 линкеры 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 – наличие 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 кристаллические

соединения в реакциях с лигандами H_2L^7 , H_2L^{10} , H_2L^{11} и H_2L^{12} не удалось, вероятно, ввиду их низкой растворимости.

В качестве исходных соединений для получения Ln-МОКП были использованы бис(триметилсилил)амидные комплексы лантаноидов $Ln[N(SiMe_3)_2]_3$. Выбор именно такого типа исходных соединений обусловлен тем, что второй продукт реакции – гексаметилдисалазн может быть легко удален методом нагревания в вакууме в реакциях со слабыми OH-, NH- и SH-кислотами, к которым можно отнести все соединения H_2L^1 - H_2L^{12} . Реакция протекает в соответствии со схемой 6 с использованием в качестве растворителя ДМСО или смеси ДМСО:диоксан в соотношении 1:9.

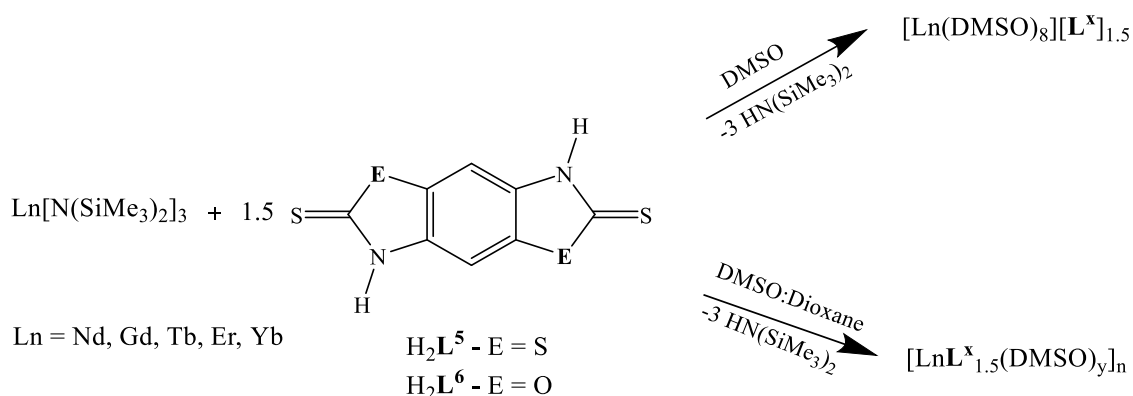


Схема 6. Общая схема синтеза лантаноидсодержащих соединений на основе H_2L^5 и H_2L^6 .

В реакциях амидов лантаноидов с H_2L^5 и H_2L^6 , протекающих в ДМСО, образуется только один тип продуктов – ионные молекулярные комплексы состава $[Ln(DMSO)_8][L^x]_{1.5}$. По данным РСА в этих соединениях катионная часть представляет собой ион лантаноида(III), сольватированный восемью молекулами ДМСО, а в качестве аниона выступает полтора эквивалента дианионного лиганда. Основные параметры ионных солей лантаноидов, независимо от природы лантаноида и гетероциклического лиганда - H_2L^5 и H_2L^6 находятся в хорошем соответствии друг с другом - их структуры очень близки по строению. Молекулярная структура неодимового комплекса, полученного в реакции с H_2L^5 изображена на Рис. 67.

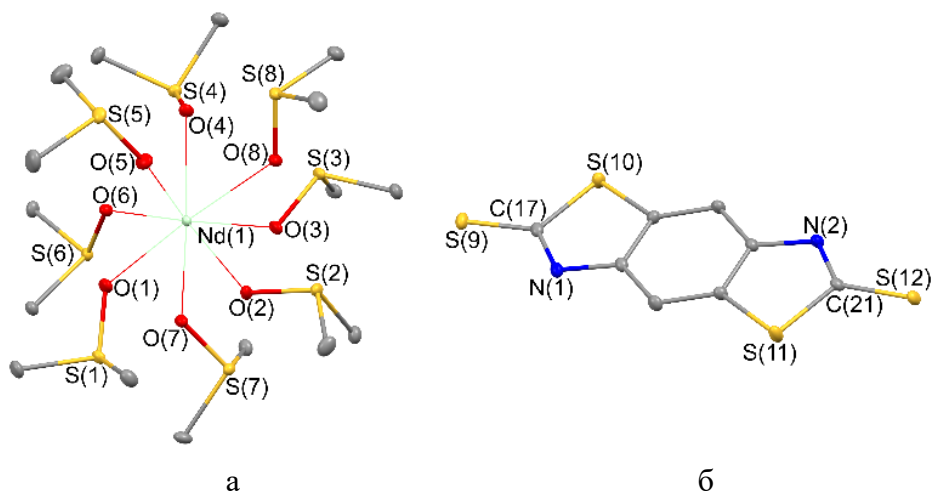


Рис. 67. Катионная (а) и анионная (б) части ионного комплекса $[\text{Nd}(\text{DMSO})_8][\text{L}^5]_{1.5}$.

Координационное окружение катионов в соединении $[\text{Nd}(\text{DMSO})_8][\text{L}^5]_{1.5}$ представляет собой искаженную квадратную антипризму (Рис. 68). Дианионы лиганда во всех комплексах имеют плоскую структуру. Взаимное расположение ионов в кристалле исключает сильное межмолекулярное взаимодействие. Расстояния Ln-O варьируются в широком диапазоне. Однако наблюдается уменьшение среднего расстояния Ln-O в ряду комплексов от неодима к иттербию, связанное с уменьшением ионного радиуса лантаноида.

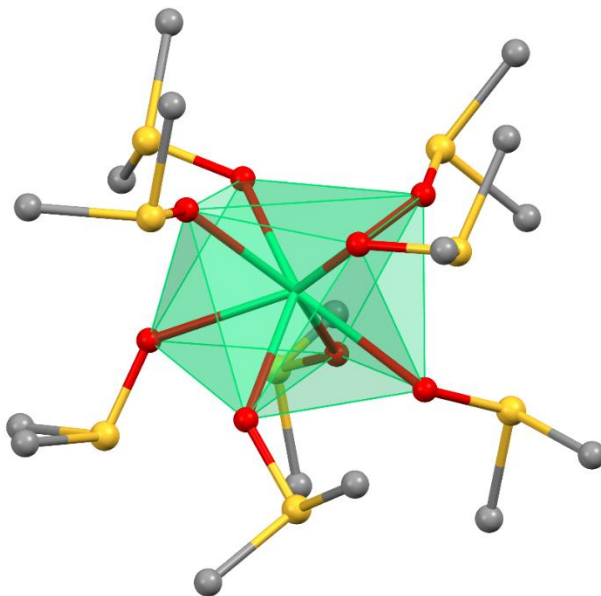


Рис. 68. Координационное окружение неодима в $[\text{Nd}(\text{DMSO})_8][\text{L}^5]_{1.5}$.

В той же реакции (Схема 6) при использовании в качестве растворителя смеси ДМСО:диоксан в соотношении 1:9 для H_2L^5 и H_2L^6 наблюдалось образование других продуктов – металл-органических координационных полимеров. 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 $\{[NdL^{5}_{1.5}(DMSO)_3] \cdot 0.5diox\}_n$ установлено методом РСА. Элементарное звено содержит два атома неодима, каждый из которых координирован тремя дианионными бистиазолятными лигандами и тремя молекулами ДМСО (Рис. 69).

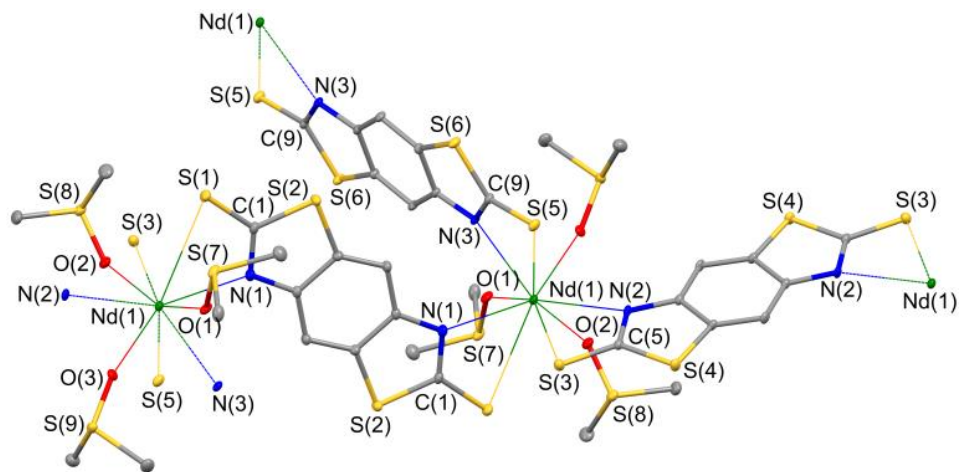
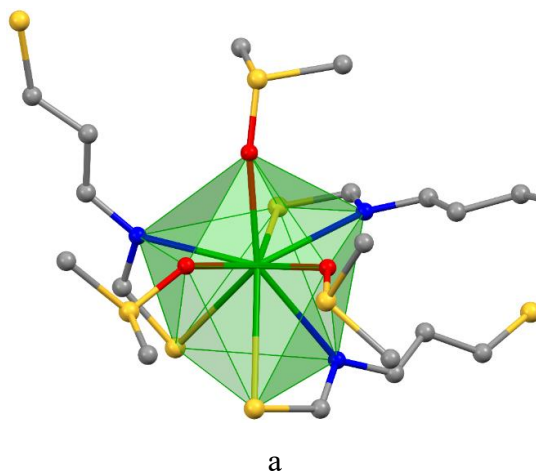


Рис. 69. Элементарное звено 2D МОКП $[Nd(DMSO)_3L^{5}_{1.5} \cdot 0.5diox]_n$.

Девятикоординационный атом неодима имеет геометрию искаженной двухшапочной пентагональной бипирамиды (Рис. 70а). Все три лиганда практически плоские. Отклонение неводородных атомов от плоскости не превышает 0,038 Å. Двугранные углы между плоскостями лигандов составляют 63,04, 74,27 и 87,97°. Каждый лиганд бистиазола связан с двумя атомами неодима. В кристалле образуются цепочки -Nd- L^5 -Nd- L^5 -, которые сшиты друг с другом за счет третьего лиганда таким образом, что формируется 2D структура. Один из трех четырехчленных металлоциклов NdNCS практически идеально плоский, в то время как два других металлоцикла слегка искажены. На каждые два катиона неодима в 2D слое приходится одна сольватная молекула 1,4-диоксана в кристалле. Молекулы растворителя расположены между двумя слоями (Рис. 70б), а также между лигандами в пределах одного слоя (Рис. 70в).



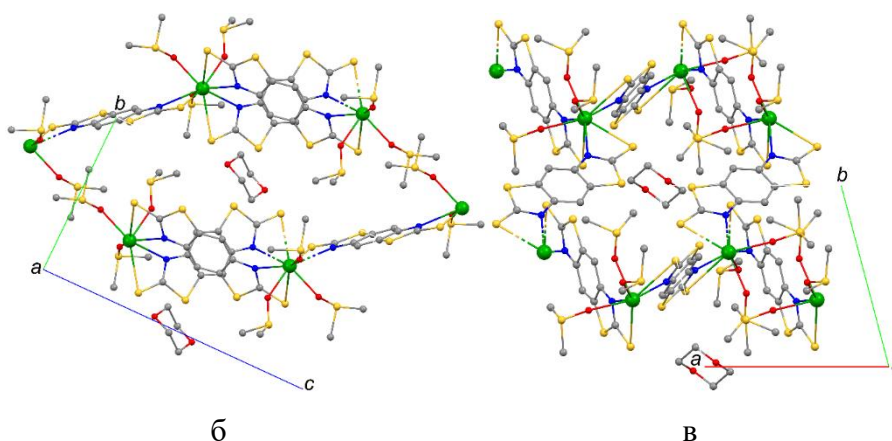


Рис. 70. Координационное окружение неодима в $[\text{Nd}(\text{DMSO})_3\text{L}^5 \cdot 0.5\text{diox}]_n$ (a); фрагменты кристаллической упаковки вдоль кристаллографической оси a (б) и c (в).

В смешевом растворителе ДМСО:диоксан реакции с бисоксазольным линкером H_2L^6 , в отличие от его тиазольного аналога H_2L^5 , в зависимости от выбора лантаноида приводят к образованию трех типов продуктов различного строения и состава. Так, в случае иттербия было выделено ионное соединение состава $\{[\text{Yb}_2\text{L}^6_2(\text{DMSO})_{10}][\text{L}^6] \cdot 2\text{diox}\}_n$, катионная часть которого представляет собой 1D МОКП, элементарное звено которого содержит два катиона иттербия (Рис. 71). В качестве противоионов для одномерной цепи $\{[\text{Yb}_2\text{L}^6_2(\text{DMSO})_{10}]^{2+}\}_n$ выступают бензоксальные лиганды L^6 , связанные с катионной частью слабыми водородными связями.

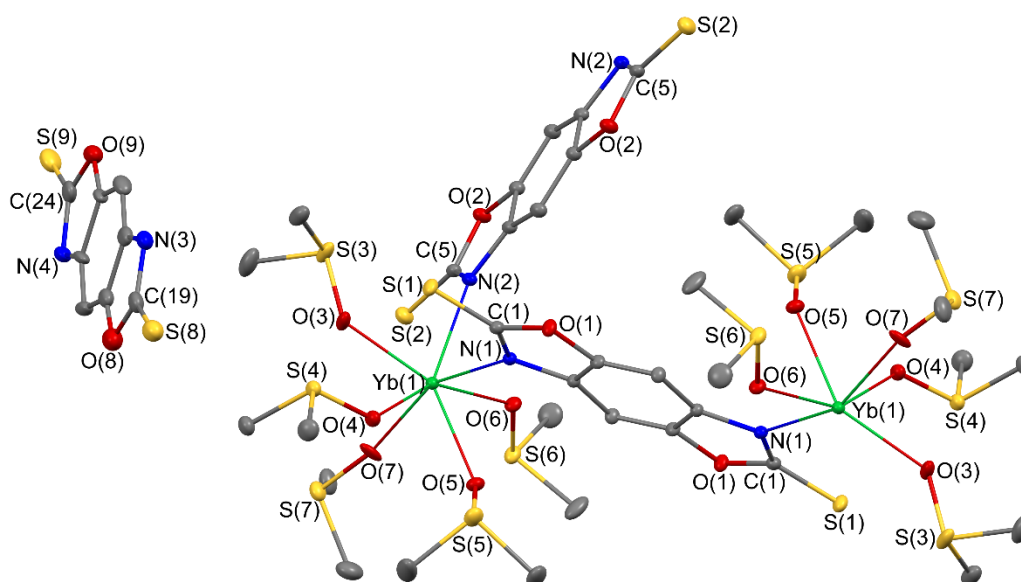


Рис. 71. Молекулярное строение $\{[\text{Yb}_2\text{L}^6_2(\text{DMSO})_{10}][\text{L}^6] \cdot 2\text{diox}\}_n$.

Данный 1D МОКП имеет зигзагообразное строение (Рис. 72a). Атомы иттербия связаны между собой за счёт мостиковых бисоксазольных лигандов. При этом лиганды связаны с атомами металла монодентатно за счёт атомов азота. Лиганды имеют плоское

строение и внутри цепочки располагаются практически перпендикулярно друг относительно друга. Соответствующий двугранный угол составляет 85.9° . Максимальное отклонение атомов от усреднённых плоскостей не превышает 0.05 \AA . Каждый атом иттербия внутри одномерной цепи помимо двух атомов азота бисоксазолятных лигандов также связан с атомами кислорода пяти нейтральных молекул ДМСО. Таким образом, координационное число Yb равно семи, а координационное окружение представляет собой одношапочный октаэдр (Рис. 72б).

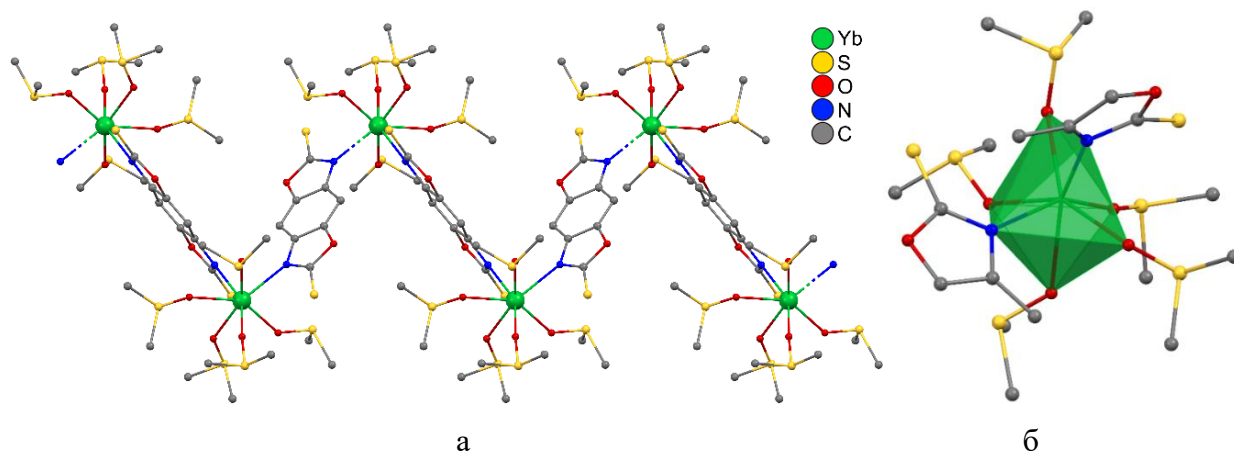


Рис. 72. Фрагмент $\{[\text{Yb}_2\text{L}^6_2(\text{DMSO})_{10}]^{2+}\}_n$ (а) и координационное окружение атома иттербия (б) в кристалле $\{[\text{Yb}_2\text{L}^6_2(\text{DMSO})_{10}][\text{L}^6] \cdot 2\text{diox}\}_n$.

Кристалл имеет слоистую структуру. Одномерные цепочки вместе с молекулами растворителей (ДМСО и 1,4-диоксан) формируют катионные слои, разделённые отрицательно заряженными слоями некоординированных лигандов L^6 (Рис. 73).

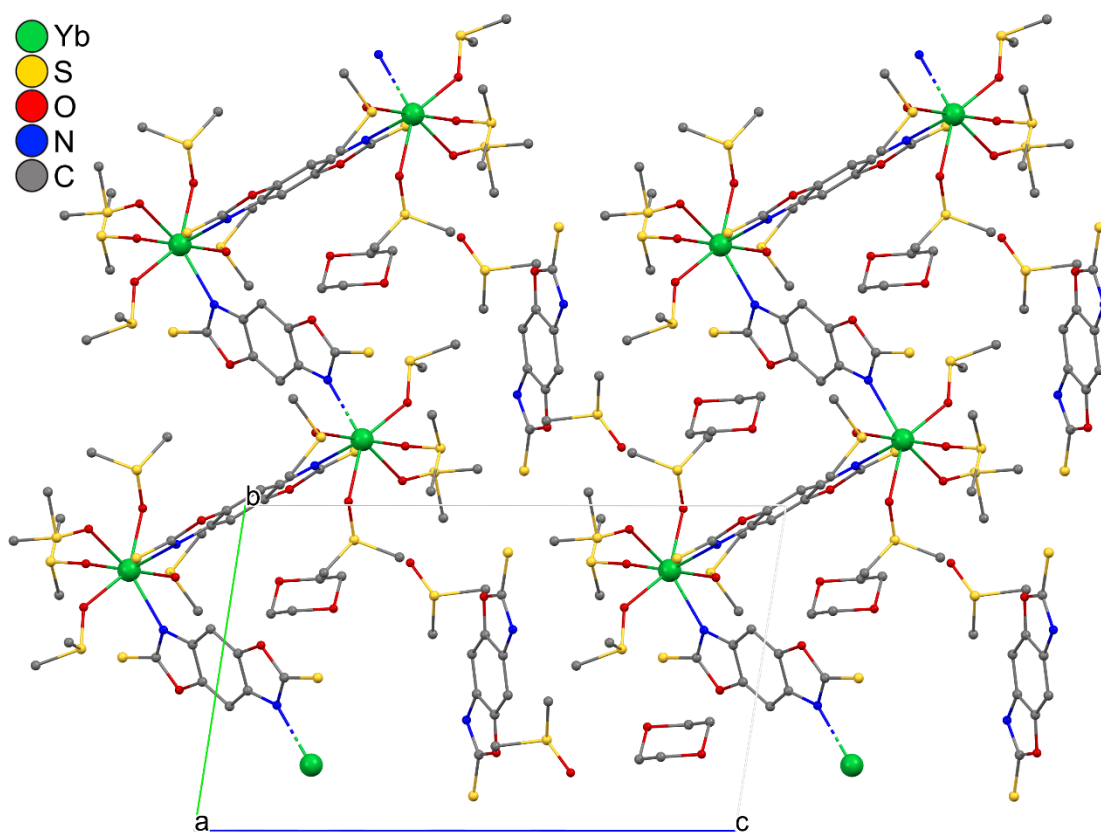


Рис. 73. Фрагмент кристаллической упаковки $\{[\text{Yb}_2\text{L}^6_2(\text{DMSO})_{10}][\text{L}^6]\cdot 2\text{diox}\}_n$ вдоль кристаллографической оси a .

В аналогичной реакции с амидом неодима, по данным PCA, образуется 1D МОКП иного состава $[\text{Nd}(\text{DMSO})_3\text{L}^6_{1.5}\cdot 0.5\text{diox}]_n$ (Рис. 74).

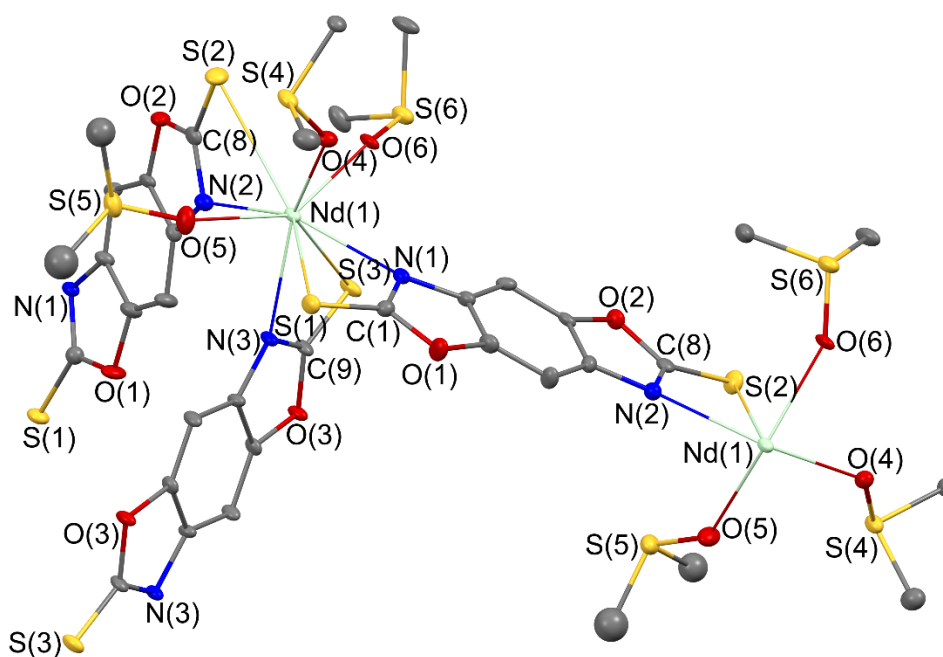


Рис. 74. Молекулярное строение мономерного звена $[\text{Nd}(\text{DMSO})_3\text{L}^6_{1.5}\cdot 0.5\text{diox}]_n$. Приведены тепловые эллипсоиды 30%-ной вероятности.

В отличие от родственного соединения иттербия, каждый атом металла в соединении неодима бидентатно связан с тремя бисоксазолятными лигандами за счёт их атомов серы и азота. Расстояния Nd-S составляют 3.1557(16) – 3.2194(16) Å. Каждый атом неодима дополнительно координирует три нейтральные молекулы ДМСО. Расстояния Nd-O (2.36(5) – 2.408(4) Å) несколько больше, чем Yb-O, в строгом соответствии с изменением ионного радиуса в ряду лантаноидов. В результате координационное число Nd равно девяти, а координационное окружение соответствует трехшапочной тригональной призме. Несмотря на то, что лиганды L^6 в случае МОКП Nd координированы бидентатно, а в случае иттербия – монодентатно, их основные геометрические характеристики находятся в хорошем согласии между собой.

Как было сказано ранее, каждый атом неодима связан с тремя лигандами L^6 . За счёт двух из них формируется зигзагообразная цепочка $[-Nd-L^6-]_n$, подобная наблюдаемой в иттербиевом аналоге. За счёт третьего мостикового лиганда две соседние зигзагообразные цепочки сшиваются строго попарно в одномерную цепь (Рис. 75), в отличие от $[Nd(DMSO)_3L^{5.5} \cdot 0.5diox]_n$, где сшивка приводит к образованию двумерного слоя. Двугранный угол между плоскостями лигандов, формирующих зигзагообразные цепочки составляет 81.2°. Плоскость третьего лиганда, сшивающего соседние цепи в единую цепь, составляет с ними двугранные углы 66.8 и 67.8°.

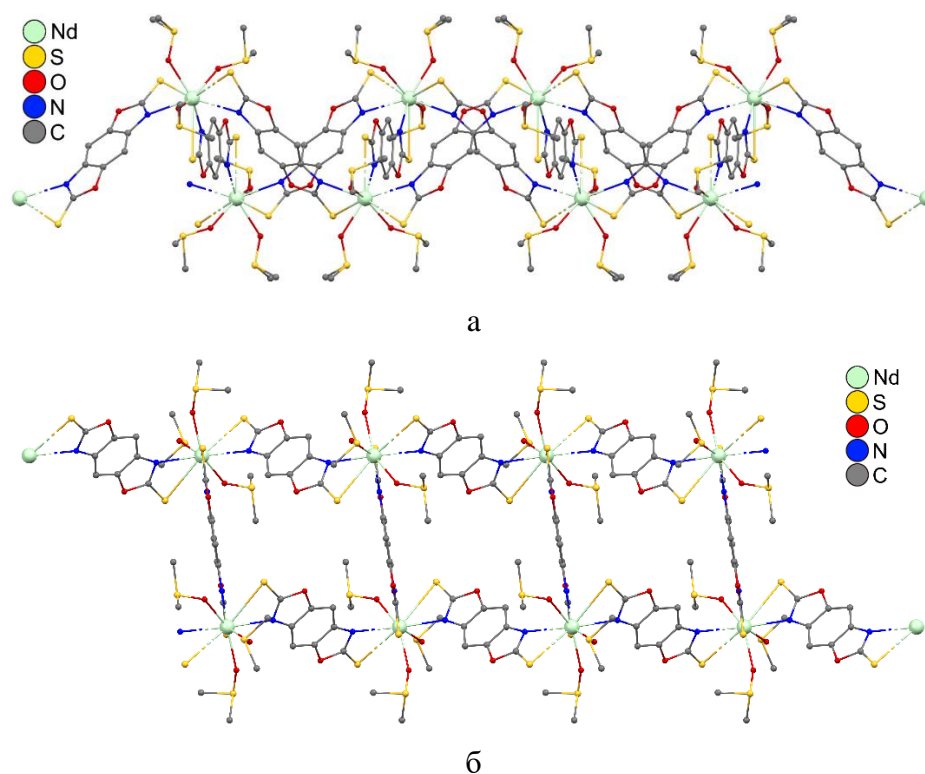


Рис. 75. Фрагмент одномерного координационного полимера $[Nd(DMSO)_3L^6_{1.5} \cdot 0.5diox]_n$ в различных проекциях.

Как видно на Рис. 75б внутри одномерной цепи формируются полости. Анализ, реализованной в программе PLATON опции SQUEEZE, показал, что объём полости составляет $\sim 117 \text{ \AA}^3$. Каждая из них заполнена молекулами растворителей (ДМСО и 1,4-диоксан), которые сильно разупорядочены и, несмотря на наличие донорных групп, не формируют акцентированных межмолекулярных взаимодействий. В кристалле соседние цепочки располагаются таким образом, что полости формируют одномерные бесконечные каналы, заполненные молекулами растворителей.

В случае гадолиния и тербия, полученные в той же реакции соединения представляет собой центросимметричные биядерные комплексы состава $[\text{Ln}_2\text{L}^6_3(\text{DMSO})_{10}]$, $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}$, в которых два атома лантаноида соединены между собой мостиковым дианионным лигандом L^6 . Каждый атом лантаноида дополнительно координирован терминальным лигандом L^6 и пятью молекулами ДМСО. Молекулярная структура комплекса гадолиния приведена на Рис. 76. В результате координационное число для каждого атома гадолиния равно семи, а координационное окружение представляет собой одношапочный октаэдр (Рис. 77).

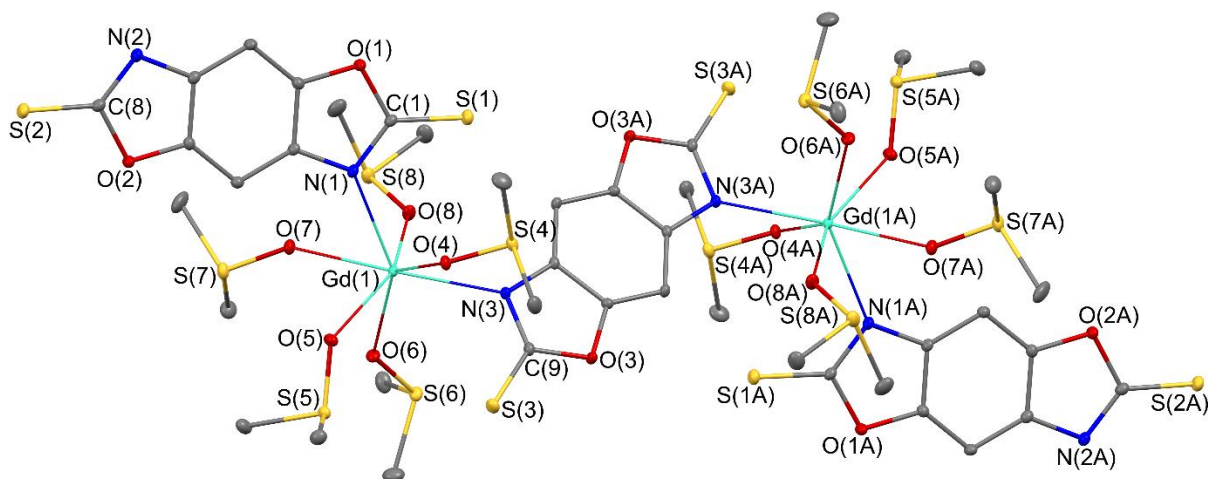


Рис. 76. Молекулярное строение комплекса $[\text{Gd}_2\text{L}^6_3(\text{DMSO})_{10}]$.

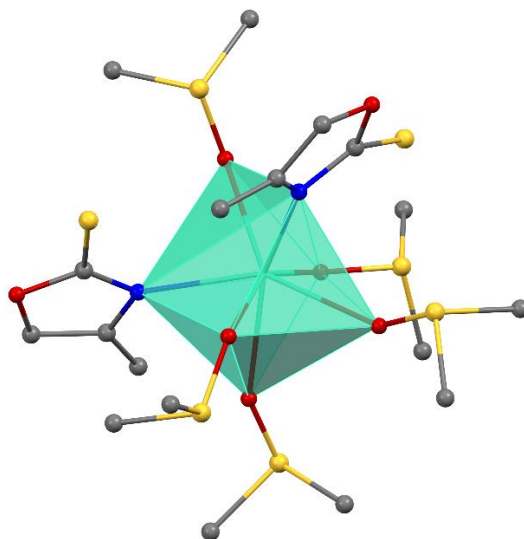


Рис. 77. Координационное окружение атома гадолиния в $[\text{Gd}_2\text{L}^6_3(\text{DMSO})_{10}]$.

Несмотря на то, что все три лиганда L^6 практически плоские, максимальное отклонение неводородных атомов от усреднённой плоскости мостикового лиганда составляет всего 0.004 \AA , тогда как терминальный лиганд искажён значительно существеннее. Атом серы S(2) в нём отклоняется от усреднённой плоскости на 0.06 \AA . Вероятно, это связано с межмолекулярными взаимодействиями в кристалле. Двугранный угол между плоскостями терминального и мостикового лигандов составляет 34.4° . В кристалле молекулы располагаются таким образом, что между терминальными лигандами соседних молекул формируются короткие водородные контакты N...H между азотом гетероцикла и протоном в бензольном кольце (Рис. 78). Расстояния между атомами азота и водорода составляют 2.46 \AA . Это значение несколько превышает границу между укороченными и сокращенными контактами (2.34 \AA), однако, вместе с тем, оно значительно короче средней длины нормального ван-дер-ваальсового контакта (2.64 \AA) [139].

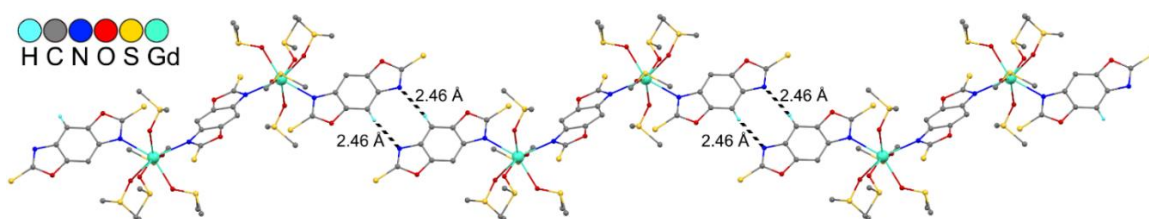


Рис. 78. Фрагмент кристаллической упаковки $[\text{Gd}_2\text{L}^6_3(\text{DMSO})_{10}]$. Атомы водорода за исключением атомов, принимающих участие в реализации межмолекулярных N...H водородных связей не приведены.

При возбуждении УФ-светодиодом 365 нм молекулярные ионные комплексы лантаноидов, полученные в реакции с H_2L^5 - $[\text{Ln}(\text{DMSO})_8][\text{L}^5]_{1.5}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Er}, \text{Yb}$) демонстрируют только лигандную широкополосную ФЛ (Рис. 79). При переходе к

температуре 77 К спектр ФЛ практически не меняется даже в случае гадолиния и также представляет собой суперпозицию широких полос в области 400-650 нм (Рис. 79). Отсутствие металл-центрированной эмиссии Ln^{3+} , по-видимому, связано с отсутствием прямого контакта между лигандом и ионом лантаноида в этих соединениях. Эта особенность делает интеркомбинационную конверсию внутри лиганда и перенос энергии с лиганда на лантаноид неэффективными.

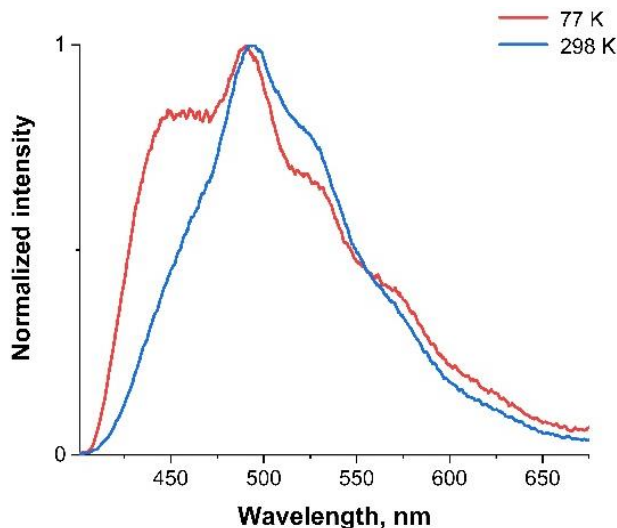


Рис. 79. Спектр ФЛ $[\text{Gd}(\text{DMSO})_8][\text{L}^5]_{1.5}$, $\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм.

Примечательно, что при переходе от ионных солей состава $[\text{Ln}(\text{DMSO})_8][\text{L}^5]_{1.5}$ к Ln-МОКП состава $[\text{Ln}(\text{DMSO})_3\text{L}^5_{1.5}\cdot 0.5\text{diox}]_n$ в спектрах ФЛ наблюдаются значительные изменения. Так, например, в спектре ФЛ Gd-МОКП при переходе от комнатной температуры к температуре 77 К наблюдается значительный сдвиг спектра ФЛ в длинноволновую область (Рис. 80а). По данным времяза разрешенной ФЛ спектроскопии Длительность времени жизни длинноволновой ФЛ находится в микросекундном диапазоне, что относит ее к фосфоресценции (Рис. 80б). Энергия триплетного уровня H_2L^5 , определенная из низкотемпературного спектра фосфоресценции $\{[\text{GdL}^5_{1.5}(\text{DMSO})_3]\cdot 0.5\text{diox}\}_n$ совпадает со значением, найденным из спектра фосфоресценции динатриевого производного с тем же лигандом в растворе ДМЭ. Эта особенность, по-видимому, обусловлена увеличением эффективности интеркомбинационной конверсии, достигаемой за счет координации лиганда на ион Gd.

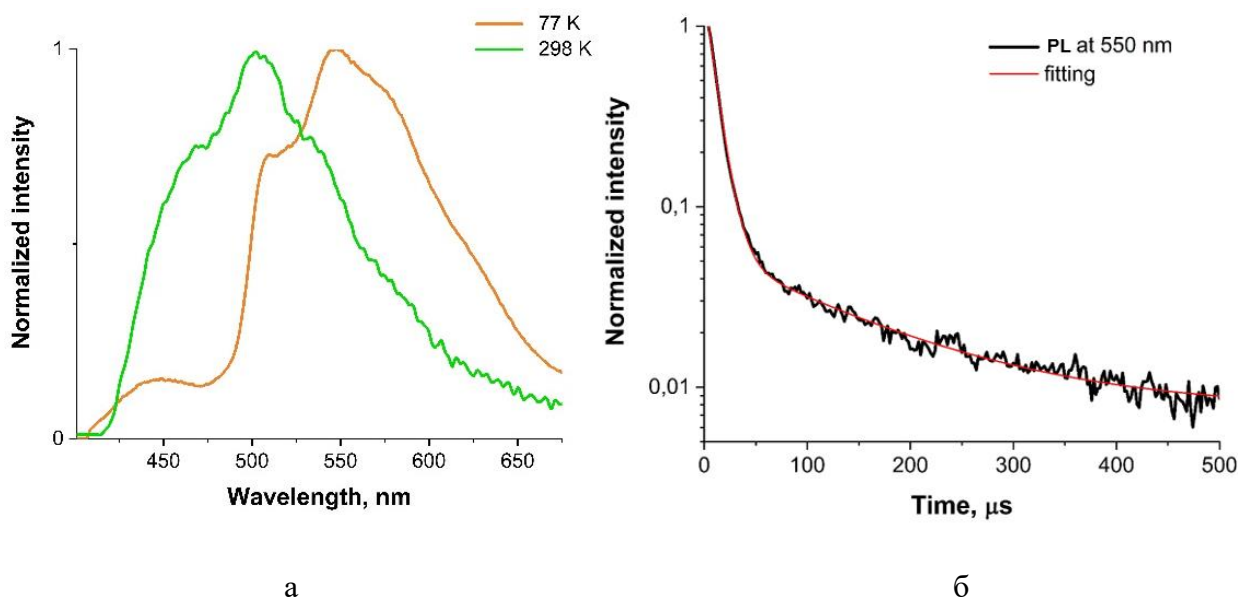


Рис. 80. Спектр ФЛ $[\text{Gd}(\text{DMSO})_3\text{L}^{5}_{1.5}\cdot 0.5\text{diox}]_n$, $\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм. (а); кинетическая кривая затухания времени жизни возбужденного состояния ФЛ при 550 нм (б).

В отличие от ионных молекулярных комплексов, МОКП $\{[\text{LnL}^{5}_{1.5}(\text{DMSO})_3]\cdot 0.5\text{diox}\}_n$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Er}, \text{Yb}$) проявляют характеристичную металл-центрированную эмиссию в ближнем ИК-диапазоне, состоящую из характерных узких полос соответствующих $f-f$ переходов в ионах Ln^{3+} (Рис. 81а). Такое поведение обусловлено наличием координации на металл и возможностью бистиазолятного лиганда H_2L^5 выступать в роли «антенны». Необходимо отметить, что ИК-излучение Yb имеет высокую интенсивность и может эффективно возбуждаться видимым светом с длинами волн вплоть до 550 нм (Рис. 81б). Это может быть обусловлено наличием низкоэнергетических состояний LMCT, которые типичны для соединений со связями Yb-S [140, 141]. Важно отметить, что резонансный путь передачи энергии в случае Yb^{3+} невозможен ввиду несоответствия триплетного уровня лиганда резонансному уровню иона лантаноида и для сенсibilизации металл-центрированной эмиссии реализуется альтернативный нерезонансный механизм, исключающий участие триплетного уровня лиганда, а главную роль играет окислительно-восстановительный потенциал $\text{Yb}^{3+}/\text{Yb}^{2+}$ [140]. В отличие от МОКП Nd и Yb производное Er демонстрируют БИК ФЛ существенно меньшей интенсивности, что, по-видимому, вызвано многочисленными связями-тушителями C-H, содержащихся в координированных молекулах ДМСО [142, 143.]. Время жизни возбужденного состояния $^4\text{I}_{13/2}$ эрбия составляет 4,37 мкс (Рис. 81в). В случае Nd кинетическая кривая затухания возбужденного состояния основного эмиссионного уровня $^4\text{F}_{3/2}$ хорошо описывается моноэкспоненциальной функцией со временем жизни 2 мкс.

Металл-центрированная эмиссия Yb имеет биэкспоненциальный характер затухания с временами жизни 2 (33%) и 12.5 мкс (67%).

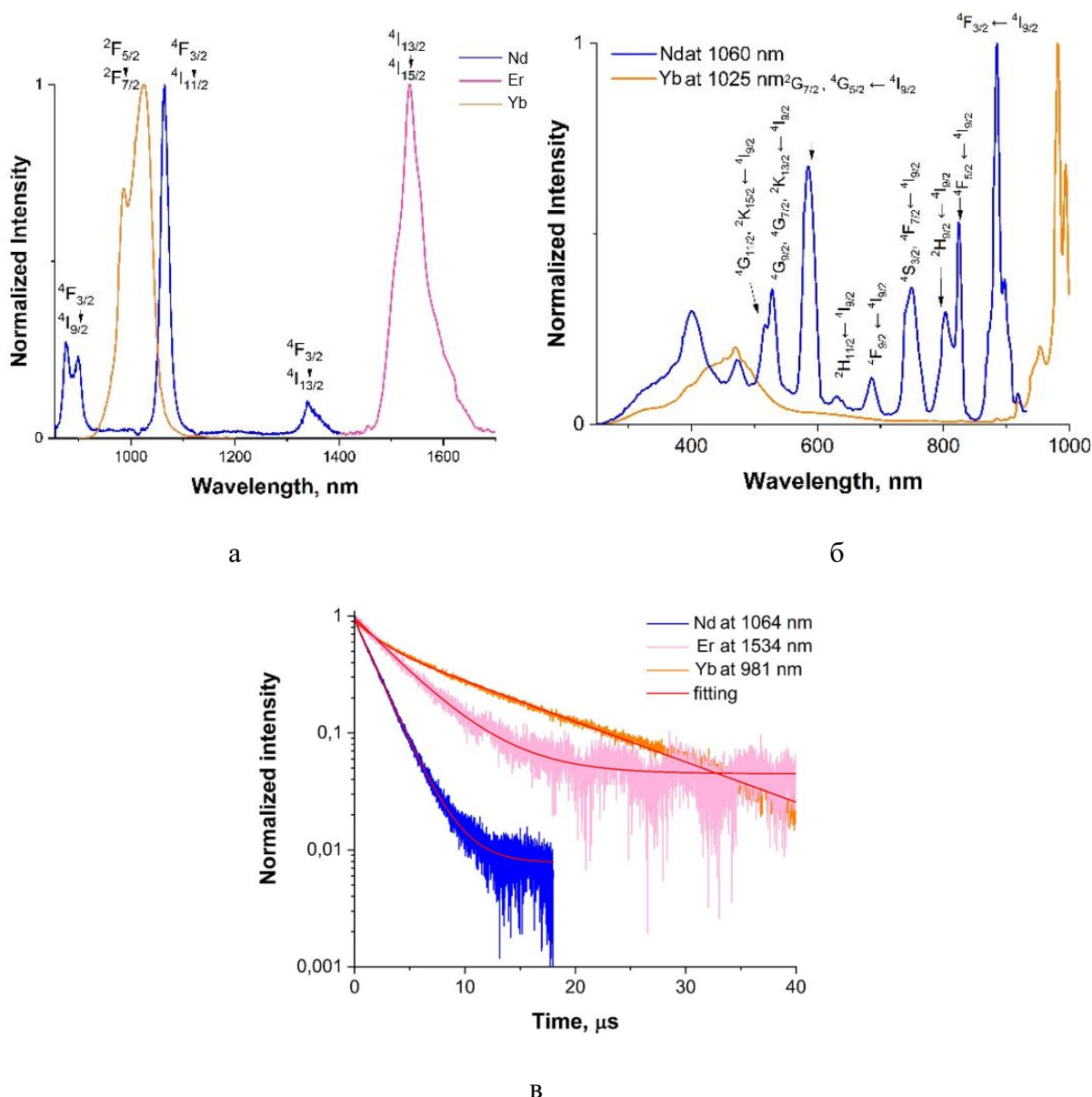


Рис. 81. Спектр ФЛ $[\text{Ln}(\text{DMSO})_3\text{L}^5 \cdot 0.5\text{diox}]_n$, $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Er}, \text{Yb}$, $\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм (а); кинетические кривые затухания возбужденного состояния ФЛ (б).

Для лиганда H_2L^6 также наблюдаются отличия в люминесцентном поведении ионных солей состава $[\text{Ln}(\text{DMSO})_8][\text{L}^6]_{1.5}$ от Ln-МОКП состава $\{[\text{Yb}_2\text{L}^6_2(\text{DMSO})_{10}][\text{L}^6] \cdot 2\text{diox}\}_n$, $[\text{Nd}(\text{DMSO})_3\text{L}^6_{1.5} \cdot \text{diox}]_n$ и биядерного комплекса $[\text{Tb}_2\text{L}^6_3(\text{DMSO})_{10}]$. Также как и в случае ионных комплексов, полученных в реакции с H_2L^5 , металл-центрированная эмиссия в $[\text{Ln}(\text{DMSO})_8][\text{L}^6]_{1.5}$, $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Er}, \text{Yb}$, не наблюдается ввиду отсутствия координации лиганда на металл, и, как следствие, большого расстояния металл-лиганд, препятствующего эффективному переносу энергии возбуждения. В свою

очередь, Ln-МОКП и биядерные комплексы обладают металл-центрированной эмиссией Ln^{3+} .

В спектрах ФЛ $[\text{Ln}(\text{DMSO})_8][\text{L}^6]_{1.5}$ присутствуют только полосы, соответствующие лиганд-центрированной эмиссии. Так, в спектре $[\text{Gd}(\text{DMSO})_8][\text{L}^6]_{1.5}$ при комнатной температуре наблюдается суперпозиция широких полос в диапазоне 450-720 нм с максимумами при 534, 570 и 620 нм (Рис. 82). Как и для производных бистиазола H_2L^5 при переходе к температуре 77 К спектр ФЛ практически не меняется, можно отметить лишь небольшое перераспределение интенсивности полос.

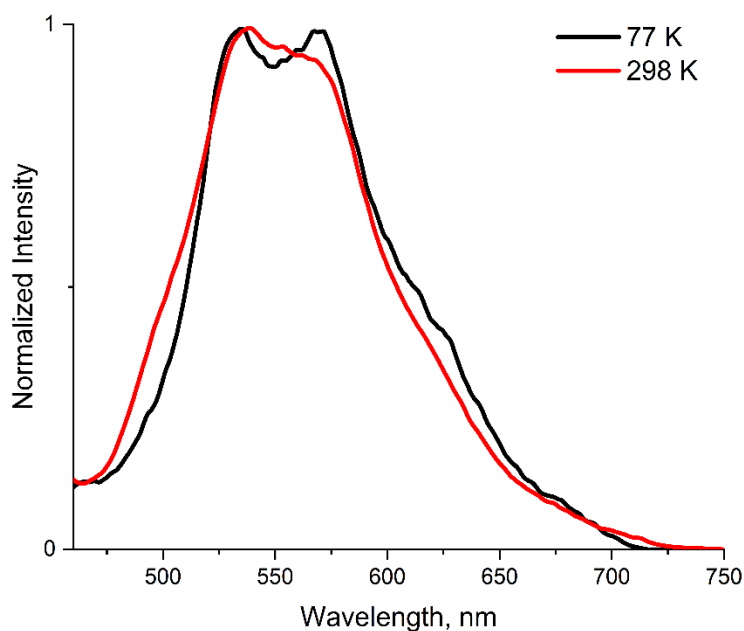


Рис. 82. Спектр ФЛ $[\text{Gd}(\text{DMSO})_8][\text{L}^6]_{1.5}$ при $T = 77$ и 298 К, $\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм.

В спектре ФЛ биядерного комплекса $[\text{Tb}_2\text{L}^6_3(\text{DMSO})_{10}]$ при $T = 77$ К наблюдается характерный для Tb^{3+} набор полос (Рис. 83а). 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 С-Н в ДМСО 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^{3+} и Yb^{3+} , соответственно. При сенсбилизации ФЛ Yb^{3+} , по-видимому, также осуществляется альтернативный нерезонансный механизм переноса энергии.

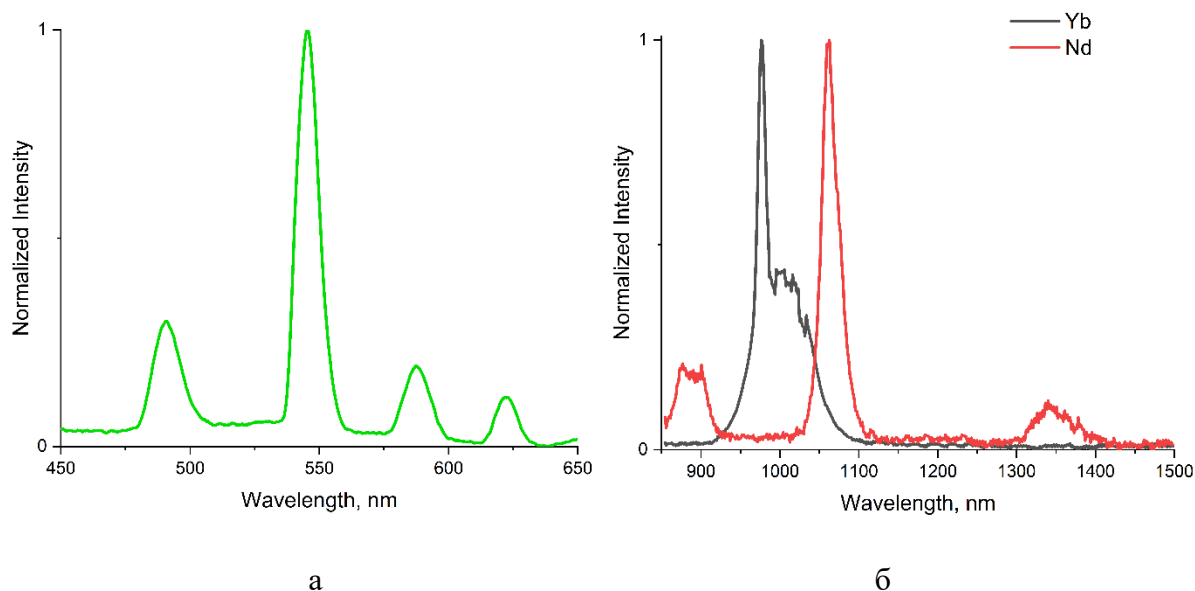


Рис. 83. Спектры ФЛ $[\text{Tb}_2\text{L}^6_3(\text{DMSO})_{10}]$, $T = 77 \text{ K}$; $\{[\text{Yb}_2\text{L}^6_2(\text{DMSO})_{10}][\text{L}^6] \cdot 2\text{diox}\}_n$ и $[\text{Nd}(\text{DMSO})_3\text{L}^6_{1.5} \cdot \text{diox}]_n$, $T = 298 \text{ K}$, $\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$.

2.3 Синтез, строение и люминесценция МОКП двухвалентных лантаноидов с тетрацианидоборатным линкером

Как было отмечено в литературном обзоре, количество лантаноидсодержащих МОКП с двухвалентными ионами невелико, при этом всего одно из них проявляет металл-центрированную ФЛ. Учитывая особый характер эмиссии двухвалентных лантаноидов (разрешенная $f-d$ люминесценция) исследования в данной области являются актуальными, так как позволяют получать Ln-МОКП с разрешенным типом эмиссии, не требующей сенсibilизации. В данном исследовании двухвалентные европий и иттербий были использованы для синтеза МОКП, где в качестве лиганда выступает тетрацианидоборатный анион, который можно рассматривать как тетратопный линкер.

Целевые соединения – $\{\text{Eu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot \text{THF}\}_n$ и $\{\text{Yb}[\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot \text{THF}\}_n$ были получены одностадийной реакцией метатезиса диiodидов лантаноидов и тетрацианидобората аммония в среде ТГФ в соответствии со схемой 7.

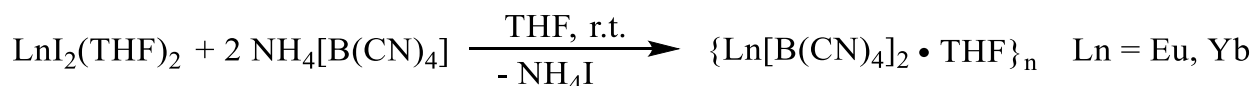


Схема 7. Синтез $\{\text{Ln}[\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot \text{THF}\}_n$, $\text{Ln} = \text{Eu(II), Yb(II)}$.

В случае европия в реакции наблюдается образование оранжевых кубических кристаллов, которые имеют состав $\{\text{Eu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot \text{THF}\}_n$ и относятся к кубической сингонии. Элементарная ячейка соединения $\{\text{Eu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot \text{THF}\}_n$ состоит из фрагмента EuNCB (Рис. 84).

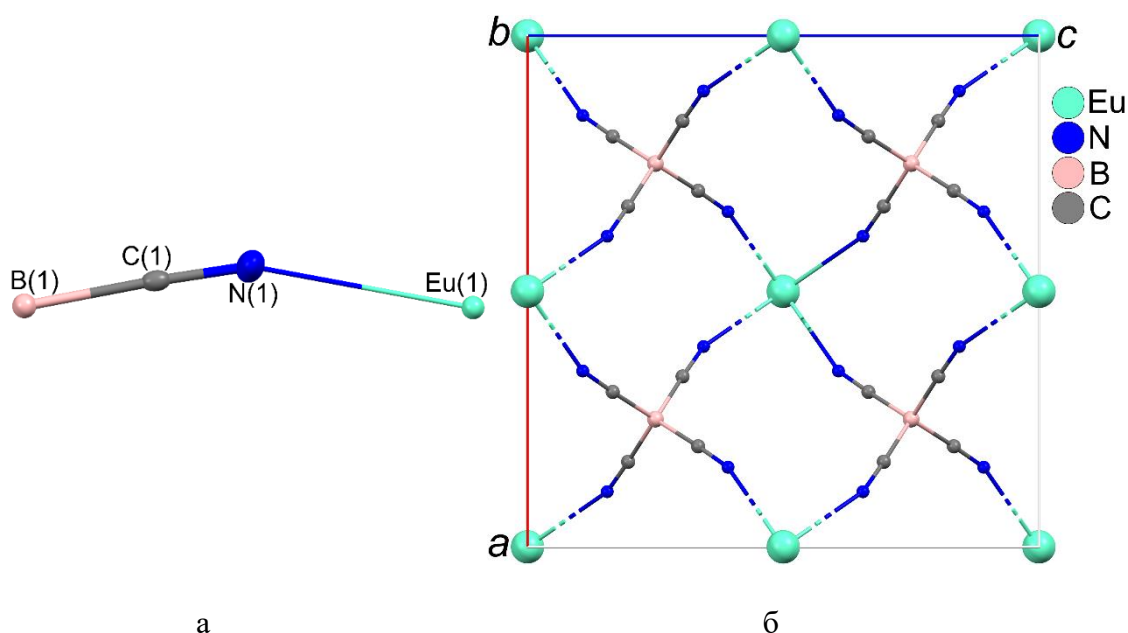


Рис. 84. Элементарная ячейка $\{\text{Eu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot \text{THF}\}_n$ при 100 К (а); фрагмент полимерного слоя при температуре 100 К вдоль оси b (б).

При температуре 100 К атомы азота и углерода в фрагменте EuNCB разупорядочены по двум позициям (Рис. 85а). В связи с тем, что атомы Eu и B лежат на оси 3-го порядка, существует шесть возможных положений разупорядоченных атомов (Рис. 85б). Таким образом, фрагмент EuNCB при 100 К имеет нелинейную форму.

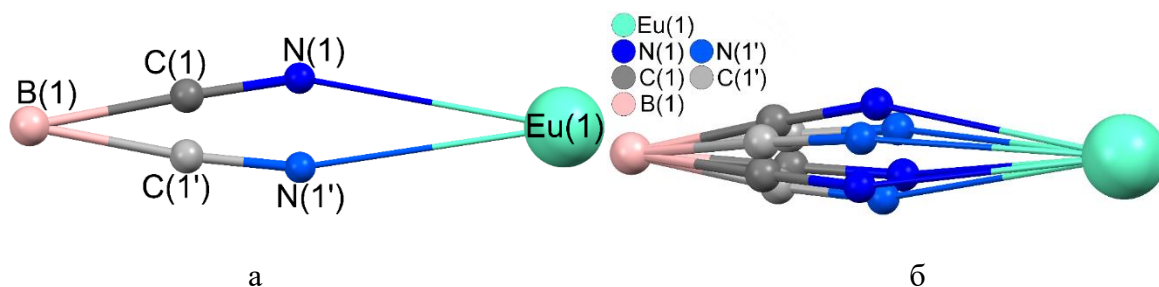


Рис. 85. Разупорядоченность атомов азота и углерода (а) и шесть возможных положений атомов азота и углерода (б) в элементарной ячейке $\{\text{Eu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot \text{THF}\}_n$.

Расстояния $\text{Eu}(1)\text{-N}(1)$, $\text{Eu}(1)\text{-N}(1')$, $\text{C}(1)\text{-N}(1)$, $\text{C}(1')\text{-N}(1')$, $\text{B}(1)\text{-C}(1)$ и $\text{B}(1)\text{-C}(1')$ составляют 2,681(5), 2,659(5), 1,135(5), 1,135(5), 1,592(5) и 1,592(5) Å соответственно. Угол BCN при 100 К составляет 177,9(18) ($\text{B}(1)\text{C}(1)\text{N}(1)$) или 174,7(19)° ($\text{B}(1)\text{C}(1')\text{N}(1')$). В результате фрагмент EuNC имеет изгиб. Значения углов $\text{Eu}(1)\text{N}(1)\text{C}(1)$ и $\text{Eu}(1)\text{N}(1')\text{C}(1')$ составляют 160,7(13) и 165,8(15)°. Следует отметить, что чем больше угол EuNC отклоняется от прямого (180°), тем больше значение расстояния Eu-N . В целом геометрические характеристики аниона $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ в $\{\text{Eu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot \text{THF}\}_n$ при 100 К лежат в типичной области значений для данного аниона [144, 145].

Анионы $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$, выступая в качестве тетрапопных линкеров, связывают катионы Eu^{2+} в трехмерную полимерную структуру в кристалле (Рис. 86), таким образом соединение $\{\text{Eu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot \text{THF}\}_n$ следует отнести к 3D Eu(II)-МОКП. Координационное число каждого катиона Eu^{2+} в котором равно 8.

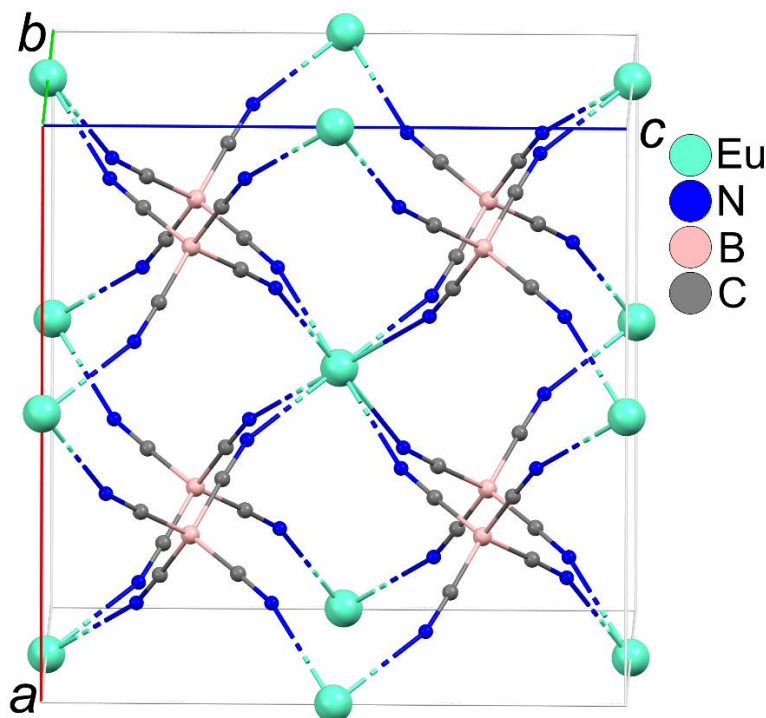
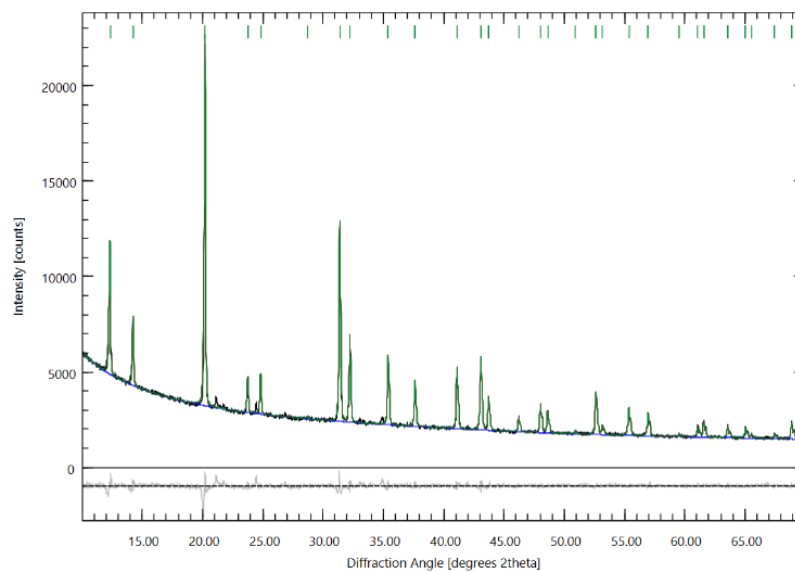
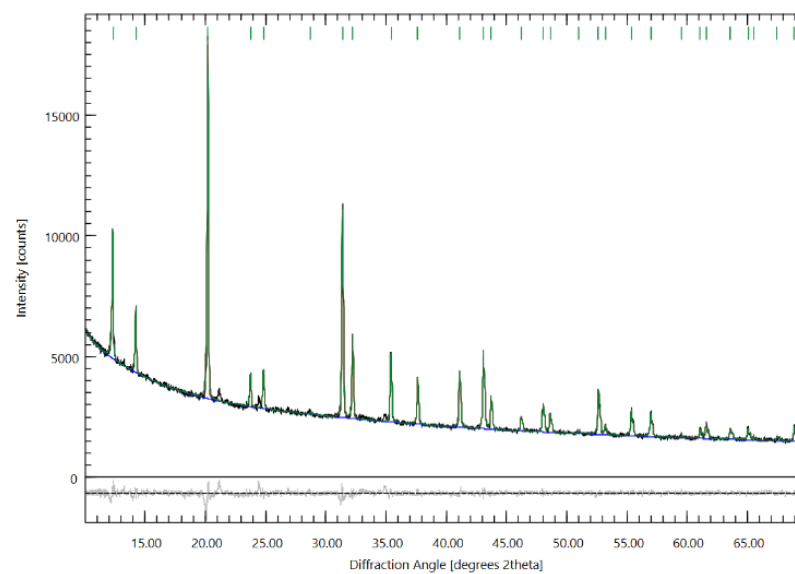


Рис. 86. Фрагмент $\{\text{Eu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot \text{THF}\}_n$ вдоль оси b при 100 К.

Для подтверждения фазовой чистоты были выполнены рентгено-фазовые исследования (РФА) (Рис. 86). Кроме того, при повторном проведении РФА с образцом, который сутки провел в нормальных условиях, не было обнаружено изменений в рентгенодифрактограмме. Также не наблюдалось никаких изменений и в ИК - спектре. Следовательно, $\{\text{Eu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot \text{THF}\}_n$ обладает устойчивостью к влаге и кислороду воздуха, что нехарактерно для соединений европия в степени окисления +2. Для иттербиевого аналога $\{\text{Yb}[\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot \text{THF}\}_n$ монокристаллы получить не удалось, в реакции вещество образуется в виде мелкокристаллического порошка вишневого цвета, но сходство элементного состава и ИК спектров соединений европия и иттербия (Рис. 87), дополнительно подкрепленное данными РФА (Рис. 88), указывает на то, что эти соединения изоструктурны. Используя анализ Ле Бейля, было обнаружено, что соединение, содержащее иттербий имеет несколько более низкое значение параметра A (12,1147 Å) по сравнению с европиевым аналогом (12,4078 Å).



a



b

Рис. 86. Рентгенодифрактограммы для $\{Eu[B(CN)_4]_2 \cdot THF\}_n$ (а); $\{Eu[B(CN)_4]_2 \cdot THF\}_n$ спустя сутки в нормальных условиях (б). Экспериментальная (черная) и теоретическая (зеленая) кривые.

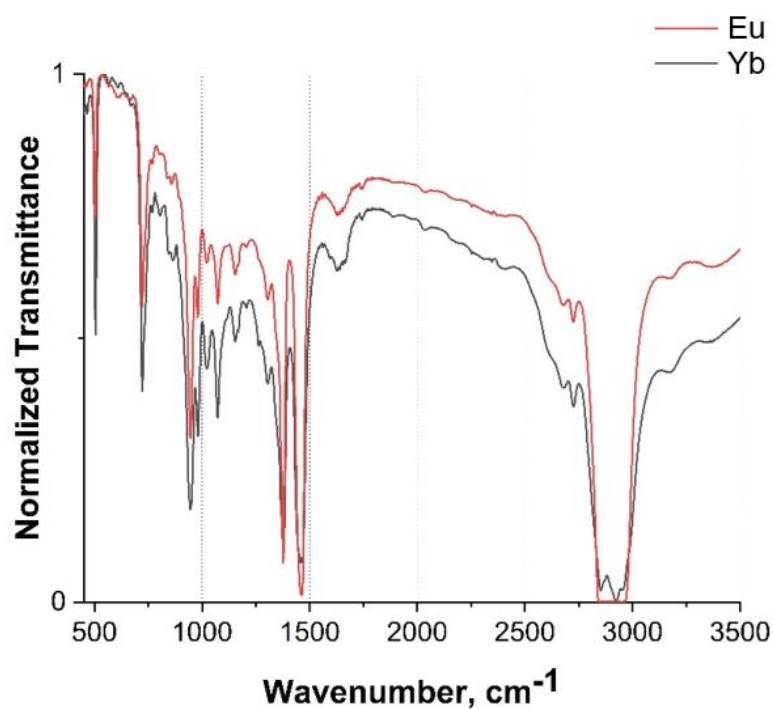
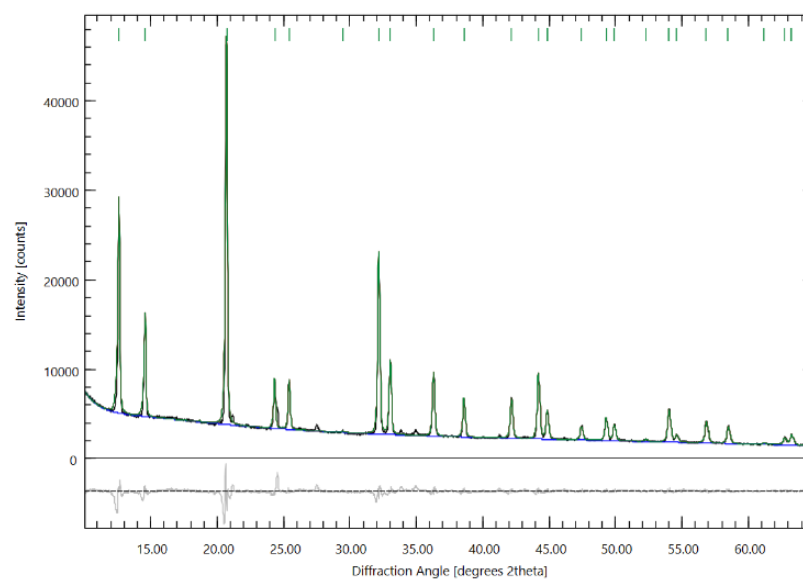


Рис. 87. ИК-спектры $\{Eu[B(CN)_4]_2 \cdot THF\}_n$ и $\{Yb[B(CN)_4]_2 \cdot THF\}_n$ в вазелиновом масле.



с

Рис. 88. Рентгенодифрактограмма для $\{Yb[B(CN)_4]_2 \cdot THF\}_n$ (а). Экспериментальная (черная) и теоретическая (зеленая) кривые.

Следует отметить, что структуры тетрацианидоборатов двухвалентных лантаноидов существенно отличаются от их аналогов со щелочноземельными и трёхвалентными редкоземельными металлами. Так как анион $[B(CN)_4]^-$ можно отнести к ионам с

пограничной мягкоосновной природой и к слабокоординирующим ионам, его известные соли трехвалентных лантаноидов и щелочноземельных металлов содержат множество координированных молекул растворителя в координационной сфере металлов [113, 144, 145, 146]. В то время как в $\{\text{Eu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot \text{THF}\}_n$ и $\{\text{Yb}[\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot \text{THF}\}_n$ данный анион полностью вытесняет молекулы растворителя из координационной сферы металла, образуя каркас. Такое различие в структурном поведении не может быть обусловлено только различиями в ионных радиусах, поскольку в случае кальция, который считается структурным аналогом двухвалентного иттербия, соль тетрацианидобората кристаллизуется в гораздо более низкой симметрии и содержит координированные молекулы растворителя - воды [144].

Согласно данным РСА, ИК-спектроскопии и элементного анализа, полученные 3D МОКП Eu и Yb содержат только одну молекулу растворителя (ТГФ) на ион, которая располагается в порах. Методами термогравиметрического анализа и дифференциально-сканирующей калориметрии (ТГА/ДСК) было обнаружено, что выделение ТГФ из $\{\text{Eu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot \text{THF}\}_n$ происходит в диапазоне 130-250 °С, в то время как сам каркас стабилен вплоть до 400 °С (Рис. 89а). В случае Yb(II)-МОКП каркас не обладает подобной стабильностью - его разрушение происходит одновременно с удалением ТГФ из пор, начиная с 60 °С (Рис. 89б). Такая значительная разница в стабильности может быть обусловлена более высоким восстановительным потенциалом двухвалентного иттербия и разницей в энергии связи между лантаноидом и лигандом.

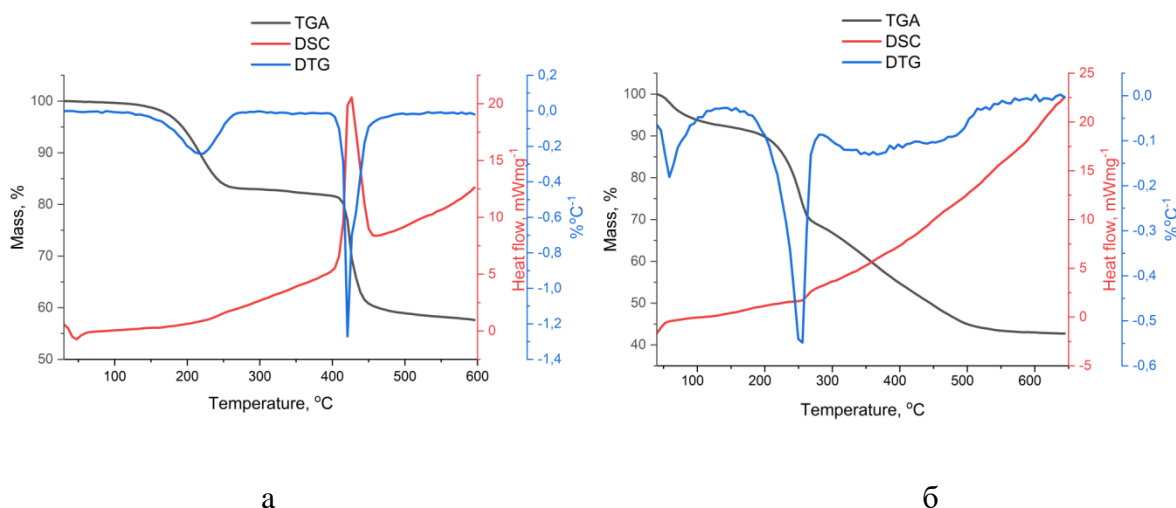


Рис. 89. ТГА, ДСК и ДТГ кривые $\{\text{Eu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot \text{THF}\}_n$ (а) и $\{\text{Yb}[\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot \text{THF}\}_n$ (б).

Различия между соединениями европия и иттербия также проявляются в их люминесцентных свойствах. Было обнаружено, что Yb-МОКП люминесцентно не активен,

в то время как европиевый аналог при комнатной температуре демонстрирует широкополосную ФЛ красного цвета с максимумом при 650 нм (Рис. 90а) и абсолютным квантовым выходом 80%. Эта ФЛ может быть возбуждена широким диапазоном длин волн – до 600 нм (Рис. 90б), а кинетика ФЛ хорошо описывается моноэкспоненциальной функцией со временем жизни 586 нс (Рис. 90 в).

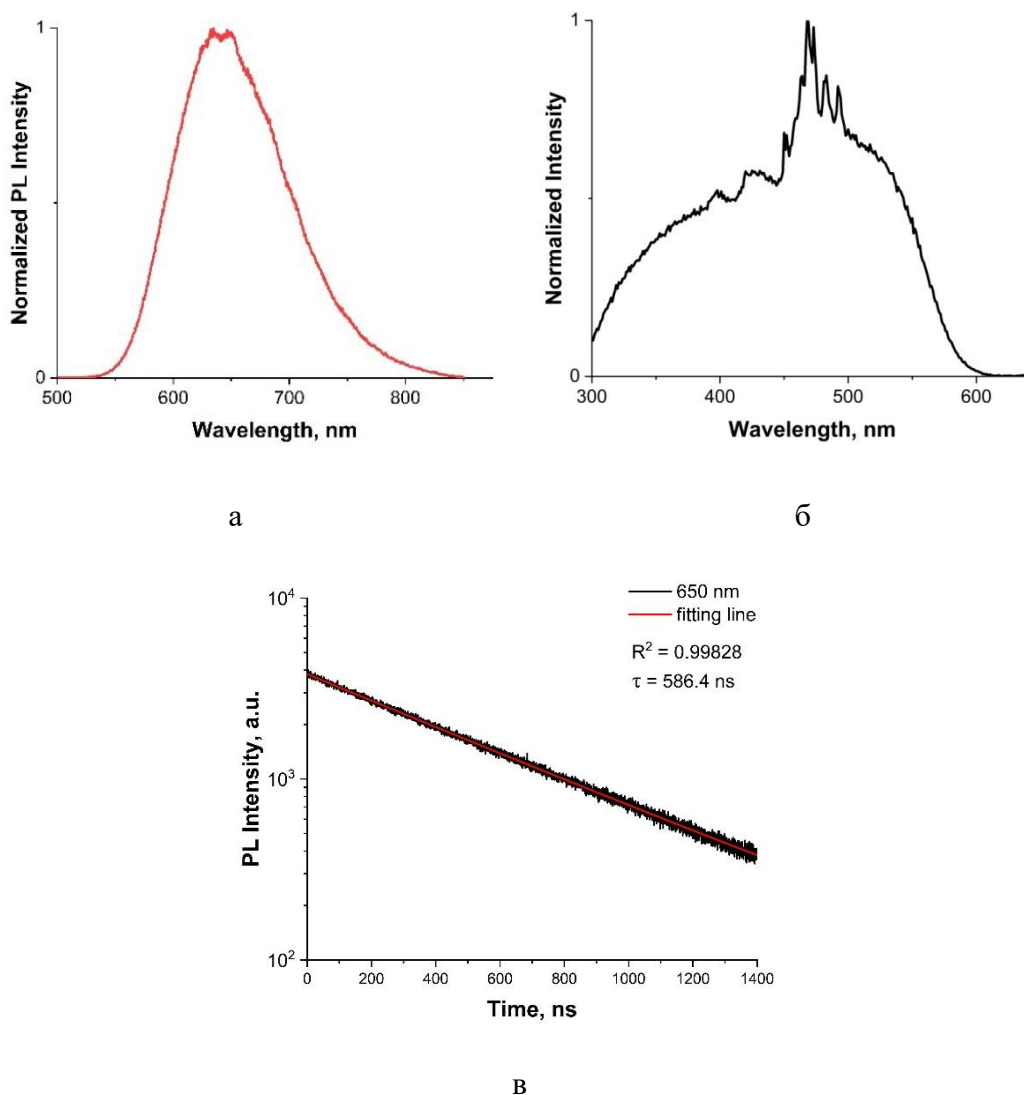


Рис. 90. Спектр ФЛ кристаллов $\{Eu[B(CN)_4]_2 \cdot THF\}_n$, $\lambda_{\text{возб}} = 450$ нм (а); спектр возбуждения ФЛ при комнатной температуре на длине волны 650 нм (б); кинетическая кривая затухания времени жизни возбужденного состояния ФЛ, $\lambda_{\text{возб}} = 375$ нм, время импульса ~ 10 нс (в).

Широкая форма спектра ФЛ и субмикросекундное время жизни подтверждают $4f-5d$ характер эмиссии Eu^{2+} в этом соединении. Хорошо известно, что двухвалентный европий, будучи легированным в неорганических соединениях, может проявлять ФЛ в широком спектральном диапазоне - от ультрафиолетового до ближнего инфракрасного [147, 148,

149], при этом было установлено, что увеличение поляризуемости аниона и ковалентности связи между катионом Eu^{2+} и анионом приводит к смещению излучения $f-d$ полосы в красную область [148]. Дигалогениды европия, содержащие эфирные и азакриптантные лиганды, проявляют ФЛ преимущественно в синей области [150, 151, 152, 153]. Пиразолилбораты европия излучают эмиссию в диапазоне длин волн, соответствующему цветам от зеленого до оранжевого [154, 155]. За счет наличия красного цвета эмиссии $\{\text{Eu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot \text{THF}\}_n$ принадлежит к редкой группе координационных соединений Eu^{2+} , излучающих в красном спектральном диапазоне. В литературе присутствует лишь несколько примеров, среди которых несколько сэндвичевых комплексов [155, 156, 157] и комплексов с дихалькогеноимидодифосфинатными лигандами [158]. Важно отметить, что все они неустойчивы к окислению и гидролизу в условиях окружающей среды. Синтезированный в настоящей работе тетрацианидоборат Eu^{2+} демонстрирует не только самый высокий квантовый выход ФЛ среди красных эмиттеров на основе Eu^{2+} , но и обладает устойчивостью на воздухе.

Помимо яркой ФЛ и высокой устойчивости 3D МОКП $\{\text{Eu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot \text{THF}\}_n$ обладает люминесцентным откликом на изменение температуры. При охлаждении до 77 К максимум эмиссии постепенно смещается в красную область спектра вплоть до 719 нм (13900 см^{-1}) (Рис. 91а). Сдвиг полосы ФЛ в красную область при охлаждении ранее наблюдался для всех других координационных соединений двухвалентного европия, проявляющих ФЛ термохромизм [117, 156, 158]. Однако, в отличие от всех ранее описанных соединений, для $\{\text{Eu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot \text{THF}\}_n$ ФЛ термохромизм наблюдается также при повышении температуры до 500 К, что сопровождается смещением максимума ФЛ до 611 нм (16350 см^{-1}) (Рис. 91а). Абсолютная температурная чувствительность ФЛ $\{\text{Eu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot \text{THF}\}_n$ составила $5,65 \text{ см}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Изменения в поведении ФЛ с ростом температуры характеризуются не только синим сдвигом максимума излучения, но также сопровождаются уширением полос эмиссии (Рис. 91б), уменьшением времени жизни ФЛ (Рис. 93в) и ее интенсивности (Рис. 91г).

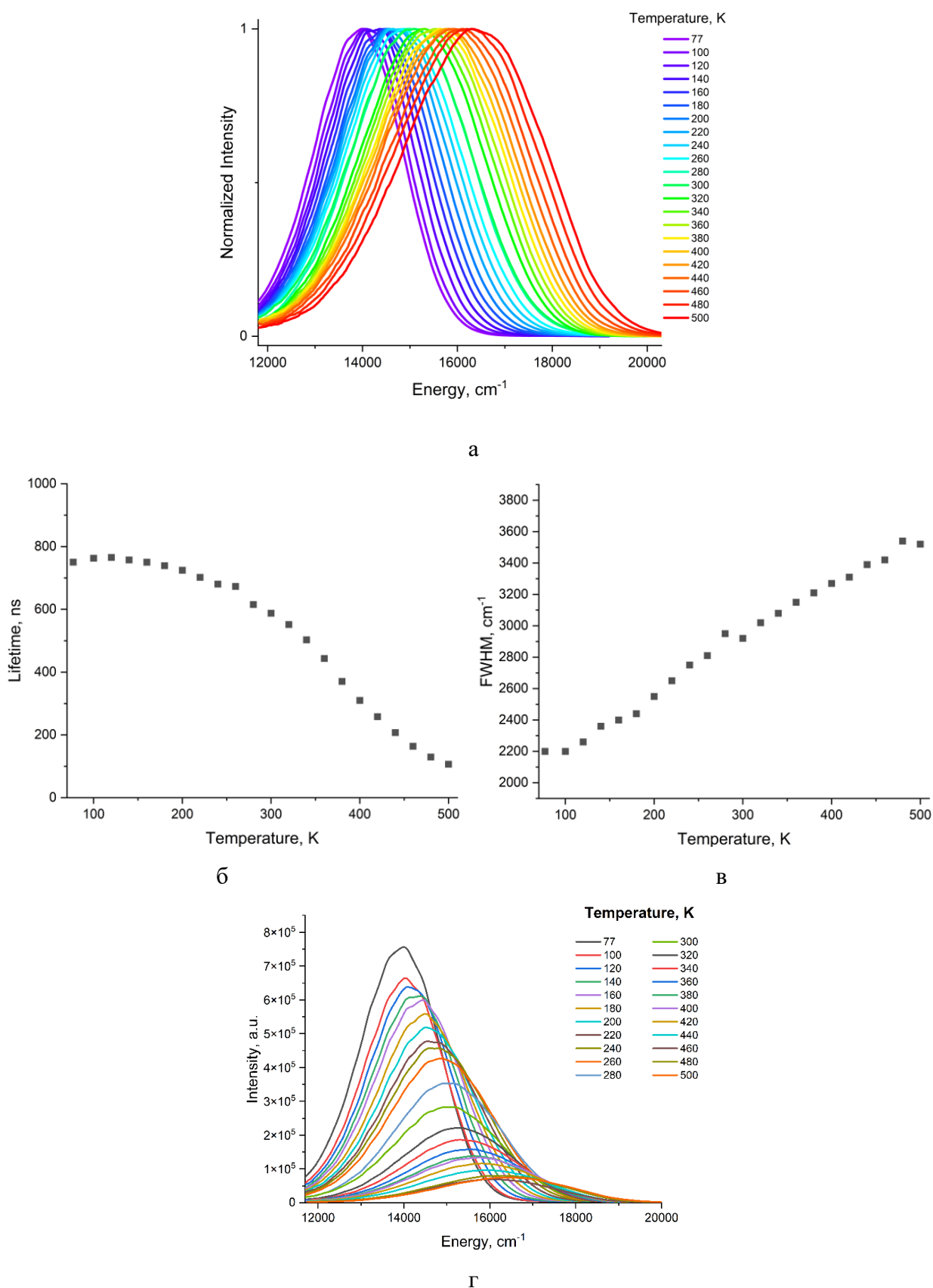


Рис. 91. Нормализованные спектры ФЛ $\{Eu[B(CN)_4]_2 \cdot THF\}_n$ в температурном диапазоне 77 – 500 K, $\lambda_{возб} = 450$ нм (а); зависимость ширины полосы эмиссии от температуры (б); зависимость времени жизни эмиссии от температуры (в); спектры ФЛ при $T = 77$ -500 K (г).

Для объяснения причины ФЛ термохромизма $\{\text{Eu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot \text{THF}\}_n$ совместно с группой РДИ ИМХ РАН были проведены дополнительные рентгеноструктурные исследования монокристаллов данного 3D МОКП при 390 К. Выбор температуры обусловлен как возможностями прибора, так и температурой начала выделения молекул ТГФ из пор, определенной с помощью ТГА. При 390 К циано-группа также разупорядочена, как и при проведении эксперимента при 100 К, но одна из разупорядоченных групп (C(1')N(1')) лежит на оси 3-го порядка (Рис. 92а). В результате возникают четыре возможных положения атомов азота (Рис. 92б) и реализуются как линейная, так и нелинейная геометрии фрагмента EuNCB (Рис. 93). Таким образом, один из углов BCN , а также один из углов EuNC равны 180° . В свою очередь, угол $\text{B}(1)\text{-C}(1)\text{-N}(1)$ при 390 К ($171,1(13)^\circ$) меньше любого из углов BCN при 100 К. Угол $\text{B}(1)\text{-C}(1)\text{-N}(1)$ при 390 К ($171,1(13)^\circ$) меньше любого из углов BCN при 100 К. Угол $\text{Eu}(1)\text{-C}(1)\text{-N}(1)$ при 390 К ($169,5(14)^\circ$), наоборот, является наибольшим по сравнению с углами BCN при 100 К. Как и 100 К, так и при 390 К меньшему значению угла EuNC соответствует большее расстояние Eu-N . Расстояния $\text{Eu}(1)\text{-N}(1)$, $\text{Eu}(1)\text{-N}(1')$, $\text{C}(1)\text{-N}(1)$, $\text{C}(1')\text{-N}(1')$, $\text{B}(1)\text{-C}(1)$ и $\text{B}(1)\text{-C}(1')$ составляют 2,724(5), 2,666(4), 1,116(4), 1,115(4), 1,599(3) и 1,598(3) Å соответственно (Таблица П2). Следует отметить, что при понижении температуры от 390 К до 100 К все связи укорачиваются, за исключением связей $\text{C}(1)\text{-N}(1)$ и $\text{C}(1')\text{-N}(1')$ в анионах $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$, которые претерпевают заметное удлинение (Таблица П2). По-видимому, это связано с небольшим уменьшением порядка тройных связей C-N в анионах $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ в результате усиления взаимодействий Eu-N . Это также подтверждается методом ИК-спектроскопии, где видно, что частота колебаний тройных связей C-N немного смещается в сторону более высоких энергий при понижении температуры от 390 (2260 см^{-1}) до 77 К (2267 см^{-1}) (Рис. 94а). Аналогичная тенденция наблюдается для частот колебаний B-C (Рис. 94б). Такое поведение может быть обусловлено усилением координационного взаимодействия между катионом и анионом при более низких температурах из-за уменьшения амплитуды колебаний.

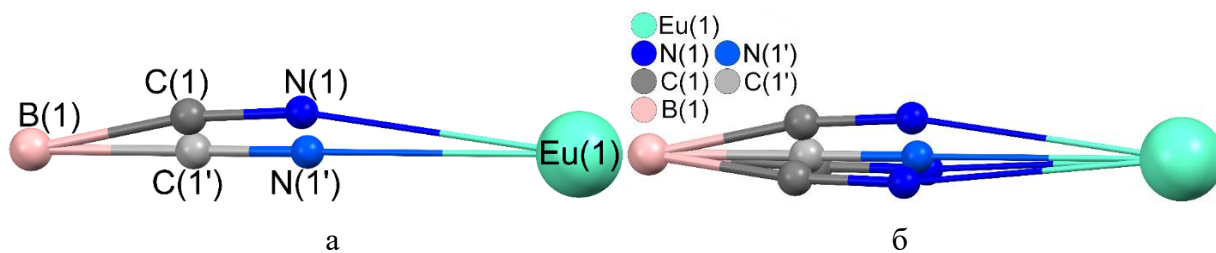


Рис. 92. Разупорядоченность атомов азота и углерода в элементарной ячейке (а) и четыре возможных положения атомов азота и углерода в $\{Eu[B(CN)_4]_2 \cdot THF\}_n$ при температуре 390 К (б).

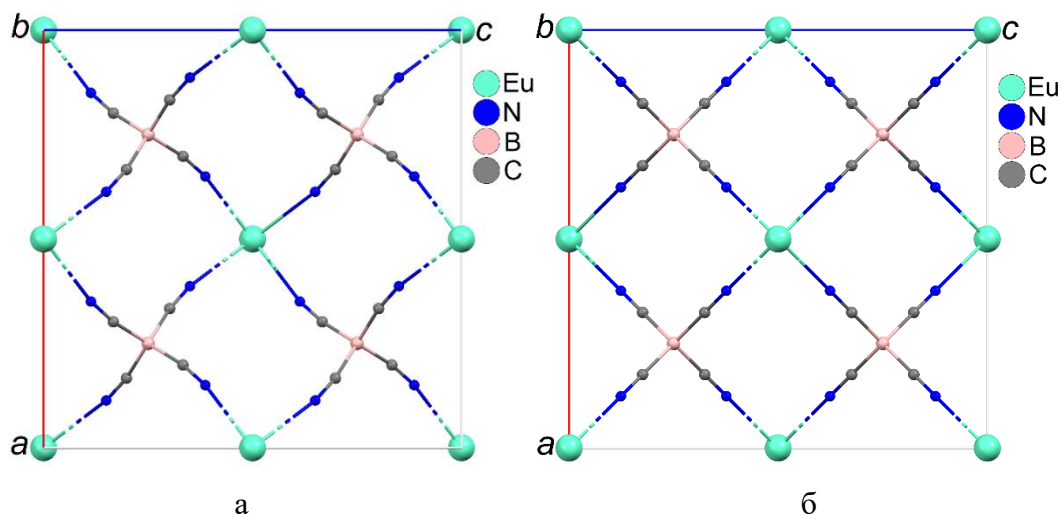


Рис. 93. Кристаллическая структура $\{Eu[B(CN)_4]_2 \cdot THF\}_n$ при 390 К вдоль кристаллографической оси *b* с нелинейной (а) и линейной (б) геометрией фрагмента EuBCN.

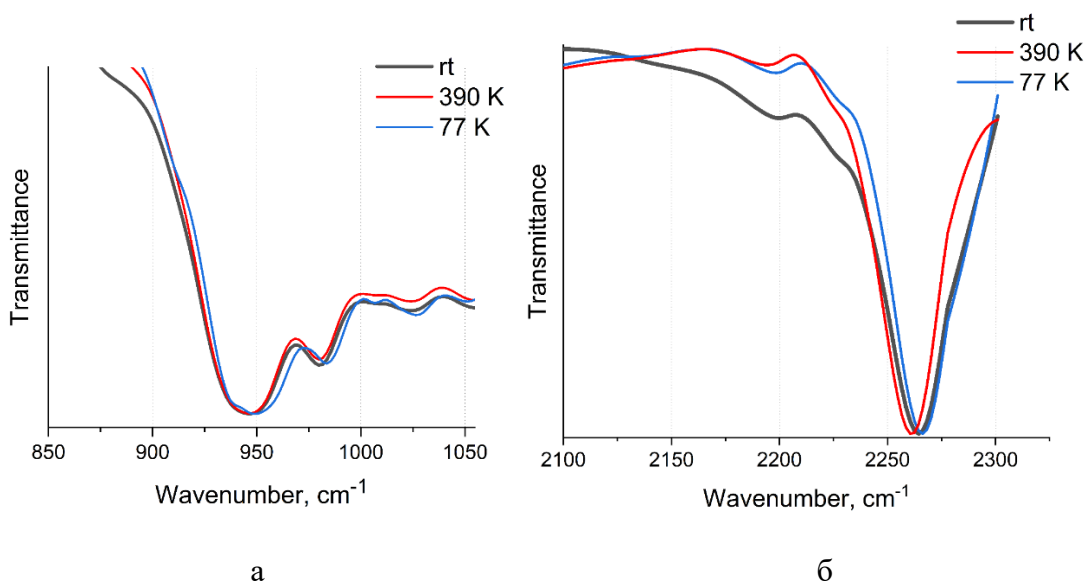


Рис. 94. ИК-спектры $\{Eu[B(CN)_4]_2 \cdot THF\}_n(KBr)$ при 77, 298 и 390 К в диапазоне 850-1050 cm^{-1} (а) и 2100-2350 cm^{-1} (б).

Таким образом, природа ФЛ термохромизма, по-видимому, обусловлена изменением ковалентности связи европия с лигандом, происходящим при изменении температуры и выражающимся в отклонении геометрии фрагмента EuNC от линейной и в температурной девиации длины связи C-N , а также в изменении поляризации связи C-N . С понижением температуры увеличивается энергия ковалентной связи европия с лигандом, что сопровождается увеличением отклонения от линейной геометрии EuNC , небольшим уменьшением порядка тройной связи C-N в анионах $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ и смещением длины волны излучения европия в красную область.

Для изучения влияния находящихся в порах $\{\text{Eu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot \text{THF}\}_n$ молекул ТГФ [159] на структурные и ФЛ свойства молекулы растворителя были удалены путем отжига Еу-МОКП в вакууме при 300 °С. Элементный анализ и данные ИК-спектроскопии (Рис. 95) подтверждают полное устранение ТГФ из пор.

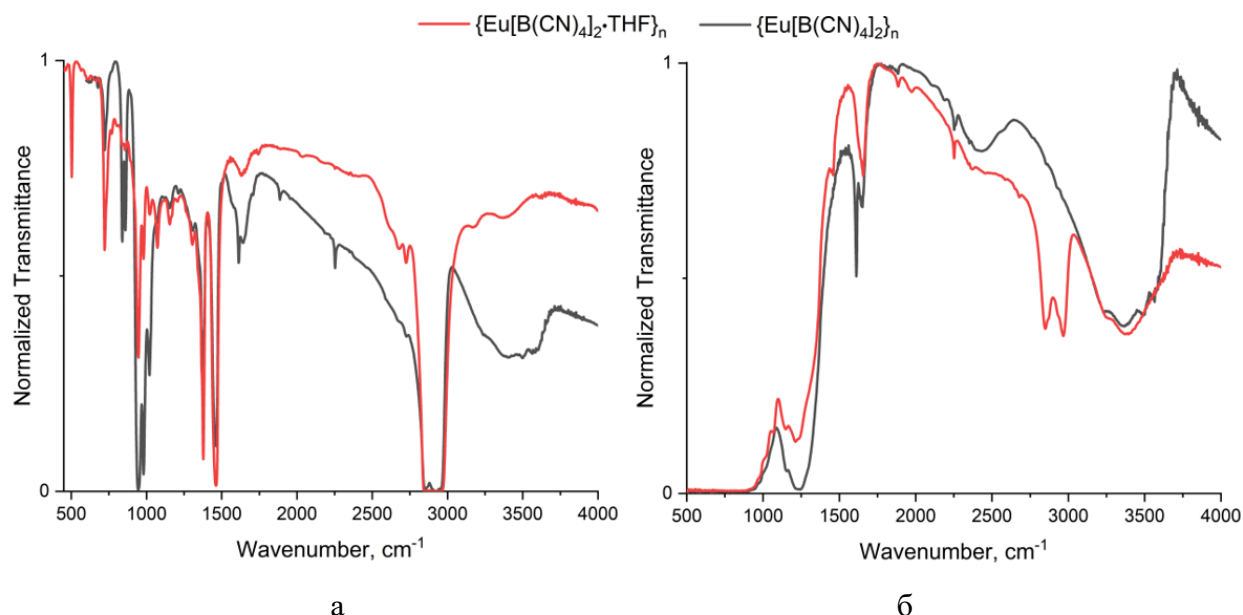


Рис. 95. ИК-спектры $\{\text{Eu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot \text{THF}\}_n$ и $\{\text{Eu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2\}_n$ в вазелиновом масле (KBr) (а) и в перфторированном масле (CaF_2) (б).

$\{\text{Eu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2\}_n$ также проявил яркую красную ФЛ ($\text{QY} = 82\%$) и ФЛ термохромизм в диапазоне температур 77-500 К. Однако, при этом наблюдалось смещение максимумов эмиссии в синюю область спектра примерно на $700\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ и увеличение времени жизни возбужденного состояния на 40-70% в зависимости от температуры (Рис. 96а, б).

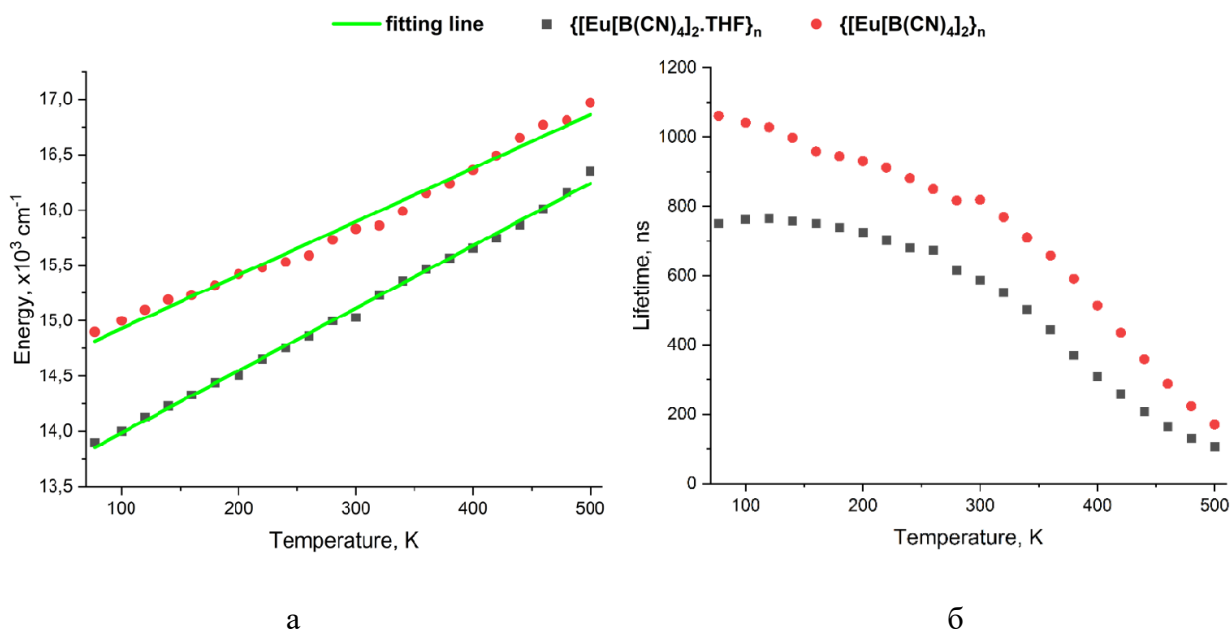


Рис. 96. Температурные зависимости максимумов энергии ФЛ (а) и времени жизни возбужденного состояния (б) $\{Eu[B(CN)_4]_2 \cdot THF\}_n$ и $\{Eu[B(CN)_4]_2\}_n$.

Наиболее значительным изменением свойств $\{Eu[B(CN)_4]_2 \cdot THF\}_n$ после отжига стало резкое падение стабильности на воздухе. В течение нескольких минут наблюдается разрушение кристаллического образца, сопровождающееся изменением цвета с оранжевого на серый, полной потери ФЛ и образованием аморфной фазы по данным РФА. Для исследования структурных изменений, приводящих к таким изменениям люминесцентного поведения и стабильности, монокристаллы $\{Eu[B(CN)_4]_2 \cdot THF\}_n$ были отожжены в тех же условиях. Методом РСА было продемонстрировано, что структура 3D МОКП сохраняется после отжига и образуется новое соединение состава $\{Eu[B(CN)_4]_2\}_n$. После удаления ТГФ удалось обнаружить только 3 электрона внутри каждой поры в случае отожженного образца, против 39 электронов у исходного. Длины связей В-С и С-Н, а также углы В-С-Н также хорошо согласуются с исходным образцом (Таблица П2). Однако расстояния Eu-N (2,680(5) и 2,693(6) Å) и углы Eu-N-C (164,5(18) и 168(2)°) в после отжига принимают промежуточные значения по сравнению с данными, полученными при 100 и 390 К. Хотя молекулы ТГФ находятся вне координационной сферы европия, их удаление из пор приводит к изменению координационной сферы иона европия и, как следствие, к синему смещению длины волны излучения. Такой же сдвиг наблюдается и при нагревании до 500 К. Вероятно, необычная термическая стабильность $\{Eu[B(CN)_4]_2 \cdot THF\}_n$ обусловлена уникальным сочетанием структурных и электронных свойств ионов $[B(CN)_4]^-$ и Eu^{2+} , которые обеспечивают переменную энергию ковалентной связи в связывании европия с лигандом и трехмерную структуру каркаса. Учитывая то, что после удаления ТГФ из пор

наблюдается резкое падение стабильности $\{\text{Eu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot \text{THF}\}_n$ при нормальных условиях, его химическая устойчивость обусловлена заполненностью пор молекулами ТГФ. Предположительно, удаление растворителя открывает координационную сферу европия и открывает доступ окислителя к иону металла.

Наличие люминесцентного отклика на изменение температуры позволяет рассматривать $\text{Eu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot \text{THF}\}_n$ в качестве потенциального материала для люминесцентного термометра. Абсолютная температурная чувствительность $\{\text{Eu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2\}_n$ составила $4,83 \text{ см}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ (Рис. 96). Это значение несколько ниже, чем у $\{\text{Eu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot \text{THF}\}_n$ ($5,65 \text{ см}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, Рис. 96), но они сопоставимы с другими известными люминесцентными термометрами со сдвигом полосы на основе комплексов двухвалентного европия, имеющими значения в диапазоне $1,08\text{--}8,2 \text{ см}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ [156, 158, 160], однако диапазон измерения температур 77-500 К, в котором могут использоваться термометры на основе $\{\text{Eu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot \text{THF}\}_n$ существенно превосходит известные аналоги.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры регистрировали на приборах «Bruker-Vertex 70», «PerkinElmer 577». Образцы соединений готовили в атмосфере сухого азота в вазелиновом масле. **С-,Н-,N-,S-анализ** выполнен на приборе «ELEMENTAR vario EL cube». **Содержание РЗЭ** определялось методом комплексометрического титрования. **Масс-спектры** записаны с помощью масс-спектрометра Thermo Polaris-Q. **Спектры ЯМР** ^{19}F , ^{13}C и ^1H регистрировали на приборах BrukerAvanceNEO 300, BrukerAvanceIII 400. **Термогравиметрический анализ** выполнен с помощью термогравиметрического анализатора Mettler Toledo TGA/DSC 3+. **Рентгеноструктурный анализ** соединений проведен на дифрактометрах Smart Apex (Bruker AXS), Rigaku OD Xcalibur E, Bruker D8 Quest, Bruker D8 Venture. Экспериментальные наборы интенсивностей интегрированы с помощью программ SAINT [161] и CrysAlisPro [162]. Поправки на поглощение введены с использованием алгоритма масштабирования SCALE3 ABSPACK, реализованного в программе CrysAlisPro и SADABS [163]. Структуры решены с использованием программы SHELXT [164] и уточнены для всех неводородных атомов с помощью программы SHELXL [165]. Вклад растворителя был уточнен с помощью процедуры SQUEEZE, реализованной в программе PLATON [166]. **Рентгенофазовый анализ** проведен на порошковом дифрактометре Tongda TD-3700. Параметры ячейки были определены методом Ле Бэйла с помощью программы Profex [167]. **Спектры поглощения** регистрировали на УФ-спектрометре Perkin Elmer Lambda 25 с рабочим диапазоном от 200 до 1100 нм. Регистрацию **спектров фотолюминесценции**,

возбуждения фотолюминесценции и определение квантового выхода проводили на спектрофлуориметре Zolix OmniFluo LSP 990, оснащённым криостатом FLS LN 02 с рабочим диапазоном температур 77-500К и интегрирующей сферой FLS-QY, а также спектрофлуориметрах OceanOptics USB2000 (видимый диапазон) и OceanOptics NIR512 (ближний ИК диапазон). **Времяразрешенные ФЛ спектры** в видимой области регистрировали на спектрофлуориметре Zolix OmniFluo LSP 990 при облучении импульсным лазером (CNI Laser, China) с длиной волны 375 нм, а в ближнем ИК-диапазоне регистрировали с помощью спектрометра Acton-2300, оснащённым фотоэлектронным умножителем Hamamatsu H10330A-75 при облучении импульсным лазером Spectra-Physics Nd:YAG с длиной волны 355 нм (ИФМ РАН).

Подготовка исходных веществ

Синтез органических и металл-органических соединений проводили в условиях, исключающих контакт с влагой и кислородом воздуха, с использованием стандартной техники Шленка или главбокса с инертной атмосферой (аргон, $\text{H}_2\text{O} < 0.1 \text{ ppm}$, $\text{O}_2 < 1 \text{ ppm}$). Очистку, осушку и хранение используемых в работе растворителей (гексан, ТГФ, ДМЭ, ДМСО, диэтиловый эфир, 1,4-диоксан, ДМФА) проводили по стандартным методикам [168-170]. Коммерческие продукты: 1,5-дихлор-2,4-динитробензол, 2,4,5,6-тетрафторбензол-1,3-диамин, 2,2',3,3',5,5',6,6'-октафтор-[1,1'-дифенил]-4,4'-диамин, 1,2,4,5-тетрааминобензол тетрагидрохлорид, 2,5-диамино-3,6-дихлор-1,4-бензохинон, 2,5-диаминобензол-1,4-дитиол дигидрохлорид, 2,5-диаминобензол-1,4-диол дигидрохлорид, 2,6-дибромнафталин 2,3,5,6-тетрахлоргекса-2,5-диен-1,4-дион, $\text{KB}(\text{CN})_4$, этилксантогенат калия, NaOH , K_2CO_3 , CS_2 , $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, сера, $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$, $\text{Ln}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$, $\text{EuI}_2(\text{THF})_2$, $\text{YbI}_2(\text{THF})_2$, этанол, ТГФ-d8, ДМСО-d6 и дымящуюся азотную кислоту и соляную кислоту использовали без дополнительной очистки. 2,6-дибром-1,5-динитронафталин был синтезирован из 2,6-дибромнафталина согласно известной методике [171]. $\text{NH}_4\text{B}(\text{CN})_4$ был синтезирован из $\text{KB}(\text{CN})_4$ согласно известной методике [172].

Синтез полициклических соединений

Бензо[1,2-d:5,4-d']бис(тиазол)-2,6(3H,5H)-дитион (H_2L^1)

Соединение было синтезировано по методике, описанной в статье [128] из коммерчески доступного 1,5-дихлор-2,4-динитробензола.

4,5-Дифторбензо[1,2-d:3,4-d']бис(тиазол)-2,7-дитион (H_2L^2), 4,8-дифторбензо[1,2-d:5,4-d']бис(тиазол)-2,6-дитион (H_2L^3)

К 2,4,5,6-тетрафторбензол-1,3-диамину (1 г, 5.56 ммоль) и этилксантогенату калия (2.2 экв., 1.76 г, 12.2 ммоль) добавляли безводный ДМФА (7.5 мл) и грели реакционную смесь на масляной бане при температуре 110 °С при интенсивном перемешивании в течение 6 часов в атмосфере аргона. Затем реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, разбавляли эквивалентным объемом воды и подкисляли HCl (1 Н) до pH = 3-5. Образовавшуюся суспензию перемешивали в течение 30 минут. Полученный творожистый продукт дважды промывали большим объемом воды и сушили в вакууме при температуре 100 °С в течение 3 часов. Смесь изомерных продуктов с соотношением продуктов $H_2L^2:H_2L^3 = 55/45$ выделяли в виде белого порошка с выходом 1.33 г (83 %) и разделяли методом колоночной хроматографии с использованием смеси гексан:ТГФ:этанол с соотношением 5:1:1 в качестве элюента. Хранили под аргоном.

H_2L^2 : ^{19}F ЯМР (ДМЭ) δ (м.д.) = -142,6 (д), -158,7(д); ИК-спектр (вазелиновое масло, ν , cm^{-1}): 773 (сл), 888 (сл), 1222 (сл), 1262 (сп), 1452 (с), 1491 (сл), 1516 (сл), 1620 (сп), 2689 (сл); $M_w=291.98$. Элементный анализ рассчитано: С, 32.86; Н, 0.69; N, 9.58; S, 43.87; найдено: С, 32.83; Н, 0.65; N, 9.51; S, 41.87. Кристаллы для РСА получали перекристаллизацией из ДМЭ.

H_2L^3 : ^{19}F ЯМР (ДМЭ) δ (м.д.) = -122,8 (д), -147,65 (д); ИК-спектр (вазелиновое масло, ν , cm^{-1}): 773 (сл), 888 (сл), 1222 (сл), 1262 (сп), 1452 (с), 1491 (сл), 1516 (сл), 1620 (сп), 2689 (сл); $M_w = 291.98$. Элементный анализ: рассчитано: С, 32.86; Н, 0.69; N, 9.58; S, 43.87; найдено: С, 32.81; Н, 0.64; N, 9.53; S, 41.72.

4,4',6,6',7,7'-Гексафтор-[5,5'-добензо[d]тиазол]-2,2'-дитион (H_2L^4)

Синтез проводили аналогично H_2L^2 и H_2L^3 из 2,2',3,3',5,5',6,6'-октафтор-[1,1'-дифенил]-4,4'-диамина (1 г, 3.04 ммоль) и этилксантогената калия (0.96 г, 6.69 ммоль). H_2L^4 выделяли в виде белого порошка с выходом 1.14 г (85%). ^{19}F ЯМР (ДМЭ) δ (м.д.) = -116,9 (т), -136,4 (д), -152,9 (дд); ИК-спектр (вазелиновое масло, ν , cm^{-1}): 472 (сп), 1634 (с), 1486 (с), 1247 (сп), 1238 (сп), 1209 (сл), 1192 (сп), 1160 (сл), 1127 (сп), 1020 (с), 949 (сп), 934 (сл), 904 (сп), 860 (с), 820 (сп), 797 (с), 771 (сп), 756 (сп), 746 (сп), 680 (с), 655 (сп), 639 (сп); $M_w = 440.43$. Элементный анализ: рассчитано: С, 38,18; Н, 0,46; N, 6,36; S, 29,12; найдено: С, 38,15; Н, 0,47; N, 6,32; S, 28,11.

3,7-Дигидробензо[1,2-d:4,5-d']бис(тиазол)-2,6-дитион (H_2L^5)

К 2,5-диаминобензол-1,4-дитиол дигидрохлориду (1 г, 4,08 ммоль) и NaOH (4 экв., 0,64 г, 16,32 ммоль) приливали 25 мл этанола и перемешивали в течение 30 минут при

легком нагревании в атмосфере аргона. Затем по каплям добавляли CS₂ (1,17 мл, 20 ммоль) и кипятили реакционную смесь с обратным холодильником в течение 4 часов, после чего охлаждали до комнатной температуры, разбавляли эквивалентным объемом воды и подкисляли уксусной кислотой до pH = 3–5. Образовавшийся серый осадок отфильтровывали, промывали большим объемом воды и высушивали в вакууме при температуре 100 °С в течение 3 часов. H₂L⁵ выделяли в виде серого порошка с выходом 1,06 г (84 %). ¹H ЯМР (ДМСО-d₆) δ (м.д.) = 7,6 (с); ИК-спектр (вазелиновое масло, ν, см⁻¹): 432 (ср), 3092 (с), 1620 (ср), 1518 (с), 1238 (ср), 1208 (ср), 1097 (ср), 1058 (с), 1087 (ср), 1040 (сл), 873 (ср), 844 (сл), 805 (ср), 680 (ср), 602 (ср), 542 (сл); M_w = 255,91. Элементный анализ: рассчитано: С, 37,77; Н, 0,79; N, 11,01; S, 50,00; найдено: С, 37,74; Н, 0,81; N, 10,96; S, 49,42.

3,7-Дигидробензо[1,2-d:4,5-d']бис(оксазол)-2,6-дитион (H₂L⁶)

Синтез проводили аналогично H₂L⁵ из 2,5-диаминобензол-1,4-диол дигидрохлорида (1 г, 4,69 ммоль), NaOH (0,79 г, 19,71 ммоль) и CS₂ (1,34 мл, 23,45 ммоль) в этаноле (20 мл). H₂L⁶ выделяли в виде серого порошка с выходом 0,87 г (84 %). ¹H ЯМР (ДМСО-d₆) δ (м.д.) = 7,46 (с), 14,07 (с); ¹³C ЯМР (ДМСО-d₆) δ (м.д.) = 95,1, 129,2, 144,7, 101,3; ИК-спектр (вазелиновое масло, ν, см⁻¹): 453 (ср), 507 (с), 565 (сл), 585 (сл), 659 (с), 694 (ср), 842 (ср), 849 (с), 872 (ср), 937 (с), 995 (сл), 1111 (ср), 1125 (с), 1215 (с), 1236 (сл), 1393 (с), 1431 (с), 1547 (с), 1620 (сл), 1663 (ср), 1692 (ср), 3093 (с), 3410 (сл); M_w = 224,06. Элементный анализ: рассчитано: С, 42,85; Н, 1,80; N, 12,49; S, 28,59; найдено: С, 42,76; Н, 1,78; N, 12,42; S, 28,14.

3,7-Дигидробензо[1,2-d:4,5-d']диимидазол-2,6-дитион (H₂L⁷)

Синтез проводили аналогично H₂L⁵ из 1,2,4,5-тетрааминобензола (1 г, 3,52 ммоль), NaOH (0,82 г, 21,12 ммоль) и CS₂ (1,02 мл, 17,6 ммоль) в этаноле (20 мл). H₂L⁷ выделяли в виде темно-серого порошка с выходом 0,67 г (85 %). ¹H ЯМР (ДМСО-d₆) δ (м.д.) = 6,80 (с), 12,43 (с); ¹³C ЯМР (ДМСО-d₆) δ (м.д.) = 90,7, 129,1, 168,0; ИК-спектр (вазелиновое масло, ν, см⁻¹): 3093 (с), 2534 (ср), 1642 (сл), 1536 (с), 1221 (с), 1202 (с), 1190 (ср), 1169 (с), 974 (с), 937 (сл), 827 (с), 661 (с), 576 (сл), 490 (с); M_w = 222,15. Элементный анализ: рассчитано: С, 43,23; Н, 2,72; N, 25,21; S, 28,85; найдено: С, 43,16; Н, 2,70; N, 25,13; S, 28,04.

Нафто[1,2-d:6,5-d']бис(тиазол)-2,7-дитион (H₂L⁸)

Синтез проводили аналогично H₂L¹ из 2,6-дибром-1,5-динитронафталина (1 г, 3,16 ммоль), CS₂ (0,37 мл, 6,32 ммоль), серы (1,21 г, 37,9 ммоль) и Na₂S·9H₂O (4,55 г, 19 ммоль). H₂L⁸ выделяли в виде черного порошка с выходом 0,24 г (25 %). ¹H ЯМР (ДМСО-d₆) δ (м.д.) = 8,43 (д), 7,93 (д); ИК-спектр (вазелиновое масло, ν, см⁻¹): 3400 (сл), 1619 (ср), 1570 (ср),

1518 (ср), 1356 (ср), 1280 (с), 1235 (ср), 1057 (ср), 974 (сл), 878 (сл), 801 (ср), 698 (ср), 557 (сл); $M_w = 303,93$. Элементный анализ: рассчитано: С, 47,03; Н, 1,97; N, 9,14; S, 41,85; найдено: С, 47,05; Н, 1,94; N, 9,12; S, 40,85.

4,8-Дихлор-3,7-дигидробензо[1,2-d:4,5-d']бис(оксазол)-2,6-дитион (H_2L^9)

Смесь 2,5-диамино-3,6-дихлор-1,4-бензохинона (1 г, 4,83 ммоль), сероуглерода (1,41 мл, 24,15 ммоль), девятиводного сульфида натрия (1,159 г, 4,83 ммоль) в ДМСО (15 мл) грели при температуре 100 °С при интенсивном перемешивании в течение 12 часов в атмосфере аргона. Затем смесь охлаждали до комнатной температуры, добавляли эквивалентный объем водного раствора NaOH (1 г) и перемешивали в течение 30 минут до выпадения осадка в виде элементарной серы. Раствор реакционной смеси отфильтровывали и подкисляли HCl (1 Н) до pH = 3-4. Полученный творожистый осадок промывали водой, сушили в вакууме при 100 °С в течение 2 часов. H_2L^9 выделяли в виде бурого порошка с выходом 1,26 г (89%). ^{13}C ЯМР (ДМСО- d_6) δ (м.д.): 95,80, 127,87, 142,90, 180,41; ИК-спектр (вазелиновое масло, ν , cm^{-1}): 466 (сл), 520 (с), 559 (сл), 572 (сл), 661 (ср), 903 (ср), 922 (с), 995 (с), 1136 (с), 1235 (с), 1400 (ср), 1533 (ср), 1559 (с), 1580 (сл), 1752 (сл), 3074 (с); $M_w = 292,09$. Элементный анализ: рассчитано: С, 32,78; Н, 0,69; N, 9,56; S, 21,87; найдено: С, 32,74; Н, 0,68; N, 9,52; S, 21,68.

3,7-Дигидробензо[1,2-d:4,5-d']бис(тиазол)-2,6-дион (H_2L^{10})

Через смесь 2,5-диаминобензол-1,4-дитиол дигидрохлорида (1,0 г, 4,08 ммоль), NaOH (0,36 г, 8,98 ммоль), K_2CO_3 (3,38 г, 24,49 ммоль) и серы (0,52 г, 16,33 ммоль) в ДМФА (15 мл) в течение 8 часов при комнатной температуре и интенсивном перемешивании пропускали монооксид углерода до образования белой суспензии. Затем через образовавшуюся суспензию в течение 1 часа пропускали ток кислорода при интенсивном перемешивании, после чего добавляли эквивалентный объем воды. Реакционную смесь фильтровали и подкисляли фильтрат HCl (1 Н) до pH 3–5. Образовавшийся бежевый осадок отфильтровывали, промывали большим объемом воды и высушивали в вакууме при 100 °С в течение 1 часа. H_2L^{10} выделяли в виде бежевого порошка с выходом 0,745 г (82%). 1H ЯМР (ДМСО- d_6) δ (м.д.) = 7,34 (с), 11,87 (с); ^{13}C ЯМР (ДМСО- d_6) δ (м.д.) = 105,3, 122,4, 131,9, 170,0; ИК-спектр (вазелиновое масло, ν , cm^{-1}): 447 (сл), 542 (ср), 623 (сл), 641 (ср), 656 (сл), 689 (ср), 848 (с), 1100 (сл), 1186 (с), 1243 (ср), 1264 (сл), 1498 (сл), 1667 (с), 3094 (ср), 3330 (сл); $M_w = 224,02$. Элементный анализ: рассчитано: С, 42,85; Н, 1,80; N, 12,49; S, 28,59; найдено: С, 42,74; Н, 1,76; N, 12,39; S, 27,91.

3,7-Дигидро[1,2-d:4,5-d']бис(оксазол)-2,6-дион (H_2L^{11})

Синтез проводили аналогично H_2L^{10} из 2,5-диаминобензол-1,4-диол дигидрохлорида (1 г, 4,69 ммоль), NaOH (0,38 г, 9,38 ммоль), K_2CO_3 (3,88 г, 28,14 ммоль) и серы (0,6 г, 18,76 ммоль). H_2L^{11} выделяли в виде серого порошка с выходом 0,43 г (48 %). 1H ЯМР (ДМСО- d_6) δ (м.д.) = 7,14 (с), 11,55 (с); ^{13}C ЯМР (ДМСО- d_6) δ (м.д.) = 93,9, 125,1, 139,8, 155,0; ИК-спектр (вазелиновое масло, ν , cm^{-1}): 3223 (с), 1414 (ср), 1261 (ср), 1115 (ср), 1061 (ср), 1026 (с), 958 (ср), 901 (ср), (843 (с), 551 (с), 470 (с); M_w = 191,95. Элементный анализ: рассчитано: С, 50,01; Н, 2,10; N, 14,58; найдено: С, 49,74; Н, 2,08; N, 14,52.

3,7-Дигидробензо[1,2-d:4,5-d']диимидазол-2,6-дион (H_2L^{12})

Синтез проводили аналогично H_2L^{10} из 1,2,4,5-тетрааминобензол тетрахлорида (1 г, 3,52 ммоль), NaOH (0,27 г, 9,38 ммоль), K_2CO_3 (3,91 г, 21,12 ммоль) и серы (0,45 г, 14,08 ммоль). H_2L^{11} выделяли в виде серого порошка с выходом 0,3 г (45 %). 1H ЯМР (ДМСО- d_6) δ (м.д.) = 6,50 (с), 8,54 (с), 10,30 (с); ^{13}C ЯМР (ДМСО- d_6) δ (м.д.) = 91,2, 124,2, 155,6; ИК-спектр (вазелиновое масло, ν , cm^{-1}): 3340 (сл), 3137 (ср), 2050 (сл), 1674 (с), 1479 (ср), 1352 (ср), 1317 (ср), 1202 (с), 1176 (с), 1032 (с), 847 (с), 819 (ср), 773 (ср), 748 (с), 681 (с), 580 (с); M_w = 190,19. Элементный анализ: рассчитано: С, 50,53; Н, 3,18; N, 29,46; найдено: С, 50,48; Н, 3,16; N, 29,41.

Реакции амидов щелочных металлов со свободными лигандами H_2L^1 - H_2L^{12}

$Na_2L^1(DME)_4$. Раствор $NaN(SiMe_3)_2$ (141,4 мг, 0,78 ммоль) в ДМЭ (5 мл) приливали к порошку H_2L^1 (100 мг, 0,39 ммоль). Реакционную смесь обрабатывали ультразвуком в течение 30 минут при температуре 50 °С. Затем летучие продукты удаляли в вакууме при нагревании до 70 °С в течение 1 часа. Целевой продукт выделяли в виде порошка бежевого цвета с выходом 241,2 мг (93%). ИК-спектр (вазелиновое масло, ν , cm^{-1}): 1603 (ср), 1557 (сл), 1523 (ср), 1328 (ср), 1302 (сл), 1260 (с), 1193 (сл), 1079 (сл), 1016 (с), 987 (с), 801 (с), 687 (с), 657 (сл), 580 (ср). Элементный анализ: рассчитано: С, 43,36; Н, 6,97; N, 4,21; S, 19,29; найдено: С, 43,29; Н, 6,95; N, 4,18; S, 18,24. Кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа, были получены перекристаллизацией из ДМЭ.

$Na_2L^2(DME)_4$. Синтез проводили аналогично $Na_2L^1(DME)_4$ из H_2L^2 (100 мг, 0,34 ммоль) и $NaN(SiMe_3)_2$ (124 мг, 0,68 ммоль). Целевой продукт выделяли в виде белого порошка с выходом 227,7 мг (95%). ^{19}F ЯМР (ДМЭ) δ (м.д.): -145,71 (д), -163,08 (д); ИК-спектр (вазелиновое масло, ν , cm^{-1}): 3049 (с), 1630 (ср), 1611 (ср), 1569 (сл), 1507 (ср), 1429 (ср), 1263 (ср), 1193 (ср), 1083 (ср), 1016 (с), 845 (ср), 650 (ср), 547 (ср), 528 (ср). Элементный анализ: рассчитано: С, 41,13; Н, 6,33; N, 4,00; S, 18,30; найдено: С, 41,06; Н, 6,26; N, 3,93; S, 17,99.

Na₂L³(DME)₄. Синтез проводили аналогично Na₂L¹(DME)₄ из H₂L³ (100 мг, 0,34 ммоль) и NaN(SiMe₃)₂ (124 мг, 0,68 ммоль). Целевой продукт выделяли в виде белого порошка с выходом 225,3 мг (94%). ¹⁹F ЯМР (ДМЭ) δ (м.д.): -119,16 (д), -146,43 (д); ИК-спектр (вазелиновое масло, ν, см⁻¹): 3049 (с), 1630 (ср), 1611 (ср), 1569 (сл), 1507 (ср), 1429 (ср), 1263 (ср), 1193 (ср), 1083 (ср), 1016 (с), 845 (ср), 650 (ср), 547 (ср), 528 (ср). Элементный анализ: рассчитано: С, 41,13; Н, 6,33; N, 4,00; S, 18,30; найдено: С, 41,08; Н, 6,27; N, 3,95; S, 17,98. Кристаллы для РСА получали перекристаллизацией из ДМЭ.

Na₂L⁴(DME)₄. Синтез проводили аналогично Na₂L¹(DME)₄ из H₂L⁴ (100 мг, 0,227 ммоль) и NaN(SiMe₃)₂ (82,27 мг, 0,454 ммоль). Целевой продукт выделяли в виде белого порошка с выходом 187,4 мг (97%). ¹⁹F ЯМР (ДМЭ) δ (м.д.): -117,17 (т), -142,83 (д), -157,77 (дд); ИК-спектр (вазелиновое масло, ν, см⁻¹): 3082 (с), 1637 (с), 1512 (с), 1490 (с), 1262 (ср), 1225 (ср), 1165 (сл), 1103 (с), 910 (ср), 801 (ср), 772 (ср), 748 (с), 665 (ср), 643 (с), 625 (ср). Элементный анализ: рассчитано: С, 42,34; Н, 5,45; N, 3,29; S, 15,07; найдено: С, 42,28; Н, 5,44; N, 3,29; S, 14,77.

[Na₂L⁵(DME)₂]_n. Синтез проводили аналогично Na₂L¹(DME)₄ из H₂L⁵ (100 мг, 0,39 ммоль) и NaN(SiMe₃)₂ (141,4 мг, 0,78 ммоль). Целевое соединение выделяли в виде бесцветных кристаллов с выходом 168,6 мг (65%). ИК-спектр (вазелиновое масло, ν, см⁻¹): 1740 (ср), 1518 (с), 1403 (с), 1362 (ср), 1292 (ср), 1249 (ср), 1202 (сл), 1168 (ср), 1157 (ср), 1133 (ср), 1098 (сл), 1032 (ср), 1018 (ср), 987 (ср), 873 (с), 857 (с), 844 (ср), 805 (сл), 686 (ср), 666 (с), 604 (ср), 568 (ср), 546 (сл). Элементный анализ: рассчитано: С, 43,36; Н, 6,97; N, 4,21; S, 19,29; найдено: С, 43,27; Н, 6,96; N, 4,19; S, 18,67. Кристаллы для РСА брали непосредственно из реакционной ампулы.

[Na₂L⁵(THF)₄]_n. К 50 мг [Na₂L⁵(DME)₂]_n приливали 5 мл ТГФ и обрабатывали ультразвуком в течение 10 минут. Реакционную смесь грели в течение 2 часов при температуре 80 °С, а затем выдерживали при комнатной температуре в течение 50 суток. Образовавшиеся бордовые кристаллы [Na₂L⁵(THF)₄]_n декантировали, промывали холодным гексаном, сушили в вакууме при комнатной температуре и выделяли с выходом 19,63 мг (45%). ИК-спектр (вазелиновое масло, ν, см⁻¹): 1728 (сл), 1411 (с), 1292 (ср), 1263 (ср), 1213 (ср), 1180 (ср), 1142 (сл), 1050 (с), 991 (с), 920 (с), 899 (с), 872 (ср), 850 (ср), 656 (ср), 600 (ср). Элементный анализ: рассчитано: С, 49,64; Н, 4,51; N, 4,82; S, 22,09; найдено: С, 49,63; Н, 4,52; N, 4,81; S, 21,59. Кристаллы для РСА брали непосредственно из реакционной ампулы.

Li₂L⁵(DME)₄. К суспензии H₂L⁵ (100 мг, 0,39 ммоль) в ДМЭ (5 мл), полученной после обработки ультразвуком, добавляли бесцветный раствор LiN(SiMe₃)₂ (130,5 мг, 0,781 ммоль) в ДМЭ (5 мл). После смешивания наблюдали изменение цвета раствора на желтый

и образование бежевого осадка. Реакционную ампулу запаивали, обрабатывали ультразвуком в течение 15 мин, затем выдерживали в течение 24 ч при температуре 5 °С. Образовавшиеся бесцветные кристаллы отделяли фильтрованием, промывали холодным гексаном, сушили в вакууме при комнатной температуре и выделяли с выходом 157,4 мг (63%). ИК-спектр (вазелиновое масло, ν , см^{-1}): 456 (ср), 498 (сл), 567 (сл), 602 (ср), 665 (ср), 680 (сл), 831 (сл), 997 (с), 1007 (с), 1052 (с), 1099 (ср), 1116 (ср), 1191 (сл), 1220 (ср), 1246 (ср), 1412 (ср), 1615 (ср), 1766 (сл), 2386 (сл), 3069 (сл). Элементный анализ: рассчитано: С, 45,85; Н, 6,73; N, 4,46; S, 20,40; найдено: С, 45,64; Н, 6,57; N, 4,41; S, 19,85. Кристаллы для РСА брали непосредственно из реакционной ампулы.

$[\text{Li}_2\text{L}^5(\text{DMSO})_4(\text{DMSO})_2]_n$. $\text{Li}_2\text{L}^5(\text{DME})_4$ (117 мг, 0,186 ммоль) растворяли в ДМСО (3 мл). Полученный раствор помещали в одно из отделений вакуумированной h-образной трубки, в другом отсеке которой находилось 10 мл диэтилового эфира. В течение 12 ч происходила самопроизвольная конденсация эфира к раствору $\text{Li}_2\text{L}^5(\text{DME})_4$ в ДМСО. Наблюдали образование кристаллов $[\text{Li}_2\text{L}^5(\text{DMSO})_4(\text{DMSO})_2]_n$. Образовавшиеся бесцветные кристаллы отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром, высушивали в вакууме при комнатной температуре и выделяли с выходом 54,8 мг (40%). ИК-спектр (вазелиновое масло, ν , см^{-1}): 474 (сл), 603 (сл), 623 (сл), 662 (ср), 681 (сл), 875 (ср), 992 (с), 1012 (с), 1209 (ср), 1352 (с), 1401 (ср), 1583 (ср), 1744 (сл), 2240 (сл), 3070 (сл). Элементный анализ: рассчитано: С, 32,59; Н, 5,20; N, 3,80; S, 43,50; найдено: С, 32,41; Н, 5,16; N, 3,73; S, 42,97. Кристаллы для РСА брали непосредственно из реакционной ампулы.

$[\text{Li}_2\text{L}^5(\text{DMSO})_4(\text{THF})_2]_n$ Синтез проводили аналогично $[\text{Li}_2\text{L}^5(\text{DMSO})_4(\text{DMSO})_2]_n$ из $\text{Li}_2\text{L}^5(\text{DME})_4$ (140,2 мг, 0,222 ммоль) при конденсации ТГФ вместо диэтилового эфира. Образовавшиеся бесцветные кристаллы отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром, высушивали в вакууме при комнатной температуре и выделяли с выходом 72,4 мг (45%). ИК-спектр (вазелиновое масло, ν , см^{-1}): 456 (ср), 546 (сл), 601 (сл), 654 (ср), 681 (сл), 695 (сл), 871 (с), 990 (с), 1022 (с), 1057 (с), 1211 (ср), 1405 (с), 1617 (сл), 1733 (сл), 1808 (сл), 2243 (сл), 3071 (сл). Элементный анализ: рассчитано: С, 39,76; Н, 5,84; N, 3,86; S, 35,38; найдено: С, 39,42; Н, 5,71; N, 3,82; S, 34,87. Кристаллы для РСА брали непосредственно из реакционной ампулы.

$[\text{Na}_2\text{L}^6(\text{DME})_2]_n$. Синтез проводили аналогично $\text{Na}_2\text{L}^1(\text{DME})_4$ из H_2L^6 (100 мг, 0,45 ммоль) и $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ (163 мг, 0,9 ммоль). Целевое соединение выделяли в виде бесцветных кристаллов с выходом 143 мг (71%). ИК-спектр (вазелиновое масло, ν , см^{-1}): 454 (сл), 493 (сл), 820 (сл), 861 (сл), 1018 (сл), 1030 (сл), 1061 (сл), 1102 (сл), 1243 (ср), 1405 (сл), 1417 (сл). Элементный анализ: рассчитано: С, 42,66; Н, 5,37; N, 6,22; S, 14,23; найдено: С, 42,53; Н, 5,35; N, 6,19; S, 13,84.

[Na₂L⁶(DMSO)₄]_n. Раствор NaN(SiMe₃)₂ (163 мг, 0,9 ммоль) в ТГФ (5 мл) приливали к суспензии H₂L⁶ (100 мг, 0,45 ммоль) в ТГФ. Растворитель и летучие продукты удаляли в вакууме и приливали ДМСО (2 мл). Реакционную смесь грели в течение 5 минут при температуре 100 °С и выдерживали при комнатной температуре в течение 24 часов. Образовавшиеся бесцветные кристаллы отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром, высушивали в вакууме при комнатной температуре и выделяли с выходом 109 мг (42%). ИК-спектр (вазелиновое масло, ν, см⁻¹): 448 (сл), 497 (с), 615 (сл), 635 (сл), 675 (сл), 808 (сл), 867 (сл), 875 (ср), 1018 (с), 1057 (с), 1104 (сл), 1135 (ср), 1237 (ср), 1395 (сл), 1415 (сл), 1693 (сл). Элементный анализ: рассчитано: С, 33,09; Н, 4,51; N, 4,82; S, 33,12; найдено: С, 32,88; Н, 4,81; N, 4,76; S, 32,14. Кристаллы для РСА брали непосредственно из реакционной ампулы.

Na₂L⁸(DME)₄. Раствор NaN(SiMe₃)₂ (119 мг, 0,658 ммоль) в ДМЭ (5 мл) приливали к порошку H₂L⁸ (100,6 мг, 0,329 ммоль). Реакционную ампулу запаивали и обрабатывали ультразвуком в течение 10 минут. Полученную суспензию грели в течение 2 часов при температуре 90 °С, а затем выдерживали при комнатной температуре в течение 12 часов. Образовавшиеся желтоватые кристаллы декантировали, промывали гексаном и высушивали в вакууме при комнатной температуре и выделяли с выходом 110,2 мг (47%). ИК-спектр (вазелиновое масло, ν, см⁻¹): 1619 (ср), 1570 (ср), 1516 (ср), 1356 (ср), 1280 (с), 1236 (ср), 1121 (сл), 1057 (ср), 1021 (сл), 974 (сл), 787 (ср), 696 (ср), 557 (сл). Элементный анализ: рассчитано: С, 47,11; Н, 6,64; N, 3,92; S, 17,97; найдено: С, 47,08; Н, 6,63; N, 3,92; S, 17,16. Кристаллы для РСА брали непосредственно из реакционной ампулы.

Na₂L⁹(DME)₄. Синтез проводили аналогично Na₂L¹(DME)₄ из H₂L⁹ (100 мг, 0,341 ммоль) и NaN(SiMe₃)₂ (123,6 мг, 0,682 ммоль). Целевое соединение выделяли в виде бесцветных кристаллов с выходом 171,3 мг (72%). ИК-спектр (вазелиновое масло, ν, см⁻¹): 466 (ср), 503 (с), 585 (сл), 622 (сл), 646 (сл), 683 (ср), 754 (ср), 823 (ср), 873 (с), 905 (с), 995 (с), 1048 (с), 1258 (с), 1339 (с), 1496 (ср), 1580 (сл), 1620 (сл), 1922 (сл). Элементный анализ: рассчитано: С, 52,11; Н, 6,56; N, 3,80; S, 8,69; найдено: С, 52,02; Н, 6,54; N, 3,79; S, 8,51.

Li₂L⁹(THF)₆. Синтез проводили аналогично Na₂L¹(DME)₄ из H₂L⁹ (100 мг, 0,341 ммоль) и LiN(SiMe₃)₂ (109,8 мг, 0,682 ммоль) в ТГФ (5 мл). Целевое соединение выделяли в виде бесцветных кристаллов с выходом 158 мг (63%). ИК-спектр (вазелиновое масло, ν, см⁻¹): 466 (ср), 503 (с), 585 (сл), 622 (сл), 646 (сл), 683 (ср), 754 (ср), 823 (ср), 873 (с), 905 (с), 995 (с), 1048 (с), 1258 (с), 1339 (с), 1496 (ср), 1580 (сл), 1620 (сл), 1922 (сл). Элементный анализ: рассчитано: С, 52,11; Н, 6,56; N, 3,80; S, 8,69; найдено: С, 52,02; Н, 6,54; N, 3,79; S, 8,51. Кристаллы для РСА брали непосредственно из реакционной ампулы.

[Na₂L¹⁰(DMSO)₄]_n. Синтез проводили аналогично [Na₂L⁶(DMSO)₄]_n из H₂L¹⁰ (100 мг, 0,45 ммоль) и NaN(SiMe₃)₂ (109 мг, 0,59 ммоль). Целевое соединение выделяли в виде бесцветных кристаллов с выходом 180 мг (47%). ИК-спектр (вазелиновое масло, ν, см⁻¹): 540 (ср), 626 (ср), 663 (с), 845 (ср), 883 (ср), 1020 (с), 1033 (с), 1059 (ср), 1201 (ср), 1221 (сл), 1403 (сл), 1589 (с). Элементный анализ: рассчитано: С, 33,09; Н, 4,51; N, 4,82; S, 33,12; найдено: С, 33,69; Н, 4,94; N, 4,92; S, 33,02. Кристаллы для РСА брали непосредственно из реакционной ампулы.

Реакции амидов лантаноидов со свободными лигандами H₂L⁵ и H₂L⁶

Реакция Nd(N(SiMe₃)₂)₃ и H₂L⁵. К суспензии H₂L⁵ (50 мг, 0,195 ммоль) в ТГФ (5 мл), полученной после перемешивания в ультразвуковой бане, приливали раствор Nd(N(SiMe₃)₂)₃ (81,3 мг, 0,13 ммоль) в ТГФ (5 мл). Перемешивали реакционную смесь в ультразвуковой бане в течение 10 мин. Удаляли растворитель и летучие продукты в вакууме. Для получения [Nd(DMSO)₈][L⁵]_{1.5} к осадку приливали 3 мл сухого ДМСО и грели образовавшуюся суспензию при температуре 60 °С до полного растворения с образованием истинного раствора. К полученному после нагревания раствору реакционной смеси в ДМСО осторожно добавляли эквивалентный объем 1,4-диоксана, не допуская перемешивания, для создания двухфазной системы. Ампулу с реакционной смесью запаивали и оставляли в неподвижном состоянии. Через 24 часа наблюдали образование светло-голубых кристаллов. Кристаллы целевого соединения отфильтровывали, промывали холодным гексаном, высушивали в вакууме и выделяли с выходом 91,45 мг (61 %). Для получения [Nd(DMSO)₃L⁵_{1.5}·0.5diox]_n из H₂L⁵ (47 мг, 0,185 ммоль) Nd(N(SiMe₃)₂)₃ (76,4 мг, 0,12 ммоль) к осадку, полученному из приливали 3 мл смеси ДМСО:1,4-диоксан в соотношении 1:9. Ампулу с образовавшейся суспензией запаивали и выдерживали при 70 °С в неподвижном состоянии. Через 1 неделю наблюдали образование светло-голубых кристаллов. Кристаллы отфильтровывали, промывали холодным гексаном, высушивали в вакууме. Кристаллы целевого соединения отфильтровывали, промывали холодным гексаном, высушивали в вакууме и выделяли с выходом 100 мг (52 %).

[Nd(DMSO)₈][L⁵]_{1.5}: ИК-спектр (вазелиновое масло, ν, см⁻¹): 2086 (сл), 1918 (сл), 1707 (сл), 1588 (сл), 1405 (ср), 1286 (сл), 1259 (ср), 1201 (ср), 1096 (ср), 1057 (сл), 1011 (с), 856 (сл), 802 (с), 712 (ср), 684 (сл), 677 (сл), 634 (с). Кристаллы для РСА брали непосредственно из реакционной ампулы.

[Nd(DMSO)₃L⁵_{1.5}·0.5diox]_n: Элементный анализ, рассчитано: С, 29,87; Н, 3,13; N, 5,22; S, 35,88; Nd, 17,93; найдено: С, 29,84; Н, 3,12; N, 5,24; S, 37,42; Nd, 17,95. ИК-спектр (вазелиновое масло, ν, см⁻¹): 3103 (сл), 2396 (сл), 2047 (сл), 1969 (сл), 1822 (сл), 1741 (сл), 1654 (сл), 1553 (сл), 1517 (ср), 1414 (с), 1293 (сл), 1252 (сл), 1119 (ср), 1050 (ср), 1009 (с), 958 (с), 870 (ср), 858 (сл), 853 (сл), 806 (сл), 669 (ср), 636 (сл), 614 (сл), 603 (сл), 566 (сл), 546 (сл). Кристаллы для PCA брали непосредственно из реакционной ампулы.

[Gd(DMSO)₈][L⁵]_{1.5}. Синтез проводили аналогично [Nd(DMSO)₈][L⁵] из H₂L⁵ (50 мг, 0,195 ммоль) и Gd(N(SiMe₃)₂)₃ (82,9 мг, 0,13 ммоль). Целевое соединение выделяли в виде бесцветных кристаллов с выходом 86,4 мг (57 %). ИК-спектр полученного соединения идентичен спектру [Nd(DMSO)₈][L⁵]. Кристаллы для PCA брали непосредственно из реакционной ампулы.

[Gd(DMSO)₃L⁵_{1.5}·0.5diox]_n. Синтез проводили аналогично [Nd(DMSO)₃L⁵_{1.5}·0.5diox]_n из H₂L⁵ (56 мг, 0,215 ммоль) и Gd(N(SiMe₃)₂)₃ (92,8 мг, 0,14 ммоль). Целевое соединение выделяли в виде бежевого порошка с выходом 104 мг (44 %). Элементный анализ, рассчитано: С, 29,39; Н, 3,08; N, 5,14; S, 35,31; Gd, 19,24; найдено: С, 29,34; Н, 3,09; N, 5,13; S, 36,22; Gd, 19,26. ИК-спектр полученного соединения идентичен спектру [Nd(DMSO)₃L⁵_{1.5}·0.5diox]_n.

[Er(DMSO)₈][L⁵]_{1.5}. Синтез проводили аналогично [Nd(DMSO)₈][L⁵] из H₂L⁵ (50 мг, 0,195 ммоль) и Er(N(SiMe₃)₂)₃ (84,3 мг, 0,13 ммоль). Целевое соединение выделяли в виде светло-розовых кристаллов с выходом 97,9 мг (64 %). ИК-спектр полученного соединения идентичен спектру [Nd(DMSO)₈][L⁵]. Кристаллы для PCA брали непосредственно из реакционной ампулы.

[Er(DMSO)₃L⁵_{1.5}·0.5diox]_n. Синтез проводили аналогично [Nd(DMSO)₃L⁵_{1.5}·0.5diox]_n из H₂L⁵ (45 мг, 0,175 ммоль) и Er(N(SiMe₃)₂)₃ (75,9 мг, 0,11 ммоль). Целевое соединение выделяли в виде розово-коричневого порошка с выходом 110 мг (57 %). Элементный анализ, рассчитано: С, 29,04; Н, 3,05; N, 5,08; S, 34,88; Er, 20,22; найдено: С, 29,03; Н, 3,04; N, 5,11; S, 35,67; Er, 20,24. ИК-спектр полученного соединения идентичен спектру [Nd(DMSO)₃L⁵_{1.5}·0.5diox]_n.

[Yb(DMSO)₈][L⁵]_{1.5}. Синтез проводили аналогично [Nd(DMSO)₈][L⁵] из H₂L⁵ (50 мг, 0,195 ммоль) и Yb(N(SiMe₃)₂)₃ (85 мг, 0,13 ммоль). Целевое соединение выделяли в виде светло-желтых кристаллов с выходом 90,6 мг (59 %). ИК-спектр полученного соединения

идентичен спектру $[\text{Nd}(\text{DMSO})_8][\text{L}^5]$. Кристаллы для PCA брали непосредственно из реакционной ампулы.

$[\text{Yb}(\text{DMSO})_3\text{L}^{5.5}\cdot 0.5\text{diox}]_n$. Синтез проводили аналогично $[\text{Nd}(\text{DMSO})_3\text{L}^{5.5}\cdot 0.5\text{diox}]_n$ из H_2L^5 (54 мг, 0,21 ммоль) и $\text{Yb}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$ (91 мг, 0,14 ммоль). Целевое соединение выделяли в виде оранжево-коричневого порошка с выходом 98 мг (42 %). Элементный анализ, рассчитано: С, 28.83; Н, 3.02; N, 5.04; S, 34.64; Yb, 20.77; найдено: С, 28.85; Н, 3.04; N, 5.06; S, 34.94, Yb, 20.79. ИК-спектр полученного соединения идентичен спектру $[\text{Nd}(\text{DMSO})_3\text{L}^{5.5}\cdot 0.5\text{diox}]_n$.

$[\text{Nd}(\text{DMSO})_8][\text{L}^6]$. Синтез проводили аналогично $[\text{Nd}(\text{DMSO})_8][\text{L}^5]$ из H_2L^6 (52 мг, 0,225 ммоль) и $\text{Nd}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$ (93 мг, 0,15 ммоль). Целевое соединение выделяли в виде светло-желтых кристаллов с выходом 117 мг (71 %). ИК-спектр (вазелиновое масло, ν , см^{-1}): 2059 (ср), 1663 (ср), 1248 (с), 1119 (сл), 1084 (сл), 1006 (с), 962 (ср), 872 (сл), 816 (сл), 613 (сл), 565 (сл), 507 (ср), 494 (сл). Кристаллы для PCA брали непосредственно из реакционной ампулы.

$[\text{Gd}(\text{DMSO})_8][\text{L}^6]$. Синтез проводили аналогично $[\text{Nd}(\text{DMSO})_8][\text{L}^5]$ из H_2L^6 (47 мг, 0,21 ммоль) и $\text{Gd}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$ (89 мг, 0,14 ммоль). Целевое соединение выделяли в виде светло-желтых кристаллов с выходом 92 мг (59 %). ИК-спектр полученного соединения идентичен спектру $[\text{Nd}(\text{DMSO})_8][\text{L}^6]$. Кристаллы для PCA брали непосредственно из реакционной ампулы.

$[\text{Tb}(\text{DMSO})_8][\text{L}^6]$. Синтез проводили аналогично $[\text{Nd}(\text{DMSO})_8][\text{L}^5]$ из H_2L^6 (50 мг, 0,223 ммоль) и $\text{Tb}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$ (95 мг, 0,149 ммоль). Целевое соединение выделяли в виде светло-желтых кристаллов с выходом 90 мг (54 %). ИК-спектр полученного соединения идентичен спектру $[\text{Nd}(\text{DMSO})_8][\text{L}^6]$. Кристаллы для PCA брали непосредственно из реакционной ампулы.

$[\text{Er}(\text{DMSO})_8][\text{L}^6]$. Синтез проводили аналогично $[\text{Nd}(\text{DMSO})_8][\text{L}^5]$ из H_2L^6 (49 мг, 0,22 ммоль) и $\text{Er}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$ (94,7 мг, 0,147 ммоль). Целевое соединение выделяли в виде светло-желтых кристаллов с выходом 113,9 мг (69 %). ИК-спектр полученного соединения идентичен спектру $[\text{Nd}(\text{DMSO})_8][\text{L}^6]$. Кристаллы для PCA брали непосредственно из реакционной ампулы.

$[\text{Yb}(\text{DMSO})_8][\text{L}^6]$. Синтез проводили аналогично $[\text{Nd}(\text{DMSO})_8][\text{L}^5]$ из H_2L^6 (48 мг, 0,215 ммоль) и $\text{Yb}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$ (93 мг, 0,143 ммоль). Целевое соединение выделяли в виде

светло-желтых кристаллов с выходом 119,7 мг (74 %). ИК-спектр полученного соединения идентичен спектру $[\text{Nd}(\text{DMSO})_8][\text{L}^6]$. Кристаллы для РСА брали непосредственно из реакционной ампулы.

$[\text{Gd}_2\text{L}^6_3(\text{DMSO})_{10}]$. Синтез проводили аналогично $[\text{Nd}(\text{DMSO})_3\text{L}^{5.5\cdot 0.5\text{diox}}]_n$ из H_2L^6 (52 мг, 0,23 ммоль) и $\text{Gd}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$ (98 мг, 0,153 ммоль). Целевое соединение выделяли в виде оранжево-коричневого порошка с выходом 132,1 мг (49 %). Элементный анализ, рассчитано: С, 41.52; Н, 4.26; N, 5.38; S, 12.31; найдено: С, 41.41; Н, 4.24; N, 5.33; S, 11.71. ИК-спектр (вазелиновое масло, ν , cm^{-1}): 2057 (ср), 1656 (с), 1418 (ср), 1401 (ср), 1293 (ср), 1247 (с), 1137 (ср), 1119 (с), 1086 (с), 1055 (ср), 1005 (с), 963 (ср), 870 (ср), 846 (сл), 614 (ср), 506 (с), 494 (ср), 457 (сл). Кристаллы для РСА брали непосредственно из реакционной ампулы.

$[\text{Tb}_2\text{L}^6_3(\text{DMSO})_{10}]$. Синтез проводили аналогично $[\text{Nd}(\text{DMSO})_3\text{L}^{5.5\cdot 0.5\text{diox}}]_n$ из H_2L^6 (53 мг, 0,235 ммоль) и $\text{Tb}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$ (100 мг, 0,157 ммоль). Целевое соединение выделяли в виде оранжево-коричневого порошка с выходом 116,43 мг (42 %). Элементный анализ, рассчитано: С, 41.43; Н, 4.25; N, 5.37; S, 12.29; найдено: С, 41.38; Н, 4.23; N, 5.33; S, 11.62. ИК-спектр полученного соединения идентичен спектру $[\text{Gd}_2\text{L}^6_3(\text{DMSO})_{10}]$. Кристаллы для РСА брали непосредственно из реакционной ампулы.

$[\text{Nd}(\text{DMSO})_3\text{L}^{6.1.5\cdot 0.5\text{diox}}]_n$. Синтез проводили аналогично $[\text{Nd}(\text{DMSO})_3\text{L}^{5.5\cdot 0.5\text{diox}}]_n$ из H_2L^6 (53 мг, 0,235 ммоль) и $\text{Nd}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$ (97 мг, 0,156 ммоль). Целевое соединение выделяли в виде оранжево-коричневого порошка с выходом 146 мг (62 %). Элементный анализ, рассчитано: С, 41.36; Н, 4.30; N, 5.79; S, 13.25; рассчитано: С, 41.29; Н, 4.28; N, 5.71; S, 12.74. ИК-спектр (вазелиновое масло, ν , cm^{-1}): 2063 (ср), 1656 (сл), 1241 (с), 1216 (сл), 1137 (ср), 1106 (сл), 1076 (сл), 1042 (сл), 1025 (сл), 1007 (сл), 961 (ср), 901 (сл), 870 (сл), 822 (сл), 805 (сл), 511 (ср), 498 (с), 463 (сл), 453 (сл). Кристаллы для РСА брали непосредственно из реакционной ампулы.

$\{[\text{Yb}_2\text{L}^6_2(\text{DMSO})_{10}][\text{L}^6]\cdot 2\text{diox}\}_n$. Синтез проводили аналогично $[\text{Nd}(\text{DMSO})_3\text{L}^{5.5\cdot 0.5\text{diox}}]_n$ из H_2L^6 (50 мг, 0,223 ммоль) и $\text{Yb}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$ (97 мг, 0,149 ммоль). Целевое соединение выделяли в виде оранжево-коричневого порошка с выходом 202 мг (64 %). Элементный анализ, рассчитано: С, 42.12; Н, 4.56; N, 4.75; S, 10.88; найдено: С, 42.12; Н, 4.56; N, 4.75; S, 10.88. ИК-спектр (вазелиновое масло, ν , cm^{-1}): 2067 (ср), 1658 (ср), 1477 (ср), 1262 (сл), 1243 (ср), 1218 (сл), 1139 (ср), 1106 (сл), 1040 (ср), 1029 (ср), 1009

(с), 963 (с), 876 (ср), 857 (ср), 809 (сл), 509 (ср), 498 (ср), 465 (ср), 451 (ср). Кристаллы для РСА брали непосредственно из реакционной ампулы.

Синтез МОКП двухвалентных лантаноидов с тетрацианидоборатным линкером

{Eu[B(CN)₄]₂•THF}_n. К раствору EuI₂(THF)₂ (300 мг, 0,545 ммоль) в THF (10 мл) добавили раствор NH₄[B(CN)₄] (145 мг, 1,09 ммоль) в ТГФ (10 мл). При медленном уменьшении объема вдвое в течение 12 часов наблюдали образование оранжевых кристаллов. Кристаллы промыли холодным ТГФ и высушили в вакууме, получив целевое соединение с выходом 54,5 мг (22%). Элементный анализ: найдено: С, 31,64; Н, 1,95; N, 25,11; Eu, 32,72; рассчитано: С, 31,76; Н, 1,78; N, 24,69; Eu, 33,48. ИК-спектр (вазелиновое масло, ν, см⁻¹): 505 (с), 567 (сл), 609 (сл), 806 (ср), 945 (с), 980 (с), 1020 (сл), 1073 (ср), 1208 (сл), 1710 (сл), 2264 (сл). ИК-спектр (фторированное масло, ν, см⁻¹) С-Н_{ТГФ}: 2964 (с), 2850 (с). ТГА: Δm 16,9% (70–250°C), рассчитано: 15,8% на молекулу ТГФ. Элементный анализ: найдено: С, 25,24; Н, 0,03; N, 29,20; Eu, 39,69; рассчитано: С, 25,17; Н, 0,03; N, 29,35; Eu, 39,81. Кристаллы для РСА брали непосредственно из реакционной ампулы.

{Yb[B(CN)₄]₂•THF}_n. Синтез проводили аналогично {Eu[B(CN)₄]₂•THF}_n из YbI₂(THF)₂ (300 мг, 0,525 ммол) and NH₄[B(CN)₄] (139,5 мг, 1,05 ммол). При смешивании растворов сразу наблюдали образование целевого продукта в виде мелко-кристаллического осадка вишневого цвета с выходом 84.8 мг (34 %). Элементный анализ: найдено: С, 30.16; Н, 1.92; N, 24.31; Yb, 35.83; рассчитано: С, 30.35; Н, 1.70; N, 23.59; Yb, 36.44. ИК-спектр полученного соединения идентичен {Eu[B(CN)₄]₂•THF}_n.

{Eu[B(CN)₄]₂}_n. Для удаления ТГФ грели {Eu[B(CN)₄]₂•THF}_n в вакууме при 300°C в течение 6 ч. В ИК-спектр в вазелиновом масле отсутствовали полосы, соответствующие С-О_{ТГФ}: 1073 (м). В ИК-спектре во фторированном масле отсутствовали полосы, соответствующие С-Н_{ТГФ}: 2964 (с), 2850 (с). По данным РСА из пор было удалено 93,1 % молекул ТГФ.

ВЫВОДЫ

1. Получены новые полициклические органические соединения H_2L^2 - H_2L^{12} , содержащие два тиазол-, оксазол- или имидазольных фрагмента, а также функциональные тио- или оксо-группы, являющиеся потенциальными линкерами для синтеза МОКП.
2. Синтезированы координационные соединения натрия и лития с лигандами H_2L^1 - H_2L^6 , H_2L^8 - H_2L^{10} . Установлено, что реакции с лигандами H_2L^2 - H_2L^4 , H_2L^8 и H_2L^9 приводят к образованию молекулярных комплексов, а H_2L^5 , H_2L^6 , H_2L^{10} - 1D или 2D МОКП.
3. Определены энергии триплетов уровней дианионных лигандов L^1 - L^6 , L^8 и L^{10} .
4. На основе H_2L^5 и H_2L^6 , содержащих функциональные тиольные группы, получены ионные комплексы, 1D или 2D МОКП с трехвалентными лантаноидами (Nd, Gd, Tb, Er, Yb), обладающие металл-центрированной ФЛ.
5. 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 химической 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 СОКРАЩЕНИЙ

| | |
|--------------|--|
| КП | Координационный полимер |
| МОКП | Металл-органический координационный полимер |
| ИК | Инфракрасный |
| УФ | Ультрафиолетовый |
| OLED | Organic light emitting diod(органический светоизлучающий диод) |
| ad | Адипиновая кислота |
| phth | Фталиевая кислота |
| sc | Янтарная кислота |
| glut | Глутаровая кислота |
| bdc | Терефталевая кислота |
| ДМФА | Диметилформамид |
| ndc | 2,6-Нафталиндикарбоновая кислота |
| btc | 1,3,5-бензолтрикарбоновая (тримезиновая) кислота |
| btb | 1,3,5-Трис-(4-карбоксифенил)бензол |
| ДМСО | Диметилсульфоксид |
| LMCT | Ligand to Metal Charge Transfer (перенос заряда с лиганда на металл) |
| btec | 1,2,4,5-бензолтетракарбоновая кислота |
| ntc | 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновая кислота |
| tcpb | 1,2,4,5-тетракис(4-карбоксифенил)бензол |
| dbpp | 4-(2,5-дикарбоксифеноксифталиевая кислота |
| dpe | 1,2-Ди(4-пиридил)этилен |
| bpe | 1,2-бис(4-пиридил)этан |
| ImH | Имидазол |
| pda | Пиридин-2,6-дикарбоновая кислота |
| bpydc | 2,2'-дипиридил-5,5'-дикарбоновая кислота |

| | |
|-----------------|---|
| carb | Карбазол |
| tzpy | 1,2,3-триазолопиридин |
| dpp-bian | 1,2-бис(2,6-диизопропилфенил)иминоаценафтен |
| bpm | 2,2'-бипиримидин |
| ТГФ | Тетрагидрофуран |
| ДМЭ | Диметоксиэтан |
| РСА | Рентгеноструктурный анализ |
| РФА | Рентгенофазовый анализ |
| diox | 1,4-диоксан |
| ТГА | Термогравиметрический анализ |
| РЗЭ | Редкоземельный элемент |
| ЯМР | Ядерный магнитный резонанс |

Результаты исследования Рогожина А.Ф. по теме диссертации опубликованы в статьях [173-178].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Agafonov, M. A. Metal-organic frameworks in Russia: from the synthesis and structure to functional properties and materials // M. A. Agafonov, E. V. Alexandrov, N. A. Artyukhova, G. E. Bekmukhamedov, V. A. Blatov, V. V. Butova, Y. M. Gayfulin, A. A. Garibyan, Z. N. Gafurov, Yu. G. Gorbunova, L. G. Gordeeva, M. S. Gruzdev, A. N. Gusev, G. L. Denisov, D. N. Dybtsev, Yu. Yu. Enakieva, A. A. Kagilev, A. O. Kantyukov, M. A. Kiskin, K. A. Kovalenko, A. M. Kolker, D. I. Kolokolov, Y. M. Litvinova, A. A. Lysova, N. V. Maksimchuk, Y. V. Mironov, Yu. V. Nelyubina, V. V. Novikov, V. I. Ovcharenko, A. V. Piskunov, D. M. Polyukhov, V. A. Polyakov, V. G. Ponomareva, A. S. Poryvaev, G. V. Romanenko, A. V. Soldatov, M. V. Solovyeva, A. G. Stepanov, I. V. Terekhova, O. Yu. Trofimova, V. P. Fedin, M. V. Fedin, O. A. Kholdeeva, A. Yu. Tsivadze, U. V. Chervonova, A. I. Cherevko, V. F. Shul'gin, E. S. Shutova, D. G. Yakhvarov // J. Struct. Chem. -2022.-V.63.-PP. 671–843.
2. Li, J.-R. Selective gas adsorption and separation in metal–organic frameworks / J.-R. Li, R. J. Kuppler, H.-C. Zhou // Chem. Soc. Rev. -2009.-V.38(5).-PP. 1477–1504.
3. Lee, J. Metal–organic framework materials as catalysts / J. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. T. Nguyen, J. T. Hupp // Chem. Soc. Rev. -2009.-V.38(5).-PP. 1450–1459.
4. Allendorf, M. D. Luminescent metal–organic frameworks / M. D. Allendorf, C. A. Bauer, R. K. Bhakta, R. J. T. Houk // Chem. Rev. -2012.-V.112(2).-PP. 105–1125.
5. Hefayathullah, M. Metal–organic frameworks for biomedical applications: A review / M. Hefayathullah, S. Singh, V. Ganesan, G. Maduraiveeran // Adv. Colloid Interface Sci. -2024.-V.331.-P. 103210.
6. Horcajada, P. Metal–organic frameworks in biomedicine / P. Horcajada, R. Gref, T. Baati, P. K. Allan, G. Maurin, P. Couvreur, G. Férey, R. E. Morris, C. Serre // Chem. Rev. -2012.-V.112(2).-PP. 1232–1268.
7. Furukawa, H. The chemistry and applications of metal–organic frameworks / H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi // Science. -2013.-V.341(6149).-P. 1230444.
8. Yusuf, V. F. Review on metal–organic framework classification, synthetic approaches, and influencing factors: Applications in energy, drug delivery, and wastewater treatment / V. F. Yusuf, T. K. H. Vu, Y. Fan, R. Bakhtiar, B.-L. Su // ACS Omega. -2022.-V.7(49).-PP. 44507–44531.
9. Li, D. Advances and applications of metal–organic frameworks (MOFs) in emerging technologies: A comprehensive review / D. Li, A. Yadav, H. Zhou, K. Roy, P. Thanasekaran, C. Lee // Global Challenges. -2023.-V.8.-P. 2300244.

10. Loiseau, T. A rationale for the large breathing of the porous aluminum terephthalate (MIL-53) upon hydration / T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, G. Férey // *Chem. Eur. J.* -2004.-V.10(6).-PP. 1373–1382.
11. Chui, S. S.-Y. A chemically functionalizable nanoporous material $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ / S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams // *Science*. -1999.-V.283(5405).-PP. 1148–1150.
12. Müller, M. Gas-phase loading of $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{btb})_2]$ (MOF-177) with organometallic CVD-precursors: inclusion compounds of the type $[\text{LnM}]_a@ \text{MOF-177}$ and the formation of Cu and Pd nanoparticles inside MOF-177 / M. Müller, O. I. Lebedev, R. A. Fischer // *J. Mater. Chem.* -2008.-V.18.-PP. 5274–5281.
13. Oktavian, R. Gas adsorption and framework flexibility of CALF-20 explored via experiments and simulations / R. Oktavian, R. Goeminne, L. T. Glasby, P. Song, R. Huynh, O. T. Qazvini, O. Ghaffari-Nik, N. Masoumifard, J. L. Cordiner, P. Hovington, V. Van Speybroeck, P. Z. Moghadam // *Nat. Commun.* -2024.-V.15(1).-P. 3898.
14. Saraci, F. Rare-earth metal–organic frameworks: from structure to applications / F. Saraci, V. Quezada-Novoa, P. R. Donnarumma, A. J. Howarth // *Chem. Soc. Rev.* -2020.-V.49.-PP. 7949–7977.
15. Bünzli, J.-C. G. Lanthanide luminescence for biomedical analyses and imaging / J.-C. G. Bünzli // *Chem. Rev.* -2010.-V.110(5).-PP. 2729–2755.
16. Crosby, G. A. Intramolecular energy transfer in ytterbium organic chelates / G. A. Crosby, M. Kasha // *Spectrochim. Acta.* -1958.-V.10(4).-PP. 377–382.
17. Bünzli, J.-C. G. Taking advantage of luminescent lanthanide ions / J.-C. G. Bünzli, C. Piguet // *Chem. Soc. Rev.* -2005.-V.34.-PP. 1048–1077.
18. Bünzli, J.-C. G. On the design of highly luminescent lanthanide complexes / J.-C. G. Bünzli // *Coord. Chem. Rev.* -2015.-V.293–294.-PP. 19–47.
19. Zhao, X. Metal–organic framework constructed by flexible ligands: A versatile platform towards efficient fluorescence sensing, adsorption separation and heterogeneous catalysis / X. Zhao, X. Miao // *Coord. Chem. Rev.* -2024.-V.502.-P. 215611.
20. Cavka, J. H. A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability / J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K. P. Lillerud // *J. Am. Chem. Soc.* -2008.-V.130(42).-PP. 13850–13851.
21. Chen, B. A microporous metal–organic framework for gas-chromatographic separation of alkanes / B. Chen, C. Liang, J. Yang, D. S. Contreras, Y. L. Clancy, E. B. Lobkovsky, O. M. Yaghi, S. Dai // *Angew. Chem. Int. Ed.* -2006.-V.45.-PP. 1390–1393.

22. Cao, R. Effect of lanthanide contraction on crystal structures of three-dimensional lanthanide–transition-metal supramolecular networks / R. Cao, D. Sun, Y. Liang, M. Hong, K. Tatsumi, Q. Shi // *Inorg. Chem.* -2002.-V.41(8).-PP. 2087–2094.
23. Liu, T.-F. Topology-guided design and syntheses of highly stable mesoporous porphyrinic zirconium metal–organic frameworks with high surface area / T.-F. Liu, D. Feng, Y.-P. Chen, L. Zou, M. Bosch, S. Yuan, Z. Wei, S. Fordham, K. Wang, H.-C. Zhou // *J. Am. Chem. Soc.* -2015.-V.137(1).-PP. 413–419.
24. Millward, A. R. Metal–organic frameworks with exceptionally high capacity for storage of carbon dioxide at room temperature / A. R. Millward, O. M. Yaghi // *J. Am. Chem. Soc.* -2005.-V.127(51).-PP. 17998–17999.
25. Wang, H. Metal-organic frameworks for low-concentration gases adsorption under ambient conditions: Characterization, modification, processing, shaping and applications / H. Wang, Y. Jiang, R. Han, Q. Liu, C. Liu, Z. Yan // *Coord. Chem. Rev.* -2025.-V.531.-P. 216464.
26. Bünzli, J.-C. G. Basics of lanthanide photophysics / J.-C. G. Bünzli, S. V. Eliseeva // In: *Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects*. Ed. P. Hänninen, H. Härmä. Berlin: Springer, 2010. P. 1–45.
27. Alzard, R. H. A new mode of luminescence in lanthanide oxalates metal–organic frameworks / R. H. Alzard, L. A. Siddig, N. Saleh, H. L. Nguyen, Q. A. T. Nguyen, T. H. Ho, V. Q. Bui, K. Sethupathi, P. K. Sreejith, A. Alzamly // *Sci. Rep.* -2022.-V.12.-P. 18812.
28. Chuasaard, T. Lanthanide coordination polymers of mixed phthalate/adipate for ratiometric temperature sensing in the upper-intermediate temperature range / T. Chuasaard, A. Ngamjarurojana, S. Surinwong, T. Konno, S. Bureekaew, A. Rujiwatra // *Inorg. Chem.* -2018.-V.57(5).-PP. 2620–2630.
29. Delgado, F. S. Crystal growth and structural remarks on malonate-based lanthanide coordination polymers / F. S. Delgado, P. Lorenzo-Luís, J. Pasán, L. Cañadillas-Delgado, O. Fabelo, M. Hernández-Molina, A. D. Lozano-Gorrín, F. Lloret, M. Julve, C. Ruiz-Pérez // *CrystEngComm.* -2016.-V.18.-PP. 7831–7842.
30. Wang, Z. A luminescent Terbium–Succinate MOF thin film fabricated by electrodeposition for sensing of Cu²⁺ in aqueous environment / Z. Wang, H. Liu, S. Wang, Z. Rao, Y. Yang // *Sensors and Actuators B: Chemical.* -2015.-V.220.-PP. 779–787.
31. Wang, C. A new series of lanthanide coordination polymers with 2,2'-bipyridine and glutaric acid: Synthesis, crystal structures and properties of [Ln(bipy)(glut)(NO₃)] / C. Wang, Z.-W. He, Y.-Y. Wang, S.-S. Han, S.-S. Chen // *Journal of Molecular Structure.* -2009.-V.931.-PP. 76–81.

32. Einkauf, J. D. Enhancing luminescence in lanthanide coordination polymers through dilution of emissive centers / J. D. Einkauf, K. L. Rue, H. A. Ten Hoeve, D. T. de Lill // *Journal of Luminescence*. -2018.-V.197.-PP. 412–417.
33. Huang, L. Hydrothermal synthesis and structural characterization of new lanthanide coordination polymers with pimelic acid and 1,10-phenanthroline / L. Huang, L.-P. Zhang, L.-P. Jin // *Journal of Molecular Structure*. -2004.-V.692.-PP. 169–175.
34. de Lill, D. T. Synthesis, structure, and photoluminescent properties of a substrate coordination polymer resulting from dimeric lanthanide building blocks / D. T. de Lill, A. M. Tareila, C. L. Cahill // *Inorganic Chemistry Communications*. -2009.-V.12.-PP. 191–194.
35. Jia, Y.-H. Two structural types of lanthanide–organic frameworks constructed from long-chain flexible sebacic acid: syntheses, luminescence sensing and magnetic properties / Y.-H. Jia, X. Liu, J. Zhou, Q.-P. Qin, J.-Y. Du // *New J. Chem.* -2025.-V.49.-PP. 11227–11240.
36. Chowdhuri, D. S. Topological aspects of lanthanide–adipate–aqua compounds / D. S. Chowdhuri, S. K. Jana, D. Hazari, E. Zangrando, S. Dalai // *Journal of Solid State Chemistry*. -2013.-V.203.-PP. 128–133.
37. Cui, G.-H. Hydrothermal synthesis, crystal structures and luminescent properties of two new Ln(III)–succinate (Ln = Eu, Tb) complexes exhibiting three dimensional networks / G.-H. Cui, J.-R. Li, R.-H. Zhang, X.-H. Bu // *Journal of Molecular Structure*. -2005.-V.740.-PP. 187–191.
38. Reineke, T. M. A microporous lanthanide–organic framework / T. M. Reineke, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi // *Angew. Chem. Int. Ed.* -1999.-V.38(17).-PP. 2590–2594.
39. Santos, J. C. C. Halogenated terephthalic acid “antenna effects” in lanthanide metal–organic frameworks / J. C. C. Santos, Y. Pramudya, M. Krstić, D.-H. Chen, B. L. Neumeier, C. Feldmann, W. Wenzel, E. Redel // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. -2020.-V.12(46).-PP. 52166–52174.
40. Nosov, V. G. Heterometallic europium(III)–lutetium(III) terephthalates as bright luminescent antenna MOFs / V. G. Nosov, A. S. Kupryakov, I. E. Kolesnikov, A. A. Vidyakina, I. I. Tumkin, S. S. Kolesnik, M. N. Ryazantsev, N. A. Bogachev, M. Yu. Skripkin, A. S. Mereshchenko // *Molecules*. -2022.-V.27.-P. 5763.
41. Kolesnik, S. S. Microcrystalline luminescent $(Eu_{1-x}Ln_x)_2(bdc)_3 \cdot nH_2O$ (Ln = La, Gd, Lu) antenna MOFs: Effect of dopant content on structure, particle morphology, and luminescent properties / S. S. Kolesnik, N. A. Bogachev, I. E. Kolesnikov, S. N. Orlov, M. N. Ryazantsev, G. González, M. Yu. Skripkin, A. S. Mereshchenko // *Molecules*. -2024.-V.29.-P. 532.

42. Psalti, A. E. Mixed-metal and mixed-ligand lanthanide metal–organic frameworks based on 2,6-naphthalenedicarboxylate: Thermally activated sensitization and white-light emission / A. E. Psalti, D. Andriotou, S. A. Diamantis, A. Chatz-Giachia, A. Pournara, M. J. Manos, A. Hatzidimitriou, T. Lazarides // *Inorg. Chem.* -2022.-V.61(30).-PP. 11959–11972.
43. Zhu, Y. 3D lanthanide metal–organic frameworks constructed from 2,6-naphthalenedicarboxylate ligand: Synthesis, structure, luminescence and dye adsorption / Y. Zhu, L. Wang, X. Chen, P. Wang, Y. Fan, P. Zhang // *J. Solid State Chem.* -2017.-V.251.-PP. 248–254.
44. Sun, L. A luminescent Eu-based MOFs material for the sensitive detection of nitro explosives and development of fingerprint / L. Sun, Y. Zhang, X.-s. Lv, H.-d. Li // *Inorg. Chem. Commun.* -2023.-V.156.-P. 111267.
45. Hao, J.-N. Amino-Decorated Lanthanide(III) Organic Extended Frameworks for Multi-Color Luminescence and Fluorescence Sensing / J.-N. Hao, B. Yan // *J. Mater. Chem. C.* -2014.-V.2.-PP. 6758–6764.
46. Smith, J. A. Supramolecular assembly of lanthanide-2,3,5,6-tetrafluoroterephthalic acid coordination polymers via fluorine...fluorine interactions: a platform for luminescent detection of Fe³⁺ and nitroaromatic compounds/ J. A. Smith, M. A. Singh-Wilmot, K. P. Carter, C. L. Cahill, J. August Ridenour // *New J. Chem.* -2016.-V.40.-PP. 7338–7349.
47. Hussain, S. Synthesis, Crystal Structures and, Magnetic and Photoluminescence Properties of Lanthanide-Based Metal–Organic Frameworks Constructed with 2,5-Dihydroxybenzene-1,4-dicarboxylic Acid / S. Hussain, X. Chen, W. T. A. Harrison, S. Ahmad, S. Sharif, J. Su, S. Muhammad, S. Li // *RSC Adv.* -2020.-V.10.-PP. 12841–12850.
48. Smith, J. A. (Y(III) naphthalene-2,6-dicarboxylate mixed-linker MOFs / J. A. Smith, M. A. Singh-Wilmot, K. P. Carter, C. L. Cahill, J. A. Ridenour // *New J. Chem.* -2020.-V.44.-PP. 12317–12330.
49. Amghouz, Z. Series of Metal–Organic Frameworks Assembled from Ln(III), Na(I) and Chiral Flexible–Achiral Rigid Dicarboxylates Exhibiting Tunable UV–Vis–IR Light Emission / Z. Amghouz, S. García-Granda, J. R. García, R. A. Sa Ferreira, L. Mafra, L. D. Carlos, J. Rocha // *Inorg. Chem.* -2012.-V.51(3).-PP. 1703–1716.
50. Hunter, L. R. (Z)-4,4'-Stilbene Dicarboxylic Acid, the Overlooked Metal–Organic Framework Linker / L. R. Hunter, J. K. G. Karlsson, J. D. Sellars, M. R. Probert // *CrystEngComm.* -2023.-V.25.-PP. 2353–2358.
51. Yudina, Y. A. Structures and Luminescent Properties of Rare-Earth Metal–Organic Framework Series with Thieno[3,2-b]thiophene-2,5-dicarboxylate / Y. A. Yudina, P. A. Demakov, A. A. Ryadun, V. P. Fedin, D. N. Dybtsev // *Crystals.* -2022.-V.12.-P. 1374.

52. Kumar, M. A Series of Lanthanide-Based Metal–Organic Frameworks Derived from Furan-2,5-dicarboxylate and Glutarate: Structure-Corroborated Density Functional Theory Study, Magnetocaloric Effect, Slow Relaxation of Magnetization, and Photoluminescence / M. Kumar, L.-H. Wu, M. Kariem, A. Franconetti, H. N. Sheikh, S.-J. Liu, S. C. Sahoo, A. Frontera // *Inorg. Chem.* -2019.-V.58.-PP. 3158–3171.
53. Wang, Q. Dual-Emitting Mixed-Lanthanide Metal–Organic Framework for Ratiometric and Quantitative Visual Detection of 2,6-Pyridine Dicarboxylic Acid / Q. Wang, Z. Li, J. Dong, X. Wang, W. Xiang, T. Xia, Y. He, D. Zhao // *Inorg. Chem.* -2023.-V.62.-PP. 9781–9793.
54. Serre, C. Synthesis, characterisation and luminescent properties of a new three-dimensional lanthanide trimesate: $M((C_6H_3)-(CO_2)_3)$ ($M = Y, Ln$) or MIL-78 / C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, N. Gardant, F. Pelle, G. Férey // *Chem. Commun.* -2003.-V.(23).-PP. 2751–2752.
55. Singh, N. K. Solvent-free mechanochemical synthesis and magnetic properties of rare-earth based metal-organic frameworks / N. K. Singh, S. Gupta, V. K. Pecharsky, V. P. Balema // *J. Alloys Compd.* -2017.-V.695.-PP. 2188–2195.
56. Alammar, T. Luminescence properties of mechanochemically synthesized lanthanide containing MIL-78 MOFs / T. Alammar, I. Z. Hlova, S. Gupta, V. Balema, V. K. Pecharsky, A.-V. Mudring // *Dalton Trans.* -2018.-V.47.-PP. 5303–5312.
57. Rosi, N. L. Rod Packings and Metal–Organic Frameworks Constructed from Rod-Shaped Secondary Building Units / N. L. Rosi, J. Kim, M. Eddaoudi, B. Chen, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi // *J. Am. Chem. Soc.* -2005.-V.127(5).-PP. 1504–1518.
58. Latva, M. Correlation between the Lowest Triplet State Energy Level of the Ligand and Lanthanide(III) Luminescence Quantum Yield / M. Latva, H. Takalo, V.-M. Mukkala, C. Matescu, J. C. Rodríguez-Ubis, J. Kankare // *J. Lumin.* -1997.-V.75(2).-PP. 149–169.
59. Zhou, X. Color Tunable Emission and Low-Temperature Luminescent Sensing of Europium and Terbium Carboxylic Acid Complexes / X. Zhou, L. Chen, Z. Feng, S. Jiang, J. Lin, Y. Pang, L. Li, G. Xiang // *Inorg. Chim. Acta.* -2018.-V.471.-PP. 157–164.
60. Lian, X. A Lanthanide Metal–Organic Framework (MOF-76) for Adsorbing Dyes and Fluorescence Detecting Aromatic Pollutants / X. Lian, B. Yan // *RSC Adv.* -2016.-V.6(14).-PP. 11570–11576.
61. Lo Presti, F. Green Ultrasound-Assisted Synthesis of Rare-Earth-Based Metal–Organic Frameworks / F. Lo Presti, A. L. Pellegrino, N. Consoli, G. Malandrino // *Molecules.* -2023.-V.28.-P. 6088.

62. Rosas Rivas, O. Engineering Photoluminescence of Lanthanide-Doped Yttrium-MOF-76 for Volatile Organic Compound Sensing / O. Rosas Rivas, M. Hamer, H. A. Baldoni, M. Boone, R. Van Deun, G. E. Gomez // *Polymers*. -2025.-V.17.-P. 1135.
63. Almási, M. New members of MOF-76 family containing Ho(III) and Tm(III) ions: Characterization, stability and gas adsorption properties / M. Almási, V. Zelenák, J. Kuchár, S. Bourrelly, P.L. Llewellyn // *Colloids Surf., A*. -2016.-V.496.-PP. 114–124.
64. Garg, A. Metal-Organic Framework MOF-76(Nd): Synthesis, Characterization, and Study of Hydrogen Storage and Humidity Sensing / A. Garg, M. Almási, D. R. Paul, E. Poonia, J. R. Luthra, A. Sharma // *Front. Energy Res*. -2021.-V.8.-P. 604735.
65. Chen, X. Direct Observation of Xe and Kr Adsorption in a Xe-Selective Microporous Metal–Organic Framework / X. Chen, A. M. Plonka, D. Banerjee, R. Krishna, H. T. Schaef, S. Ghose, P. K. Thallapally, J. B. Parise // *J. Am. Chem. Soc.* -2015.-V.137(22).-PP. 7007–7010.
66. Ethiraj, J. Solvent-Driven Gate Opening in MOF-76-Ce: Effect on CO₂ Adsorption / J. Ethiraj, F. Bonino, J. G. Vitillo, K. A. Lomachenko, C. Lamberti, H. Reinsch, K. P. Lillerud, S. Bordiga // *ChemSusChem*. -2016.-V.9(7).-PP. 713–719.
67. Yao, Q. Series of Highly Stable Isorecticular Lanthanide Metal–Organic Frameworks with Expanding Pore Size and Tunable Luminescent Properties / Q. Yao, A. Bermejo Gómez, J. Su, V. Pascanu, Y. Yun, H. Zheng, H. Chen, L. Liu, H. N. Abdelhamid, B. Martín-Matute, X. Zou // *Chem. Mater.* -2015.-V.27(15).-PP. 5332–5339.
68. Devic, T. MIL-103, A 3-D Lanthanide-Based Metal Organic Framework with Large One-Dimensional Tunnels and A High Surface Area / T. Devic, C. Serre, N. Audebrand, J. Marrot, G. Férey // *J. Am. Chem. Soc.* -2005.-V.127(37).-PP. 12788–12789.
69. Zhang, H. A highly luminescent chameleon: fine-tuned emission trajectory and controllable energy transfer / H. Zhang, X. Shan, Z. Ma, L. Zhou, M. Zhang, P. Lin, S. Hu, E. Ma, R. Li, S. Du // *J. Mater. Chem. C*. -2014.-V.2.-PP. 1367–1371.
70. Liu, C.-M. Two-step warming solvothermal syntheses, luminescence and slow magnetic relaxation of isostructural dense LnMOFs based on nanoscale 3-connected linkers / C.-M. Liu, D.-Q. Zhang, Y.-S. Zhao, X. Hao, D.-B. Zhu // *Inorg. Chem. Front.* -2016.-V.3.-PP. 1076–1081.
71. Xu, H. A water-stable lanthanide-organic framework as a recyclable luminescent probe for detecting pollutant phosphorus anions / H. Xu, C.-S. Cao, B. Zhao // *Chem. Commun.* -2015.-V.51.-PP. 10280–10283.

72. Hou, X. Fast preparation of Eu(BTB) MOFs in dielectric barrier discharge liquid plasma for luminescent sensing of trace iron / X. Hou, X. Wen, J. He, X. Hou // *Luminescence*. -2022.-V.37(12).-PP. 2050–2058.
73. Ren, K. Lanthanide Organic Framework as a Reversible Luminescent Sensor for Sulfamethazine Antibiotics / K. Ren, S.-H. Wu, X.-F. Guo, H. Wang // *Inorg. Chem.* -2019.-V.58(7).-PP. 4223–4229.
74. Yin, J. Preparation of Eu_{0.075}Tb_{0.925}-Metal Organic Framework as a Fluorescent Probe and Application in the Detection of Fe³⁺ and Cr₂O₇²⁻ / J. Yin, H. Chu, S. Qin, H. Qi, M. Hu // *Sensors*. -2021.-V.21(21).-P. 7355.
75. Amiaud, T. A new highly sensitive cryogenic luminescent MOF thermometer built with pyromellitic acid / T. Amiaud, V. Jubera, H. Serier-Brault // *J. Mater. Chem. C*. -2023.-V.11.-PP. 10951–10956.
76. Zheng, Y. The first two lanthanum-containing coordination polymers involving naphthalene-1,4,5,8-tetra-carboxylate as ligand / Y. Zheng, G. Calvez, N. Kerbellec, C. Daiguebonne, O. Guillou // *Inorg. Chim. Acta*. -2009.-V.362(5).-PP. 1478–1484.
77. Le, D. H. Lanthanide metal–organic frameworks for the fixation of CO₂ under aqueous-rich and mixed-gas conditions / D. H. Le, R. P. Loughan, A. Gładysiak, N. Rampal, I. A. Brooks, A.-H. A. Park, D. Fairen-Jimenez, K. C. Stylianou // *J. Mater. Chem. A*. -2022.-V.10.-PP. 1442–1450.
78. Deneff, J. I. Orthogonal luminescence lifetime encoding by intermetallic energy transfer in heterometallic rare-earth MOFs / J. I. Deneff, L. E. S. Rohwer, K. S. Butler, B. Kaehr, D. J. Vogel, T. S. Luk, R. A. Reyes, A. A. Cruz-Cabrera, J. E. Martin, D. F. Sava Gallis // *Nat. Commun.* -2023.-V.14.-P. 981.
79. Cao, R. Syntheses and Characterizations of Three-Dimensional Channel-like Polymeric Lanthanide Complexes Constructed by 1,2,4,5-Benzenetetracarboxylic Acid / R. Cao, D. Sun, Y. Liang, M. Hong, K. Tatsumi, Q. Shi // *Inorg. Chem.* -2002.-V.41(8).-PP. 2087–2094.
80. Luo, Y. 1,2,4,5-Benzene-tetra-carboxylic acid: a versatile ligand for high dimensional lanthanide-based coordination polymers / Y. Luo, K. Bernot, G. Calvez, S. Freslon, C. Daiguebonne, O. Guillou, N. Kerbellec, T. Roisnel // *CrystEngComm*. -2013.-V.15.-PP. 1882–1896.
81. Júnior, J. C. A. New EuIII Pyromellitic Metal–Organic Framework of Intense Red-Orange Luminescence and High Thermal Stability for Marking in Gunshot Residues / J. C. A. Júnior, G. L. dos Santos, M. V. Colaço, R. C. Barroso, F. F. Ferreira, M. V. dos Santos, N. R. de

- Campos, M. V. Marinho, L. T. Jesus, R. O. Freire, L. F. Marques // *J. Phys. Chem. C*. -2020.-V.124(18).-PP. 9996–10006.
82. Tcelykh, L. O. Europium and Terbium Benzene-1,2,4,5-Tetracarboxylates: Synthesis Peculiarities, Crystal Structures, and Luminescent Thermometry up to 400 °C / L. O. Tcelykh, A. S. Goloveshkin, L. S. Rodina, B. A. Kolozhvari, E. V. Latipov, S. E. Kushnir, V. V. Utochnikova // *Inorg. Chem.* -2024.-V.63(51).-PP. 24096–24103.
 83. Yu, X. Ln-MOF-Based Hydrogel Films with Tunable Luminescence and Afterglow Behavior for Visual Detection of Ofloxacin and Anti-Counterfeiting Applications / X. Yu, A. A. Ryadun, D. I. Pavlov, T. Y. Guselnikova, A. S. Potapov, V. P. Fedin // *Adv. Mater.* -2024.-V.36(19).-P. 2311939.
 84. Huo, R. Smart Stimulation Response of a Pyrene-Based Lanthanide(III) MOF: Fluorescence Enhancement to HX (F and Cl) or R-COOH and Artificial Applicable Film on HCl Vapor Sensing / R. Huo, G. Zeng, C. Wang, Y. F. Wang, Y. H. Xing, F. Y. Bai // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. -2023.-V.15(43).-PP. 50275–50289.
 85. Király, N. Novel Lanthanide(III) Porphyrin-Based Metal–Organic Frameworks: Structure, Gas Adsorption, and Magnetic Properties / N. Király, V. Zeleňák, N. Lenártová, A. Zeleňáková, E. Čížmár, M. Almáši, V. Meynen, A. Hovan, R. Gyepes // *ACS Omega*. -2021.-V.6(38).-PP. 24637–24649.
 86. Duan, L. Lanthanide-Porphyrin MOF as a Multifunctional Platform for Detection and Integrated Elimination of Cr(VI) and Ciprofloxacin / L. Duan, T. Cheng, Y. Zhu, Y. Wang, Y. Gao, J. Bi // *Inorg. Chem.* -2025.-V.64(4).-PP. 1983–1993.
 87. Robin, A. Y. Coordination polymer networks with O- and N-donors: What they are, why and how they are made / A. Y. Robin, K. M. Fromm // *Coord. Chem. Rev.* -2006.-V.250(15–16).-PP. 2127–2157.
 88. Kruszynski, R. A novel carboxylic coordination polymer of samarium(III): [Sm(H₂O)(4,4'-bipyridine)(CCl₂HCOO)₃]_n / R. Kruszynski, A. Czyłkowska, D. Czakis-Sulikowska // *J. Coord. Chem.* -2006.-V.59(6).-PP. 681–690.
 89. Seward, C. 1-D Chain and 3-D grid green luminescent terbium(III) coordination polymers: {Tb(O₂CPh)₃(CH₃OH)₂(H₂O)}_n and {Tb₂(O₂CPh)₆(4,4'-bipy)}_n / C. Seward, N.-X. Hu, S. Wang // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* -2001.-P. 134-137.
 90. Matthes, P. R. The Series of Rare Earth Complexes [Ln₂Cl₆(μ-4,4'-bipy)(py)₆], Ln=Y, Pr, Nd, Sm-Yb: A Molecular Model System for Luminescence Properties in MOFs Based on LnCl₃ and 4,4'-Bipyridine / P. R. Matthes, J. Nitsch, A. Kuzmanoski, C. Feldmann, A. Steffen, T. B. Marder, K. Müller-Buschbaum // *Chem. Eur. J.* -2013.-V.19(51).-PP. 17369-17378.

91. Dannenbauer, N. Near-Infrared Luminescence and Inner Filter Effects of Lanthanide Coordination Polymers with 1,2-Di(4-pyridyl)ethylene / N. Dannenbauer, P. R. Matthes, T. P. Scheller, J. Nitsch, S. H. Zottnick, M. S. Gernert, A. Steffen, C. Lambert, K. Müller-Buschbaum // *Inorg. Chem.* -2016.-V.55(15).-PP. 7396-7406.
92. Dannenbauer, N. Luminescent coordination polymers for the VIS and NIR range constituting LnCl_3 and 1,2-bis(4-pyridyl)ethane / N. Dannenbauer, P. R. Matthes, K. Müller-Buschbaum // *Dalton Trans.* -2016.-V.45.-PP. 6529-6540.
93. Zurawski, A. Ln-Imidazolate Frameworks: The Coordinative Demand of Ln^{3+} Ions and its Consequences for the Compound Constitution of Different Lanthanides / A. Zurawski, J.-C. Rybak, L. V. Meyer, K. Müller-Buschbaum // *Z. Anorg. Allg. Chem.* -2013.-V.639(2).-PP. 261-267.
94. Müller-Buschbaum, K. Crystal Engineering of Rare Earth Amides: $3\infty [\text{Tb}(\text{Im})_3]@ \text{NH}_3$, a Homoleptic 3D Network Exhibiting Strong Luminescence / K. Müller-Buschbaum, S. Gomez-Torres, P. Larsen, C. Wickleder // *Chem. Mater.* -2007.-V.19(4).-PP. 655-659.
95. Zurawski, A. Homoleptic imidazolate frameworks $3\infty [\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$ —hybrid materials with efficient and tuneable luminescence / A. Zurawski, M. Mai, D. Baumann, C. Feldmann, K. Müller-Buschbaum // *Chem. Commun.* -2011.-V.47.-PP. 496-498.
96. Huang, Y.-G. Synthesis, structure and luminescent properties of lanthanide–organic frameworks based on pyridine-2,6-dicarboxylic acid / Y.-G. Huang, D.-Q. Yuan, Y.-Q. Gong, F.-L. Jiang, M.-C. Hong // *J. Mol. Struct.* -2008.-V.872(2-3).-PP. 99-104.
97. Liu, M.-S. One-, Two-, and Three-Dimensional Lanthanide Complexes Constructed from Pyridine-2,6-dicarboxylic Acid and Oxalic Acid Ligands / M.-S. Liu, Q.-Y. Yu, Y.-P. Cai, C.-Y. Su, X.-M. Lin, X.-X. Zhou, J.-W. Cai // *Cryst. Growth Des.* -2008.-V.8(11).-PP. 4083–4091.
98. Gustafsson, M. A Family of Flexible Lanthanide Bipyridinedicarboxylate Metal–Organic Frameworks Showing Reversible Single-Crystal to Single-Crystal Transformations / M. Gustafsson, J. Su, H. Yue, Q. Yao, X. Zou // *Cryst. Growth Des.* -2012.-V.12(6).-PP. 3243-3249.
99. Yu, X. Highly Luminescent Lanthanide Metal-Organic Frameworks with Tunable Color for Nanomolar Detection of Iron(III), Ofloxacin and Gossypol and Anti-counterfeiting Applications / X. Yu, A. A. Ryadun, D. I. Pavlov, T. Y. Guselnikova, A. S. Potapov, V. P. Fedin // *Angew. Chem. Int. Ed.* -2023.-V.62(35).-P. e202306680.
100. Xie, F. Characterization, luminescent and magnetic analysis of five new lanthanide complexes based on carboxylate ligands / F. Xie, L.-L. Wang, R.-X. Yang, Y.-M. Yu, D.-Z. Wang, Y.-X. Zhang // *J. Coord. Chem.* -2021.-V.74(4-6).-PP. 598-615.

101. Sun, Y. G. Four Ln(III) coordination polymers based on 1H-benzimidazole-5,6-dicarboxylate ligand: Synthesis, crystal structure, and luminescence / Y. G. Sun, X. Song, L. Wang, W. Yu, Y. Q. Wang, G. Xiong, M. Y. Guo, E. J. Gao // *Russ. J. Coord. Chem.* - 2011.-V.37.-PP. 316-324.
102. Soares-Santos, P. C. R. Photoluminescent Lanthanide-Organic Bilayer Networks with 2,3-Pyrazinedicarboxylate and Oxalate / P. C. R. Soares-Santos, L. Cunha-Silva, F. A. Almeida Paz, R. A. S. Ferreira, J. Rocha, L. D. Carlos, H. I. S. Nogueira // *Inorg. Chem.* -2010.-V.49(7).-PP. 3428–3440.
103. Chong, B. S. K. Structure and efficient luminescence upconversion of Ln(III) aromatic N-oxide coordination polymers / B. S. K. Chong, E. G. Moore // *Dalton Trans.* -2016.-V.45.-PP. 12200–12205.
104. Yu, Z.-Y. Two luminescent lanthanide metal–organic frameworks as bifunctional fluorescent probes for Fe³⁺ and MnO₄[−] ions / Z.-Y. Yu, H.-Y. Zhao, Z.-J. Ling, J. Zhou, X.-Q. Zhao // *Inorg. Chim. Acta.* -2022.-V.543.-P. 121159.
105. Robinson, N. J. Novel tetracyanoplatinates with the larger Ln³⁺ ions: Synthesis, structures, and photoluminescence properties of KLn[Pt(CN)₄]₂·8.75H₂O (Ln = La, Pr, Nd) / N. J. Robinson, P. A. Smith, S. Grant, K. Whitehead, C. Crawford, Z. Assefa, R. E. Sykora // *Inorg. Chim. Acta.* -2013.-V.394.-PP. 459–465.
106. Knoeppel, D. W. Unusual One-Dimensional Ladder Structures Containing Divalent Europium and the Tetracyanometalates Ni(CN)₄^{2−} and Pt(CN)₄^{2−} / D. W. Knoeppel, S. G. Shore // *Inorg. Chem.* -1996.-V.35(18).-PP. 5328–5334.
107. Yan, B. Novel one-dimensional cyano-bridged chain complexes [Ln(bet)₂(H₂O)₃Fe(CN)₆]_n (Ln=Nd, Pr, Sm, Gd; bet=betaine): synthesis, crystal structure and magnetochemistry / B. Yan, H.-D. Wang, Z.-D. Chen // *Polyhedron.* -2001.-V.20(7-8).-PP. 591–597.
108. Chelebaeva, E. Bifunctional Mixed-Lanthanide Cyano-Bridged Coordination Polymers Ln_{0.5}Ln'_{0.5}(H₂O)₅[W(CN)₈] (Ln/Ln' = Eu³⁺/Tb³⁺, Eu³⁺/Gd³⁺, Tb³⁺/Sm³⁺) / E. Chelebaeva, J. Long, J. Larionova, R. A. S. Ferreira, L. D. Carlos, F. A. Almeida Paz, J. B. R. Gomes, A. Trifonov, C. Guérin, Y. Guari // *Inorg. Chem.* -2012.-V.51(16).-PP. 9005–9016.
109. Du, B. Syntheses and Structural Characterizations of Sheet- and Column-like Lanthanide–Transition Metal Arrays: The Effect of Hydrogen Bonding on the Structure When K⁺ Is Replaced by [NH₄]⁺ / B. Du, E. A. Meyers, S. G. Shore // *Inorg. Chem.* -2001.-V.40(17).-PP. 4353–4360.
110. Chelebaeva, E. Luminescent and Magnetic Cyano-Bridged Coordination Polymers Containing 4d–4f Ions: Toward Multifunctional Materials / E. Chelebaeva, J. Larionova, Y.

- Guari, R. A. S. Ferreira, L. D. Carlos, F. A. Almeida Paz, A. Trifonov, C. Guérin // *Inorg. Chem.* -2009.-V.48(13).-PP. 5983–5995.
111. Charytanowicz, T. Lanthanide Hexacyanidoruthenate Frameworks for Multicolor to White-Light Emission Realized by the Combination of d-d, d-f, and f-f Electronic Transitions / T. Charytanowicz, B. Sieklucka, S. Chorazy // *Inorg. Chem.* -2023.-V.62(4).-PP. 1611–1627.
 112. Falk, F. Rare-Earth Metal Tetracyanidoborate Hydrate Salts: Structural, Spectral, and Thermal Properties as well as the Luminescence of Dehydrated Salts / F. Falk, L. Hackbarth, S. Lochbrunner, H. Marciniak, T. Küppers, M. Köckerling // *Z. Anorg. Allg. Chem.* -2018.-V.644(22).-PP. 1495–1502.
 113. Falk, F. Rare-Earth Tetracyanidoborate Salts – Structural Features and Properties Including Luminescence of $[\text{RE}-(\text{H}_2\text{O})_8][\text{B}(\text{CN})_4]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{RE}-(\text{H}_2\text{O})_7\{\kappa^1\text{N-B}(\text{CN})_4\}][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ (RE = Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu; $n \leq 3$) / F. Falk, L. Hackbarth, S. Lochbrunner, H. Marciniak, M. Köckerling // *Eur. J. Inorg. Chem.* -2016.-V.2016(4).-PP. 469–476.
 114. Chorazy, S. Visible to Near-Infrared Emission from $\text{LnIII}(\text{Bis-oxazoline})-[\text{MoV}(\text{CN})_8]$ (Ln = Ce–Yb) Magnetic Coordination Polymers Showing Unusual Lanthanide-Dependent Sliding of Cyanido-Bridged Layers / S. Chorazy, M. Arczynski, K. Nakabayashi, B. Sieklucka, S.-i. Ohkoshi // *Inorg. Chem.* -2015.-V.54(10).-PP. 4724–4736.
 115. Chorazy, S. Multifunctionality in Bimetallic $\text{LnIII}[\text{WV}(\text{CN})_8]^{3-}$ (Ln=Gd, Nd) Coordination Helices: Optical Activity, Luminescence, and Magnetic Coupling / S. Chorazy, K. Nakabayashi, M. Arczynski, R. Pełka, S.-i. Ohkoshi, B. Sieklucka // *Chem. Eur. J.* -2014.-V.20(23).-PP. 7144–7159.
 116. Mikheev, N. B. The anomalous stabilisation of the oxidation state 2+ of lanthanides and actinides / N. B. Mikheev, L. N. Auerman, I. A. Rumer, A. N. Kamenskaya, M. Z. Kazakevich // *Russ. Chem. Rev.* -1992.-V.61(10).-P. 990.
 117. Ilichev, V. A. Luminescence thermochromism in novel mixed Eu(II)–Cu(I) iodide / V. A. Ilichev, L. I. Silantyeva, A. F. Rogozhin, A. N. Yablonskiy, B. A. Andreev, R. V. Rumyantsev, G. K. Fukina, M. N. Bochkarev // *Dalton Trans.* -2021.-V.50.-PP. 14244–14251.
 118. Yan, W. Luminescent d-f transition Yb(II)-containing azacryptates with high photoluminescence quantum yields / W. Yan, Z. Zhao, G. Yu, H. Qi, R. Guo, N. Zheng, Z. Bian, Z. Liu // *Sci. China Chem.* -2023.-V.66.-PP. 1750–1757.
 119. Balashova, T. V. Synthesis and Structure of a Samarium Complex with Perylene / T. V. Balashova, S. K. Polyakova, V. A. Ilichev, E. V. Baranov, G. K. Fukin, K. A. Kozhanov, G. Yu. Zhigulin, S. Yu. Ketkov, M. N. Bochkarev // *Organometallics.* -2023.-V.42(22).-PP. 3283–3291.

120. Khasnis, D. V. Rare Earth Phenyltellurolates: 1D Coordination Polymers / D. V. Khasnis, M. Brewer, J. Lee, T. J. Emge, J. G. Brennan // *J. Am. Chem. Soc.* -1994.-V.116(16).-PP. 7129–7133.
121. Müller-Buschbaum, K. First Homoleptic Rare Earth Carbazolates: Synthesis, Crystal Structures, Spectroscopic and Thermal Investigations of Divalent $1[\text{Ln}(\text{NC}_{12}\text{H}_8)_2]$ with Ln = Europium and Ytterbium / K. Müller-Buschbaum, C. C. Quitmann // *Z. Anorg. Allg. Chem.* -2003.-V.629(9).-PP. 1610–1616.
122. Meyer, L. V. Organic melt, electride, and CVD induced in situ deposition of luminescent lanthanide imidazolate MOFs on nanostructured alumina / L. V. Meyer, J. Vogt, H. Schäfer, M. Steinhart, R. Böttcher, A. Pöpl, M. Mai, C. Feldmann, K. Müller-Buschbaum // *Inorg. Chem. Front.* -2015.-V.2.-PP. 237–245.
123. Müller-Buschbaum, K. $[\text{Eu}(\text{Tzpy})_2]$: A Homoleptic Framework Containing $\{\text{EuIIN}_{12}\}$ Icosahedra / K. Müller-Buschbaum, Y. Mokaddem, F. M. Schappacher, R. Pöttgen // *Angew. Chem. Int. Ed.* -2007.-V.46(23).-PP. 4385–4387.
124. Bazyakina, N. L. One-dimensional europium coordination polymer with redox-active ligands / N. L. Bazyakina, M. V. Moskalev, R. V. Romyantsev, A. S. Bogomyakov, V. I. Ovcharenko, N. N. Smirnova, A. V. Markin, I. L. Fedushkin // *Russ. Chem. Bull.* -2023.-V.72.-PP. 507–517.
125. Bazyakina, N. L. Two-dimensional coordination polymer of ytterbium(II) with a 1,3-bis(pyridin-4-yl)propane linker / N. L. Bazyakina, A. O. Kochina, E. V. Baranov, I. L. Fedushkin // *Russ. Chem. Bull.* -2024.-V.73.-PP. 1590–1600.
126. Freedman, D. Divalent Samarium Compounds with Heavier Chalcogenolate (EPh; E = Se, Te) Ligands / D. Freedman, A. Kornienko, T. J. Emge, J. G. Brennan // *Inorg. Chem.* -2000.-V.39(10).-PP. 2168–2171.
127. Zucchi, G. Europium(II) compounds: simple synthesis of a molecular complex in water and coordination polymers with 2,2'-bipyrimidine-mediated ferromagnetic interactions / G. Zucchi, P. Thuéry, E. Rivière, M. Ephritikhine // *Chem. Commun.* -2010.-V.46.-PP. 9143–9145.
128. Grandolini, G. *Gazz. Chim. Ital.* -1960.-V.90.-P. 1221.
129. Zhang, M. Ortho-Selective Nucleophilic Aromatic Substitution Reactions of Polyhaloanilines with Potassium/Sodium O-Ethyl Xanthate: A Convenient Access to Halogenated 2(3H)-Benzothiazolethiones / M. Zhang, L. Zhu // *J. Org. Chem.* -2004.-V.69.-PP. 7371–7374.
130. Radha, A. Crystal and molecular structure of 2-mercaptobenzothiozole — A redetermination / A. Radha // *Z. Kristallogr.* -1985.-V.171.-PP. 225–228.

131. Usman, A. 3-Chlorobenzoxazol[3,2-b]isoquinolin-6-one / A. Usman, L. Wang, H.-K. Fun, K.-Q. Ling, J.-H. Xu // *Acta Crystallogr. E*. -2003.-V.59.-P. o59-o60.
132. Tsanaktsidis, J. Crystal structure of 1-amino-2-thionebenzothiazole, $C_7H_6N_2S_2$ / J. Tsanaktsidis, E. R. T. Tiekink // *Z. Kristallogr. -New Cryst. Struct.* -2001.-V.216(1-4).
133. Politanskaya, L. Highly efficient synthesis of polyfluorinated 2-mercaptobenzothiazole derivatives / L. Politanskaya, Z. Duan, I. Bagryanskaya, I. Eltsov, E. Tretyakov, C. Xi // *J. Fluorine Chem.* -2018.-V.212.-PP. 130–136.
134. Mizuno, T. Convenient synthesis of heterocycles by sulfur-assisted carbonylation at ordinary pressure and temperature / T. Mizuno, H. Toba, T. Miyata, I. Nishiguchi // *Heteroat. Chem.* -1994.-V.5(5-6).-PP. 437–440.
135. Jiang, L. A Highly Symmetric Bimetallic-Tetracarboxylate Framework: Two-Step Crystallization and Gas Separation Properties / L. Jiang, J. Zhao, S. Chen, J. Li, D. Wu, Y. Li // *Inorg. Chem.* -2019.-V.58(14).-PP. 9425–9431.
136. Gil-Hernández, B. Mesoxalate as Cu(II)–Ln(III) linker in the construction of MOFs in DMSO/water medium / B. Gil-Hernández, P. Gili, M. Quirós, J. Sanchiz // *CrystEngComm.* -2015.-V.17.-PP. 6555–6565.
137. Korshunov, V. M. Photophysical properties of Eu^{3+} β -diketonates with extended π -conjugation in the aromatic moiety / V. M. Korshunov, A. V. Tsorieva, V. E. Gontcharenko, S. R. Zanizdra, M. T. Metlin, T. A. Polikovskiy, I. V. Taydakov // *Inorganics* – 2023. – V. 11. – P. 15.
138. Zhao, W. Room-temperature phosphorescence from organic aggregates / W. Zhao, Z. He, B. Z. Tang // *Nat. Rev. Mater.* -2020.-V.5.-PP. 869–885.
139. Zorky, P. M. New applications of van der Waals radii in chemistry / P. M. Zorky, Yu. V. Zefirov // *Russ. Chem. Rev.* -1995.-V.64(5).-PP. 415–428.
140. Ilichev, V. A. Luminescent properties of 2-mercaptobenzothiazolates of trivalent lanthanides / V. A. Ilichev, A. P. Pushkarev, R. V. Rumyantsev, A. N. Yablonskiy, T. V. Balashova, G. K. Fukin, D. F. Grishin, B. A. Andreev, M. N. Bochkarev // *Phys. Chem. Chem. Phys.* -2015.-V.17.-PP. 11000–11005.
141. Ilichev, V. A. LMCT facilitated room temperature phosphorescence and energy transfer in substituted thiophenolates of Gd and Yb / V. A. Ilichev, A. V. Rozhkov, R. V. Rumyantsev, G. K. Fukin, I. D. Grishin, A. V. Dmitriev, D. A. Lypenko, E. I. Maltsev, A. N. Yablonskiy, B. A. Andreev, M. N. Bochkarev // *Dalton Trans.* -2017.-V.46.-PP. 3041–3050.
142. Rogozhin, A. F. Near infrared luminescence of Nd, Er and Yb complexes with perfluorinated 2-mercaptobenzothiazolate and phosphine oxide ligands / A. F. Rogozhin, L. I. Silantyeva,

- A. N. Yablonskiy, B. A. Andreev, I. D. Grishin, V. A. Ilchev // *Opt. Mater.* -2021.-V.118.-P. 111241.
143. Monguzzi, A. Predictive modeling of the vibrational quenching in emitting lanthanides complexes / A. Monguzzi, A. Milani, A. Mech, L. Brambilla, R. Tubino, C. Castellano, F. Demartin, F. Meinardi, C. Castiglioni // *Synth. Met.* -2012.-V.161(23-24).-PP. 2693–2699.
 144. Küppers, T. Tetracyanoborate Salts $M[B(CN)_4]$ with M = Singly Charged Cations: Properties and Structures / T. Küppers, E. Bernhardt, H. Willner, H. W. Rohm, M. Köckerling // *Inorg. Chem.* -2005.-V.44(4).-PP. 1015–1022.
 145. Nitschke, C. Structural diversity and spectral and thermal properties of the first alkaline earth metal tetracyanidoborates: $[Mg(H_2O)_6][B(CN)_4]_2$, $[Mg(H_2O)_2][B(CN)_4]_2$, $[Mg(DMF)_6][B(CN)_4]_2$, $[Ca(H_2O)_3][B(CN)_4]_2$, and $[Ca(H_2O)_2(CH_3CN)][B(CN)_4]_2$ / C. Nitschke, M. Köckerling, E. Bernhardt, T. Küppers, H. Willner // *Dalton Trans.* -2014.-V.43.-PP. 7128–7138.
 146. Küppers, T. Synthesis, Vibrational Spectrum and Structure of the Tetracyanoborate $K[B(CN)_4] \cdot CH_3CN$ / T. Küppers, M. Köckerling, H. Willner // *Z. Anorg. Allg. Chem.* -2007.-V.633(2).-PP. 280–284.
 147. Li, G. Recent progress in luminescence tuning of Ce^{3+} and Eu^{2+} -activated phosphors for pc-WLEDs / G. Li, Y. Tian, Y. Zhao, J. Lin // *Chem. Soc. Rev.* -2015.-V.44.-PP. 8688–8713.
 148. Dorenbos, P. Energy of the first $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d$ transition of Eu^{2+} in inorganic compounds / P. Dorenbos // *J. Lumin.* -2003.-V.104(4).-PP. 239–260.
 149. Qin, X. Lanthanide-Activated Phosphors Based on 4f-5d Optical Transitions: Theoretical and Experimental Aspects / X. Qin, X. Liu, W. Huang, M. Bettinelli, X. Liu // *Chem. Rev.* -2017.-V.117(5).-PP. 4488–4527.
 150. Acharjya, A. Solvation-controlled emission of divalent europium salts / A. Acharjya, B. A. Corbin, E. Prasad, M. J. Allen, S. Maity // *J. Photochem. Photobiol. A.* -2022.-V.429.-P. 113892.
 151. Li, J. Highly efficient and air-stable Eu(II)-containing azacryptates ready for organic light-emitting diodes / J. Li, L. Wang, Z. Zhao, B. Sun, G. Zhan, H. Liu, Z. Bian, Z. Liu // *Nat. Commun.* -2020.-V.11.-P. 5218.
 152. Wu, A. Europium(II) Complexes with Substituted Tris(2-aminoethyl)amine/Triethanolamine Ligand and their Application in Blue Spin-Coated Organic Light-Emitting Diodes / A. Wu, P. Huo, G. Yu, R. Guo, Z. Zhao, W. Yan, L. Wang, Z. Bian, Z. Liu // *Adv. Opt. Mater.* -2022.-V.10(22).-P. 2200952.
 153. Merzlyakova, E. 18-Crown-6 Coordinated Metal Halides with Bright Luminescence and Nonlinear Optical Effects / E. Merzlyakova, S. Wolf, S. Lebedkin, L. Bayarjargal, B. L.

- Neumeier, D. Bartenbach, C. Holzer, W. Klopfer, B. Winkler, M. Kappes, C. Feldmann // *J. Am. Chem. Soc.* -2021.-V.143(2).-PP. 798–804.
154. Galimov, D. I. Influence of the nature of the halide and triiodide anion on absorption and photoluminescence spectra of EuX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) solutions in tetrahydrofuran / D. I. Galimov, S. M. Yakupova, K. S. Vasilyuk, R. G. Bulgakov // *J. Photochem. Photobiol. A.* -2024.-V.451.-P. 115489.
 155. Kelly, R. P. Divalent Tetra- and Penta-phenylcyclopentadienyl Europium and Samarium Sandwich and Half-Sandwich Complexes: Synthesis, Characterization, and Remarkable Luminescence Properties / R. P. Kelly, T. D. M. Bell, R. P. Cox, D. P. Daniels, G. B. Deacon, F. Jaroschik, P. C. Junk, X. F. Le Goff, G. Lemerrier, A. Martinez, J. Wang, D. Werner // *Organometallics.* -2015.-V.34(23).-PP. 5624–5636.
 156. Diaz-Rodriguez, R. M. Toward Opto-Structural Correlation to Investigate Luminescence Thermometry in an Organometallic Eu(II) Complex / R. M. Diaz-Rodriguez, D. A. Gállico, D. Chartrand, E. A. Suturina, M. Murugesu // *J. Am. Chem. Soc.* -2022.-V.144(2).-PP. 912–921.
 157. Qi, H. Air stable and efficient rare earth Eu(II) hydro-tris(pyrazolyl)borate complexes with tunable emission colors / H. Qi, Z. Zhao, G. Zhan, B. Sun, W. Yan, C. Wang, L. Wang, Z. Liu, Z. Bian, C. Huang // *Inorg. Chem. Front.* -2020.-V.7.-PP. 4593–4599.
 158. Stewart, O. C. Lanthanide Luminescence and Thermochromic Emission from Soft-Atom Donor Dichalcogenoimidodiphosphinate Ligands / O. C. Stewart Jr., A. C. Marwitz, J. Swanson, J. A. Bertke, T. Hartman, J. H. S. K. Monteiro, A. de Bettencourt-Dias, K. E. Knope, S. L. Stoll // *Inorg. Chem.* -2022.-V.61(39).-PP. 15547–15557.
 159. Batten, S. R. Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013) / S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström // *Pure Appl. Chem.* -2013.-V.85(8).-PP. 1715–1724.
 160. Diaz-Rodriguez, R. M. Ligand Effects on the Emission Characteristics of Molecular Eu(II) Luminescence Thermometers / R. M. Diaz-Rodriguez, D. A. Gállico, D. Chartrand, M. Murugesu // *J. Am. Chem. Soc.* -2024.-V.146(49).-PP. 34118–34129.
 161. SAINT. Data Reduction and Correction Program. Version 8.27B. Madison (WI, USA): Bruker AXS, 2014.
 162. Rigaku Oxford Diffraction. CrysAlis Pro software system, version 1.171.40.84a, Rigaku Corporation, Wroclaw, Poland, 2020.
 163. Sheldrick, G. M. SADABS-2012/1. Bruker/Siemens Area Detector Absorption Correction Program. Madison (WI, USA): Bruker AXS, 2012.

164. G. M. Sheldrick, SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.*, 2015, 71, 3–8.
165. G. M. Sheldrick, Crystal structure refinement with SHELXL, *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.*, 2015, 71, 3–8.
166. Spek, A. L. PLATON SQUEEZE: A Tool for the Calculation of the Disordered Solvent Contribution to the Calculated Structure Factors. *Acta Crystallogr. C* 2015, 71, 9–18, DOI: 10.1107/S2053229614024929
167. Döbelin, N. Profex: a graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN / N. Döbelin, R. Kleeberg // *J. Appl. Crystallogr.* -2015.-V.48(5).-PP. 1573–1580.
168. Рабинович, В.А. Краткий химический справочник / В.А. Рабинович // Л.: Химия.- 1978.- P. 392.
169. Гордон А. Спутник химика. / А. Гордон, Р. Форд // М.: Мир - 1976.
170. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. / К. Райхардт // М.: Мир – 1991.
171. Shepherd, M. K. Cyclobutarenes. Part 4. Biphenyleno[2,1-a]biphenylene / M. K. Shepherd // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.* -1994.-PP. 1055–1059.
172. Bernhardt, E. Eine effiziente Synthese von Tetracyanoboraten durch Sinterprozesse / E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner // *Z. Anorg. Allg. Chem.* -2003.-V.629(7-8).-PP. 1229–1234.
173. Rogozhin, A. F. Novel ditopic 2-mercaptothiazoles and their sodium salts: synthesis, structural diversity and luminescence / A. F. Rogozhin, V. A. Ilichev, A. A. Fagin, R. V. Rumyantsev, G. K. Fukin, A. N. Yablonskiy, B. A. Andreev, M. N. Bochkarev // *New J. Chem.* -2022.-V.46.-PP. 13987–13995.
174. Ilichev, V. A. Lanthanide Coordination Polymers with Soft-Base Ditopic Bisthiazolate Ligands / V. A. Ilichev, A. F. Rogozhin, R. V. Rumyantsev, E. A. Kozlova, G. K. Fukin, A. N. Yablonskiy, B. A. Andreev, M. N. Bochkarev // *Inorg. Chem.* -2023.-V.62.-PP. 12625–12629.
175. Рогожин, А. Ф. Дилитиевые соли дитопного центросимметричного меркаптобензотиазола: от молекулярного комплекса к люминесцентным 1D-координационным полимерам / А. Ф. Рогожин, В. А. Ильичев, Л. И. Силантьева, Е. А. Козлова, Г. К. Фукин, М. Н. Бочкарев // *Коорд. Хим.* -2024.-Т.50.-С. 669–678.
176. Рогожин, А. Ф. Координационные соединения щелочных и редкоземельных металлов на основе центросимметричного хлорзамещенного бисмеркаптооксазола. Синтез, строение и особенности люминесценции / А. Ф. Рогожин, В. А. Ильичев, Л. И.

Силантьева, Т. А. Ковылина, Е. А. Козлова, Г. К. Фукин, М. Н. Бочкарев // Коорд. Хим. -2024.-Т.50.-С. 447–459.

177. Ilchev, V. A. Tetracyanidoborates of Divalent Eu and Yb 3D Metal–Organic Frameworks with Cubic Structure. Thermochromic Luminescence and Slow Relaxation of Magnetization of $\text{Eu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ / V. A. Ilchev, A. F. Rogozhin, T. V. Balashova, S. K. Polyakova, N. N. Efimov, P. N. Vasilev, E. A. Ugolkova, E. Bernhardt, R. V. Rumyantsev, G. K. Fukin, M. N. Bochkarev // Chem. Mater. -2025.-V.37.-PP. 3685–3695.
178. Rogozhin, A. F. Structurally isomeric ditopic 2-mercaptobenzoxazole and 2-hydroxybenzothiazole as ligands for design of 2D sodium-based luminescent coordination polymers / A. F. Rogozhin, V. A. Ilchev, D. I. Pavlov, M. N. Bochkarev // Dalton Trans. - 2025.-V.54.-PP. 4589–4598.

ПРИЛОЖЕНИЕ

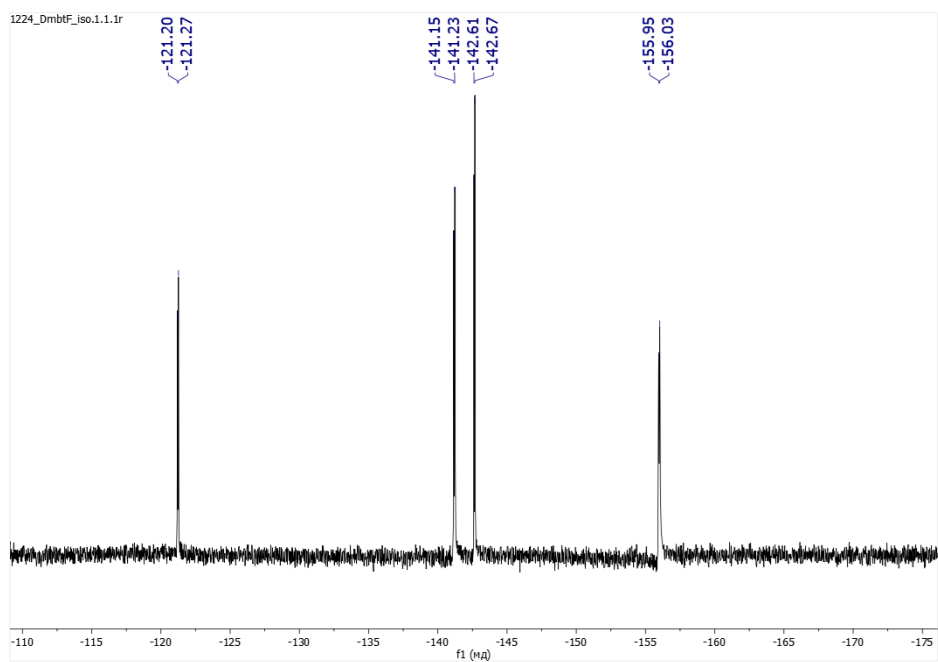


Рис. П1. ^{19}F ЯМР спектр смеси изомеров H_2L^2 и H_2L^3 в ДМЭ.

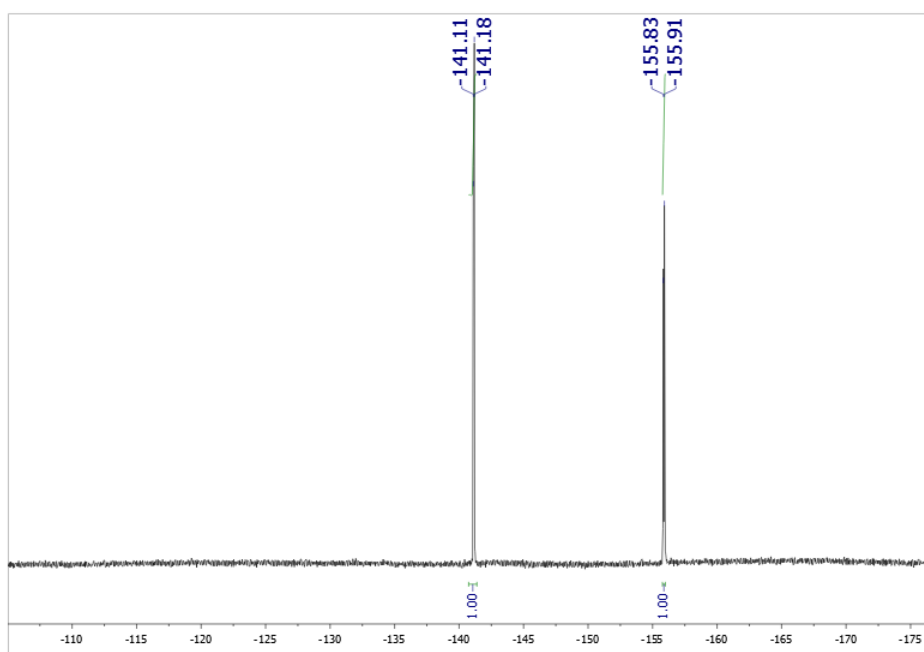


Рис. П2. ^{19}F ЯМР спектр H_2L^2 в ДМЭ.

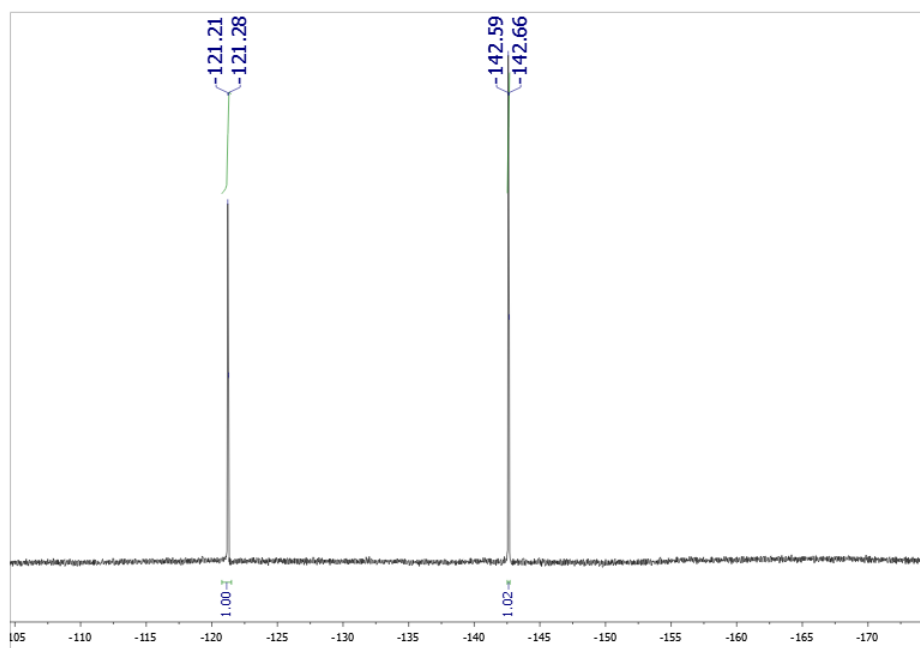


Рис. ПЗ. ^{19}F ЯМР спектр H_2L^3 в ДМЭ.

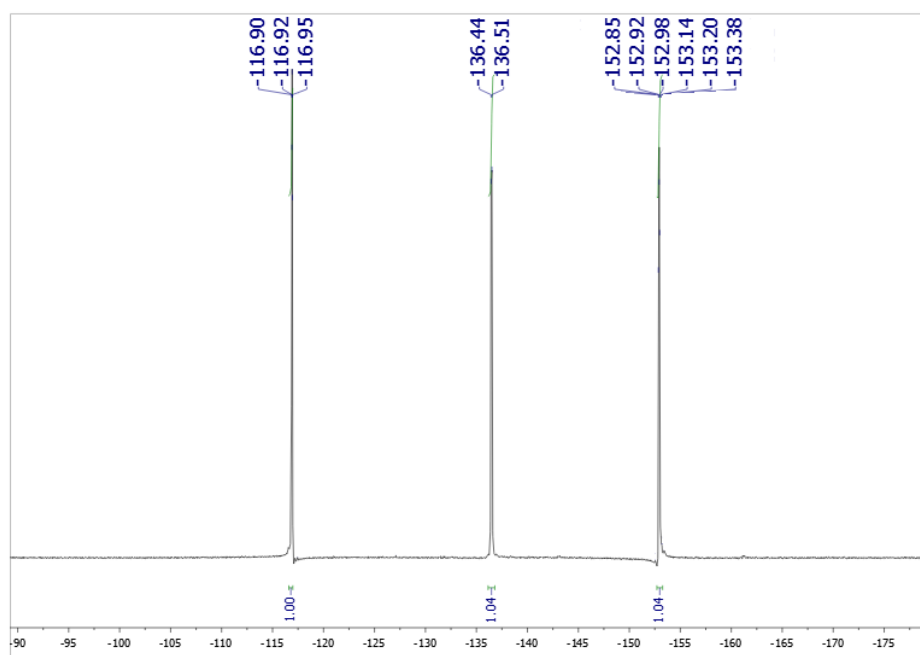


Рис. П4. ^{19}F ЯМР спектр H_2L^4 в ДМЭ.

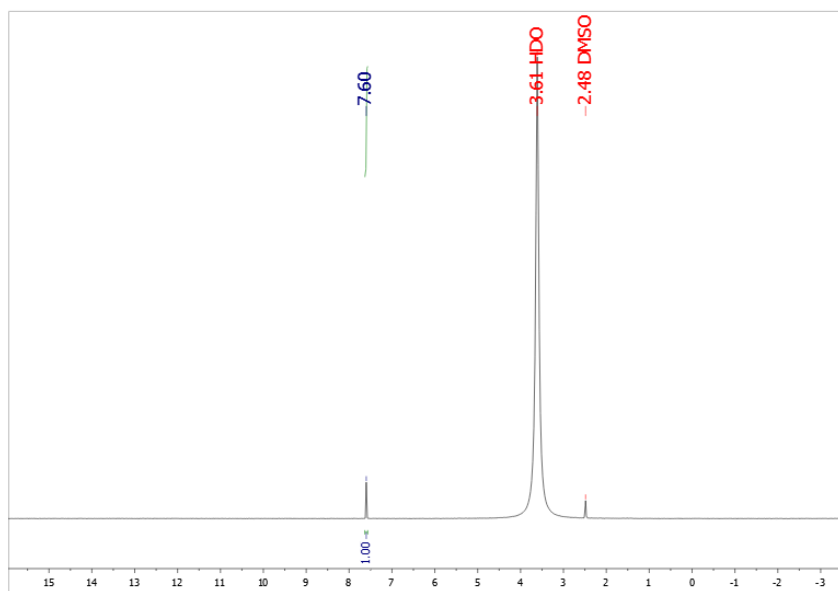


Рис. П5. 1H ЯМР спектр H_2L^5 в $DMSO-d_6$.

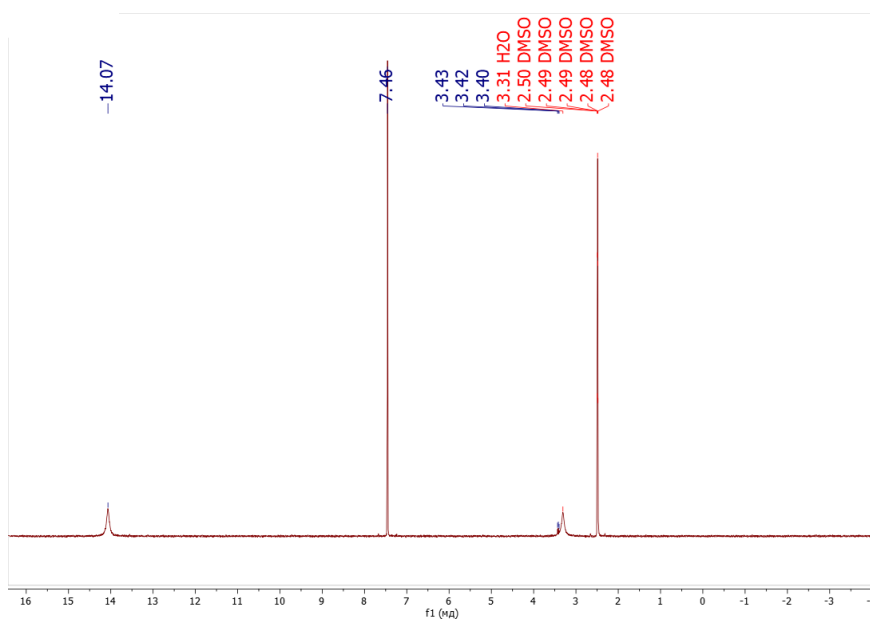


Рис. П6. 1H ЯМР спектр H_2L^6 в $DMSO-d_6$.

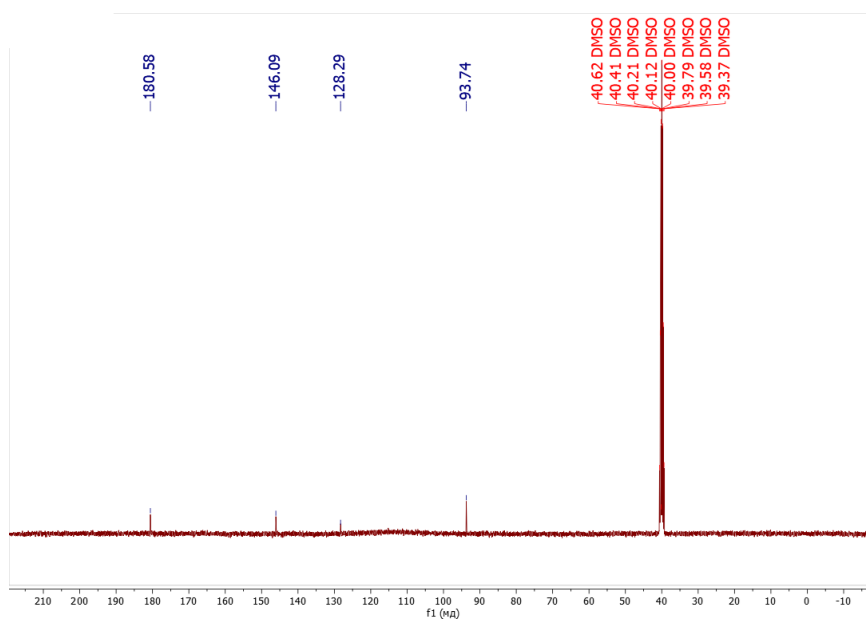


Рис. П7. ^{13}C ЯМР спектр H_2L^6 в ДМСО- d_6 .

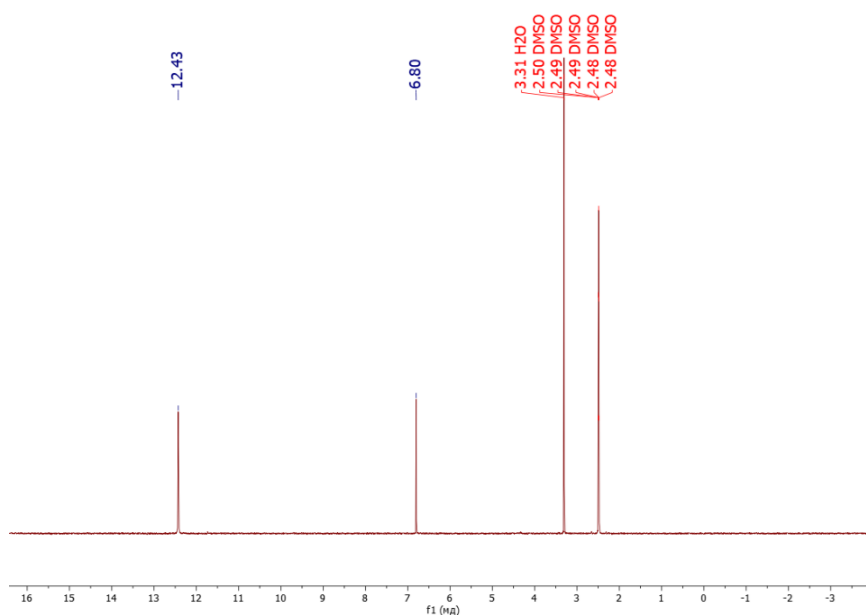


Рис. П8. ^1H ЯМР спектр H_2L^7 в ДМСО- d_6 .

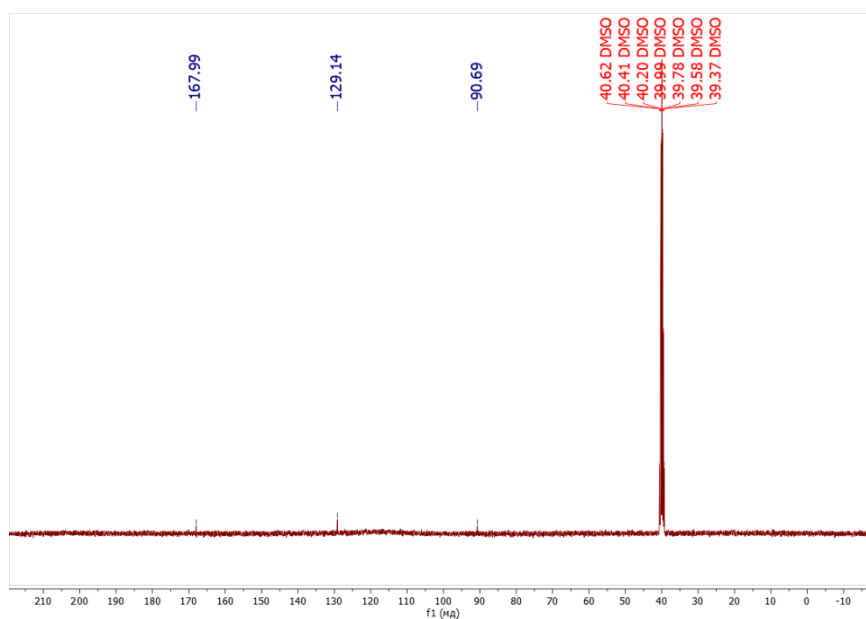


Рис. П9. ^{13}C ЯМР спектр H_2L^7 в ДМСО-d6.

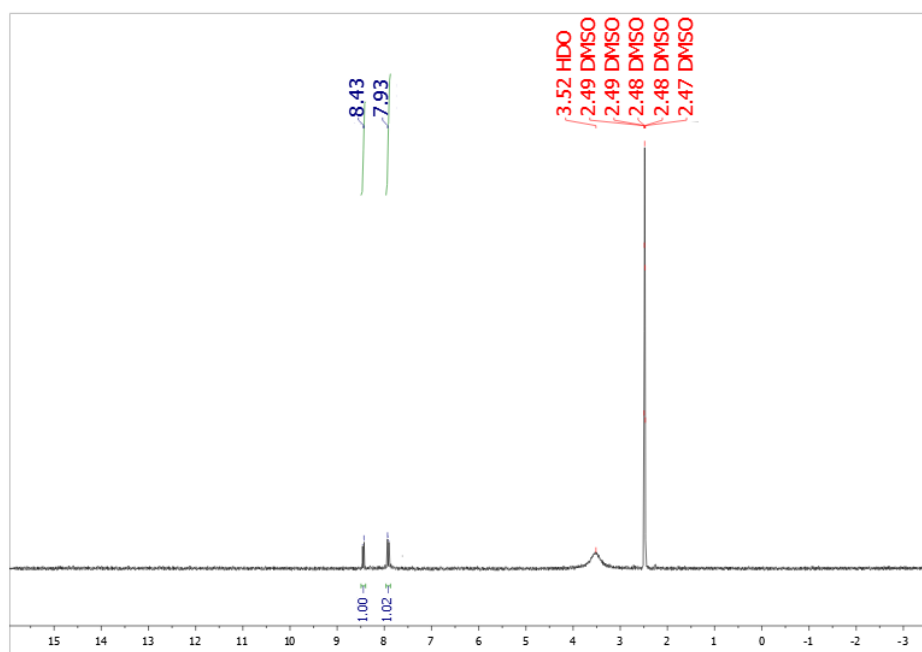


Рис. П10. ^1H ЯМР спектр H_2L^8 в ДМСО-d6.

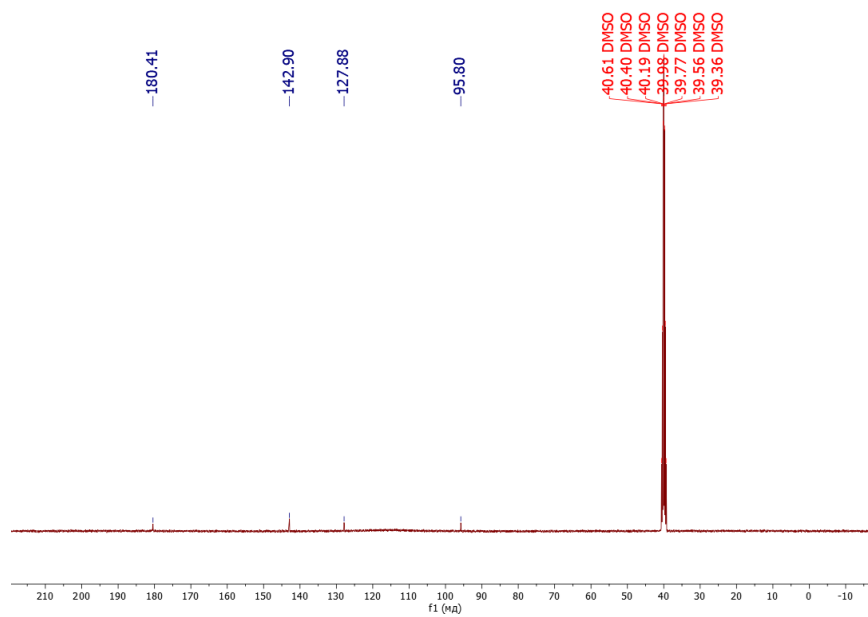


Рис. П11. ^{13}C ЯМР спектр H_2L^9 в ДМСО- d_6 .

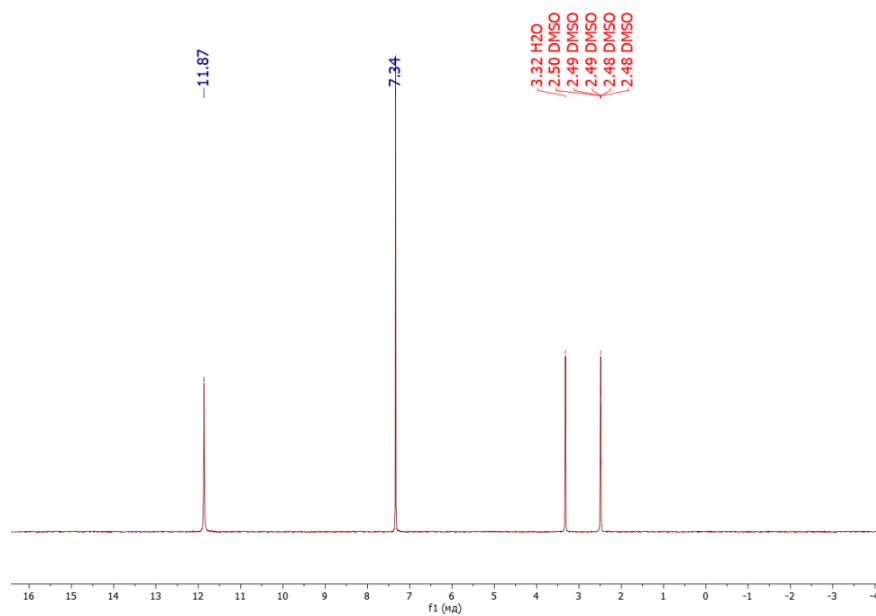


Рис. П12. ^1H ЯМР спектр H_2L^{10} в ДМСО- d_6 .

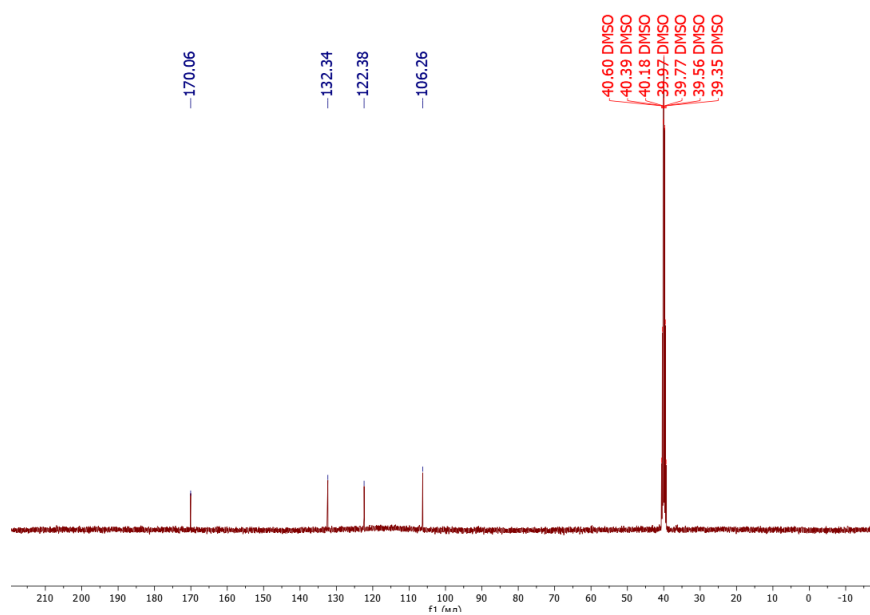


Рис. П13. ^{13}C ЯМР спектр H_2L^{10} в ДМСО- d_6 .

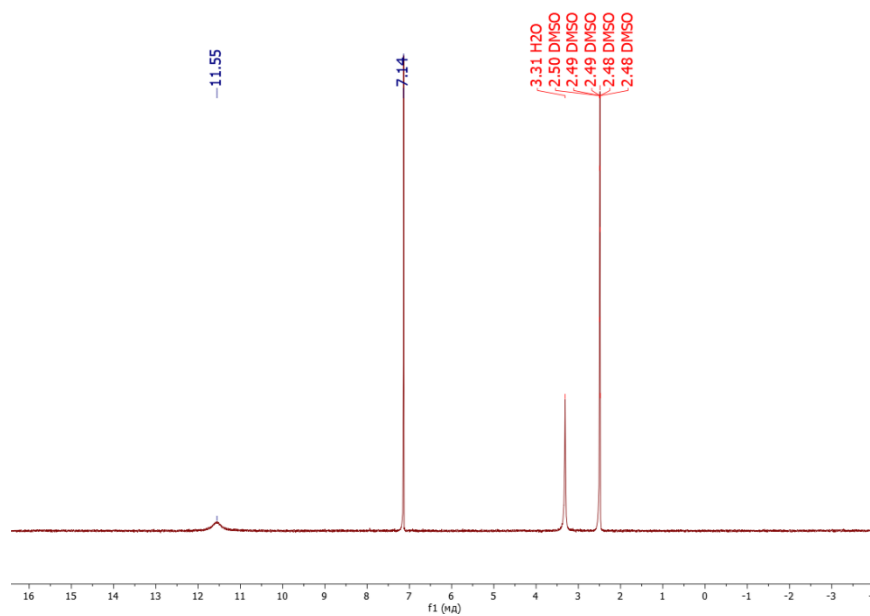


Рис. П14. ^1H ЯМР спектр H_2L^{11} в ДМСО- d_6 .

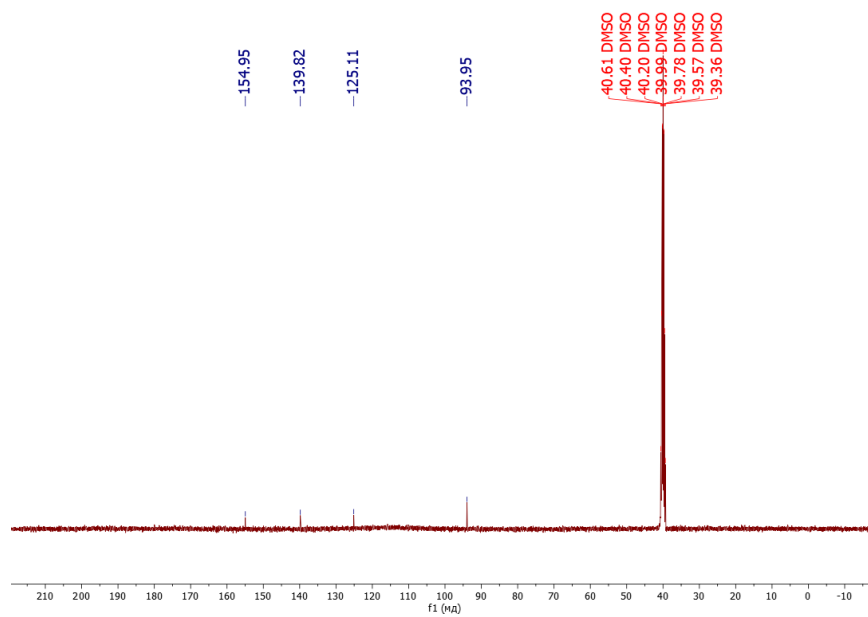


Рис. П15. ^{13}C ЯМР спектр H_2L^{11} в ДМСО- d_6 .

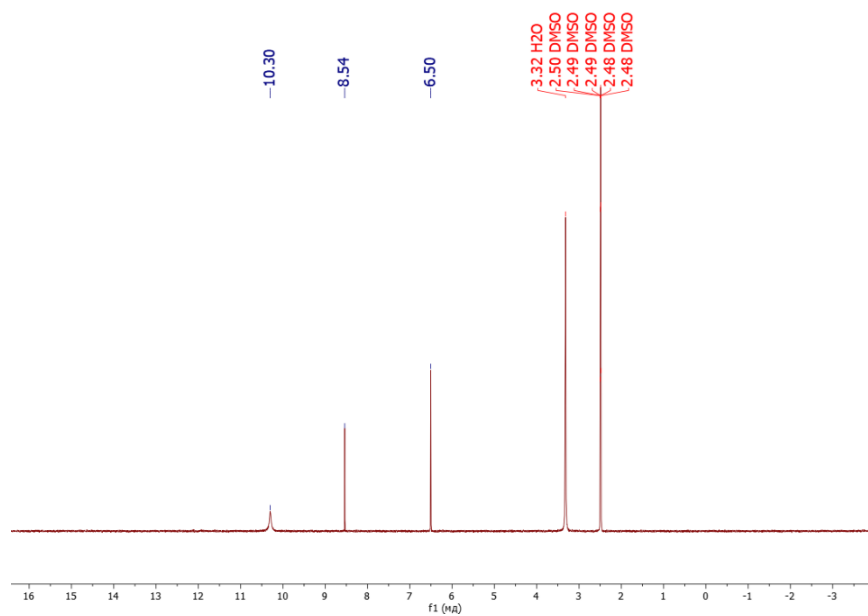


Рис. П16. ^1H ЯМР спектр H_2L^{12} в ДМСО- d_6 .

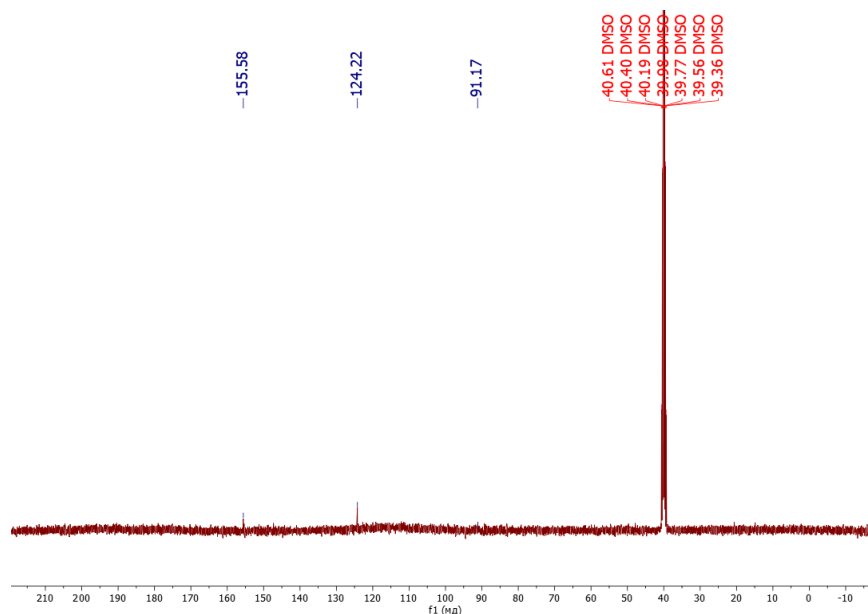


Рис. П17. ^{13}C ЯМР спектр H_2L^{12} в ДМСО- d_6 .

Таблица П1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структур.

| | $\text{H}_2\text{L}^2 \cdot 2\text{DME}$ | $\text{Na}_2\text{L}^1(\text{DME})_4$ | $\text{Na}_2\text{L}^3(\text{DME})_4$ |
|--------------------------------|--|---|---|
| Брутто формула | $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{F}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_4$ | $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_4$ | $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{F}_2\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_4$ |
| М, г/моль | 382.48 | 660.81 | 696.80 |
| Температура, К | 100(2) | 100(2) | 100(2) |
| Сингония | Триклинная | Моноклиная | Моноклиная |
| Пр. группа | P-1 | $\text{P2}_1/\text{n}$ | $\text{P2}_1/\text{n}$ |
| a , Å | 8.2628(6) | 17.2189(7) | 17.3479(6) |
| b , Å | 9.9330(5) | 9.9368(4) | 10.1004(3) |
| c , Å | 10.3705(6) | 20.0201(8) | 19.6252(6) |
| α , град | 93.322(5) | 90 | 90 |
| β , град | 107.069(6) | 99.5650(10) | 98.0100(10) |
| γ , град | 103.852(5) | 90 | 90 |
| V , Å ³ | 782.42(9) | 3377.8(2) | 3405.19(19) |
| Z | 2 | 4 | 4 |
| ρ (выч, г/см ³ | 1.623 | 1.299 | 1.359 |
| μ , мм ⁻¹ | 0.634 | 0.351 | 0.360 |
| $F(000)$ | 392 | 1400 | 1464 |
| Размер кристалла | 0.40×0.10×0.05 | 0.12×0.09×0.08 | 0.35×0.23×0.17 |
| θ , град | 3.174 – 26.999 | 2.063 – 27.134 | 2.096 – 29.575 |

| | | | |
|--|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Число отражений: измеренных/независим ых | 6815 / 3414 | 42795 / 7473 | 51628 / 9531 |
| R_{int} | 0.0299 | 0.0415 | 0.0357 |
| R_1/wR_2 (все отражения) | $R_1=0.0352$, $wR_2=0.0844$ | $R_1=0.0337$, $wR_2=0.0694$ | $R_1=0.0329$, $wR_2=0.0684$ |
| R_1/wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) | $R_1=0.0475$, $wR_2=0.0891$ | $R_1=0.0505$, $wR_2=0.0749$ | $R_1=0.0483$, $wR_2=0.0745$ |
| $S(F^2)$ | 1.035 | 1.025 | 1.013 |
| $\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}$, e/Å ³ | 0.694/-0.326 | 0.289/-0.254 | 0.404/-0.298 |

Таблица П1. Продолжение.

| | | | |
|---|--|---|---|
| $[\text{Na}_2\text{L}^8(\text{THF})_4]_n$ | $\text{Li}_2\text{L}^9(\text{THF})_6$ | $\text{Na}_2\text{L}^9(\text{DME})_4$ | $[\text{Na}_2\text{L}^5(\text{THF})_4]_n$ |
| $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_4\text{S}_4$ | $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{OS}_2\text{Cl}_2\text{Li}_{28}$ | $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_{10}\text{S}_2$ | $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_4\text{S}_4$ |
| 588.75 | 737.62 | 697.58 | 588.75 |
| 100(2) | 100(2) | 100(2) | 100(2) |
| Orthorhombic | Моноклиная | Моноклиная | Орторомбическая |
| Pbca | $P2_1/n$ | $P2_1/n$ | Pbca |
| 15.2774(6) | 8.8269(3) | 8.6939(4) | 15.2774(6) |
| 11.0794(4) | 13.4479(3) | 13.8784(7) | 11.0794(4) |
| 16.7363(7) | 15.8333(4) | 14.1773(7) | 16.7363(7) |
| 90 | | | 90 |
| 90 | 104.022(3) | 99.696(5) | 90 |
| 90 | | | 90 |
| 2832.86(19) | 1823.46(9) | 1686.16(14) | 2832.86(19) |
| 4 | 2 | 2 | 4 |
| 1.380 | 1.343 | 1.374 | 1.380 |
| 0.399 | 0.342 | 0.393 | 0.399 |
| 1240 | 780 | 732 | 1240 |
| $0.21 \times 0.17 \times 0.08$ | $0.42 \times 0.17 \times 0.06$ | $0.43 \times 0.33 \times 0.19$ | $0.21 \times 0.17 \times 0.08$ |
| 2.576 – 30.117 | 2.013–29.130 | 2.068–28.000 | 2.576 – 30.117 |
| 46560 / 4150 | 30716/4893 | 38068/4076 | 46560 / 4150 |
| 0.0395 | 0.0713 | 0.1147 | 0.0395 |
| $R_1=0.0357$, $wR_2=0.0857$ | $R_1 = 0.0776$, $wR_2 =$ 0.1202 | $R_1 = 0.0596$, $wR_2 = 0.1265$ | $R_1=0.0357$, $wR_2=0.0857$ |
| $R_1=0.0488$, $wR_2=0.0920$ | $R_1 = 0.0458$, $wR_2 =$ 0.1038 | $R_1 = 0.0455$, $wR_2 = 0.1166$ | $R_1=0.0488$, $wR_2=0.0920$ |

| | | | |
|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 1.026 | 1.044 | 1.049 | 1.026 |
| 0.489/-0.394 | 0.387/-0.306 | 0.412/-0.375 | 0.489/-0.394 |

Таблица П1. Продолжение.

| $[\text{Na}_2\text{L}^5(\text{DME})_2]_n$ | $\text{Li}_2\text{L}^5(\text{DME})_4$ | $[\text{Li}_2\text{L}^5(\text{DMSO})_4 \cdot (\text{THF})_2]_n$ | $[\text{Li}_2\text{L}^5(\text{DMSO})_4 \cdot (\text{DMSO})_2]_n$ |
|---|---|---|--|
| $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_4\text{S}_4$ | $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_4\text{Li}_2$ | $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NO}_3\text{S}_5\text{Li}$ | $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{NO}_3\text{S}_4\text{Li}$ |
| 480.57 | 628.71 | 368.50 | 362.48 |
| 100(2) | 100(2) | 150(2) | 100(2) |
| Моноклинная | Триклинная | Триклинная | Моноклинная |
| $P2_1/c$ | $P-1$ | $P-1$ | $P2_1/c$ |
| 7.6815(3) | 8.6634(5) | 7.39420(10) | 9.9347(5) |
| 13.6933(5) | 13.5657(7) | 9.1082(2) | 18.5736(10) |
| 10.3983(4) | 15.0368(10) | 14.0838(2) | 9.8171(5) |
| 90 | 110.646(6) | 100.3820(10) | 90 |
| 101.9643(11) | 102.112(5) | 92.6230(10) | 100.572(5) |
| 90 | 91.593(4) | 109.271(2) | 90 |
| 1069.99(7) | 1606.86(18) | 875.03(3) | 1780.74(16) |
| 2 | 2 | 2 | 4 |
| 1.492 | 1.299 | 1.399 | 1.352 |
| 0.510 | 0.340 | 0.664 | 0.539 |
| 500 | 668 | 386 | 764 |
| 0.28×0.17×0.08 | 0.34 x 0.12 x 0.08 | 0.61 x 0.55 x 0.49 | 0.45 x 0.36 x 0.29 |
| 2.494 – 28.698 | 2.419–25.963 | 2.937–29.997 | 2.085–6.724 |
| 16878 / 2767 | 23686 / 6294 | 41067 / 5109 | 13041 / 3781 |
| 0.0314 | 0.0710 | 0.0439 | 0.0506 |
| $R_1=0.0271$, $wR_2=0.0609$ | 0.0736, 0.1241 | 0.0430, 0.0766 | 0.0627, 0.1361 |
| $R_1=0.0354$, $wR_2=0.0640$ | 0.0494, 0.1106 | 0.0300, 0.0724 | 0.0513, 0.1285 |
| 1.071 | 1.040 | 1.055 | 1.054 |
| 0.435/-0.271 | 0.404/-0.480 | 0.422/-0.305 | 1.166/-0.598 |

Таблица П1. Продолжение.

| | | | |
|---|--|---|--|
| $[\text{Na}_2\text{L}^6(\text{DME})_2]_n$ | $[\text{Na}_2\text{L}^6(\text{DMSO})_4]_n$ | $[\text{Na}_2\text{L}^{10}(\text{DMSO})_4]_n$ | $[\text{Nd}(\text{DMSO})_8][\text{L}^5]_{1.5}$ |
|---|--|---|--|

| C ₈ H ₁₁ NO ₃ SNa | C ₁₆ H ₂₆ N ₂ O ₆ S ₆ Na ₂ | C ₂₄ H ₃₉ N ₃ Na ₃ O ₉ S ₉ | C ₅₆ H ₁₀₂ N ₆ Nd ₂ O ₁₆ S ₂₈ |
|--|--|--|---|
| 224.23 | 580.73 | 871.09 | 2301.59 |
| 220 | 150 | 150 | 100(2) |
| Моноклинная | Моноклинная | Моноклинная | Триклинная |
| P2 ₁ /c | P2 ₁ /n | P2 ₁ /n | P-1 |
| 6.2801 (5) | 14.4519 (7) | 9.6370 (3) | |
| 11.4240 (8) | 13.6441 (7) | 21.2068 (7) | 11.7470(5) |
| 14.7832 (9) | 14.8205 (8) | 19.2452 (7) | 13.2441(5) |
| | | | 15.8146(6) |
| 95.063 (2) | 112.633 (2) | 95.360 (1) | 75.8670(10) |
| | | | 84.5940(10) |
| 1056.47 (13) | 2697.3 (2) | 3915.9 (2) | 80.7260(10) |
| 4 | 4 | 4 | 2350.88(16) |
| | | | 1 |
| 0.33 | 0.57 | 0.59 | 1.626 |
| | | | 1.771 |
| 0.20 × 0.08 × 0.06 | 0.20 × 0.12 × 0.12 | 0.12 × 0.03 × 0.03 | 1176 |
| 3.174 – 26.999 | 2.063 – 27.134 | 2.096 – 29.575 | 0.20×0.13×0.07 |
| 10153, 2158 | 15929, 10678 | 36188, 7462 | 2.266 – 30.145 |
| 0.031 | - | 0.121 | 79531 / 13865 |
| | | | 0.0363 |
| R ₁ =0.030 wR ₂ =0.082 | R ₁ =0.063 wR ₂ =0.165 | R ₁ =0.055 wR ₂ =0.120 | R ₁ =0.0254, wR ₂ =0.0479 |
| 1.08 | 1.05 | 1.01 | R ₁ =0.0327, wR ₂ =0.0498 |
| 1.20, -1.22 | 0.70, -0.51 | 0.23, -0.20 | 1.069 |

Таблица П1. Продолжение.

| [Gd(DMSO) ₈][L ⁵] _{1.5} | [Er(DMSO) ₈][L ⁵] _{1.5} | Yb(DMSO) ₈][L ⁵] _{1.5} | [Nd(DMSO) ₃ L ⁵ _{1.5} ·0.5dio x] _n |
|---|---|---|---|
| C ₅₆ H ₁₀₂ Gd ₂ N ₆ O ₁₆ S ₂₈ | C ₅₆ H ₁₀₂ Er ₂ N ₆ O ₁₆ S ₂₈ | C ₅₆ H ₁₀₂ N ₆ O ₁₆ S ₂₈ Yb ₂ | C ₄₀ H ₅₀ N ₆ Nd ₂ O ₈ S ₁₈ |
| 2327.61 | 2347.63 | 2359.19 | 1608.42 |
| 100(2) | 100(2) | 100(2) | 100(2) |
| Триклинная | Триклинная | Триклинная | Триклинная |
| P-1 | P-1 | P-1 | P-1 |
| 11.7357(3) | 11.8450(5) | 11.8273(6) | 9.7194(13) |
| 13.1975(3) | 13.1491(5) | 13.1204(7) | 9.8826(13) |

| | | | |
|--|--|--|--|
| 15.7819(5) | 15.7329(6) | 15.7211(8) | 16.186(2) |
| 75.871(2) | 75.9190(10) | 76.130(2) | 89.033(4) |
| 84.802(2) | 86.1740(10) | 86.352(2) | 89.580(4) |
| 81.008(2) | 81.4070(10) | 81.435(2) | 75.234(4) |
| 2337.73(11) | 2348.93(16) | 2341.0(2) | 1503.2(3) |
| 1 | 1 | 1 | 1 |
| 1.653 | 1.660 | 1.673 | 1.777 |
| 2.089 | 2.454 | 2.667 | 2.385 |
| 1184 | 1192 | 1196 | 804 |
| 0.51×0.22×0.10 | 0.16×0.12×0.09 | 0.21×0.18×0.16 | 0.40×0.40×0.20 |
| 2.148 – 27.484 | 2.226 – 30.093 | 2.206 – 30.151 | 2.131 – 29.999 |
| 39954 / 10739 | 76853 / 13740 | 224911 / 13729 | 36043 / 8549 |
| 0.0569 | 0.0349 | 0.0559 | 0.0488 |
| R ₁ =0.0347, wR ₂ =0.0718 | R ₁ =0.0248, wR ₂ =0.0544 | R ₁ =0.0249, wR ₂ =0.0481 | R ₁ =0.0346, wR ₂ =0.0713 |
| R ₁ =0.0514, wR ₂ =0.0789 | R ₁ =0.0289, wR ₂ =0.0557 | R ₁ =0.0294, wR ₂ =0.0506 | R ₁ =0.0478, wR ₂ =0.0753 |
| 1.042 | 1.089 | 1.036 | 1.052 |
| 1.309/-1.207 | 1.803/-0.885 | 1.331/-1.257 | 1.266/-1.707 |

Таблица П1. Продолжение.

| [Nd(DMSO) ₈][L ⁶] ₁ | [Gd(DMSO) ₈][L ⁶] _{1.5} | [Er(DMSO) ₈][L ⁶] _{1.5} | Yb(DMSO) ₈][L ⁶] _{1.5} |
|--|--|--|---|
| C28 H51 Nd N3 O11 S11 | C28 H51 Gd N3 O11 S11 | C56 H102.12 Er2 N6 O22.06 S22 | C56 H102.12 Er2 N6 O22.06 S22 |
| 1102.61 | 1115.62 | 2252.35 | 2258.11 |
| 150(2) | 100(2) | 100.00(11) | 150(2) |
| Триклинная | Триклинная | Триклинная | Триклинная |
| P-1 | P-1 | P-1 | P-1 |
| 12.5027(5) | 12.3972(4) | 12.3339(2) | 12.3641(4) |
| 12.8803(6) | 12.8646(5) | 12.8546(2) | 12.8256(4) |
| 14.7454(6) | 14.6473(4) | 14.6033(3) | 14.6565(5) |
| 81.109(2) | 81.478(3) | 81.9591(15) | 81.965(3) |
| 88.553(1) | 88.573(2) | 88.5775(14) | 88.638(3) |
| 86.922(1) | 86.462(3) | 85.8259(14) | 86.170(3) |
| 2327.49(14) | 2305.55(13) | 2286.22(7) | 2280.29(13) |
| 2 | 2 | 1 | 1 |
| 1.546 | 1.607 | 1.636 | 3.196 |

| | | | |
|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 13.480 | 1.988 | 2.390 | 34.500 |
| 1104 | 1136 | 1145 | 1952 |
| $0.240 \times 0.160 \times 0.055$ | $0.220 \times 0.140 \times 0.050$ | $0.360 \times 0.229 \times 0.155$ | $0.290 \times 0.209 \times 0.145$ |
| 3.034–77.954 | 2.182–25.024 | 2.158–30.033 | 3.045–70.131 |
| 26867 / 9542 | 28562 / 8148 | 43994 / 13350 | 17112 / 7957 |
| 0.0611 | 0.0609 | 0.0425 | 0.0428 |
| 0.0669 / 0.1744 | 0.0621 / 0.0585 | 0.0388 / 0.0589 | 0.0401 / 0.1201 |
| 0.0657 / 0.1730 | 0.0366 / 0.0527 | 0.0284 / 0.0553 | 0.0375 / 0.1134 |
| 1.059 | 1.004 | 1.028 | 0.946 |
| –3.688 / 2.924 | –0.648 / 0.549 | –0.854 / 0.755 | –1.273 / 1.690 |

Таблица П1. Продолжение.

| $\text{Tb}(\text{DMSO})_8][\text{L}^6]_{1.5}$ | $\{[\text{Yb}_2\text{L}^6_2(\text{DMSO})_{10}][\text{L}^6] \cdot 0.5\text{diox}\}_n$ | $[\text{Nd}(\text{DMSO})_3\text{L}^{5.5} \cdot 0.5\text{diox}]_n$ | $[\text{Gd}_2\text{L}^6_3(\text{DMSO})_{10}]$ |
|---|--|---|---|
| C28 H51 N3 O11 S11 Tb | C56 H92 N6 O22 S18 Yb2 | C40 H50 Nd2 N6 O14 S12 | C44 H66 Gd2 N6 O16 S16 |
| 1117.30 | 2124.51 | 1512.06 | 1762.48 |
| 100(2) | 100(2) | 100.0(1) | 100(2) |
| Триклинная | Триклинная | Моноклиная | Триклинная |
| P-1 | P-1 | P2/c | P-1 |
| 12.38106(17) | 10.28700(10) | 15.9733(7) | 8.89940(17) |
| 12.87678(18) | 11.43460(10) | 10.0821(4) | 11.08552(18) |
| 14.6282(2) | 18.6681(2) | 17.9339(11) | 17.5811(3) |
| 81.7371(11) | 80.8800(10) | 90 | 91.6369(14) |
| 88.5689(11) | 87.0350(10) | 96.092(5) | 97.6999(15) |
| 86.1161(11) | 83.4640(10) | 90 | 99.3844(15) |
| 2302.36(5) | 2152.76(4) | 2871.8(2) | 1693.56(5) |
| 2 | 1 | 2 | 1 |
| 1.612 | 1.639 | 1.749 | 1.728 |
| 2.087 | 2.662 | 2.288 | 2.498 |
| 1138 | 1074 | 1512 | 884 |
| $0.360 \times 0.310 \times 0.270$ | $0.400 \times 0.280 \times 0.130$ | $0.121 \times 0.078 \times 0.039$ | $0.510 \times 0.320 \times 0.170$ |
| 1.975–30.034 | 2.211–30.034 | 2.020–29.130 | 1.864–30.034 |
| 80651 / 13474 | 79539 / 12603 | 29125 / 7733 | 49908 / 9928 |
| 0.0366 | 0.0520 | 0.1015 | 0.0458 |
| 0.0260 / 0.0453 | 0.0445 / 0.0947 | 0.1232 / 0.1098 | 0.0306 / 0.0489 |
| 0.0210 / 0.0437 | 0.0366 / 0.0903 | 0.0528 / 0.0913 | 0.0236 / 0.0466 |

| | | | |
|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 1.024 | 1.045 | 1.010 | 1.045 |
| −0.713 / 0.547 | −1.663 / 2.120 | −0.679 / 1.183 | −0.716 / 1.141 |

Таблица П1. Продолжение.

| $[\text{Tb}_2\text{L}^6_3(\text{DMSO})_{10}]$ | $\{\text{Eu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot \text{THF}\}_n$ | $\{\text{Eu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot \text{THF}\}_n$ | $\{\text{Eu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2\}_n$ |
|---|---|---|---|
| C44 H66 Tb2 N6 O16 S16 | $\text{C}_8\text{B}_2\text{EuN}_8 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ | $\text{C}_8\text{B}_2\text{EuN}_8 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ | $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_{10}\text{S}_2$ |
| 1765.82 | 453.84 | 453.84 | 697.58 |
| 100(2) | 100 | 390 | 100(2) |
| Триклинная | Кубическая | Кубическая | Кубическая |
| P-1 | <i>Fm-3m</i> | <i>Fm-3m</i> | <i>Fm-3m</i> |
| 8.89922(6) | 12.28976(12) | 12.42184(10) | 12.38003(13) |
| 11.07329(7) | | | |
| 17.57863(12) | | | |
| 91.6065(5) | | | |
| 97.7569(6) | 101.9643(11) | 104.022(3) | 99.696(5) |
| 99.2792(6) | | | |
| 1691.75(2) | 1856.22(5) | 1916.72(5) | 1897.43(6) |
| 1 | 4 | 4 | 4 |
| 1.733 | 1.624 | 1.573 | 1.336 |
| 2.630 | 3.393 | 3.286 | 3.302 |
| 886 | 868 | 868 | 708 |
| $0.290 \times 0.220 \times 0.110$ | $0.12 \times 0.11 \times 0.09$ | $0.12 \times 0.11 \times 0.09$ | $0.26 \times 0.22 \times 0.16$ |
| 1.866–30.034 | 2.871 – 30.000 | 2.840 – 29.921 | 2.850 – 30.032 |
| 58904 / 9925 | 8300 / 179 | 17037 / 182 | 17034 / 182 |
| 0.0383 | 0.0408 | 0.0373 | 0.0260 |
| 0.0257 / 0.0459 | $R_1=0.0059,$ $wR_2=0.0134$ | $R_1=0.0057,$ $wR_2=0.0138$ | $R_1=0.0070,$ $wR_2=0.0194$ |
| 0.0204 / 0.0442 | $R_1=0.0059,$ $wR_2=0.0134$ | $R_1=0.0057,$ $wR_2=0.0138$ | $R_1=0.0070,$ $wR_2=0.0194$ |
| 1.048 | 1.147 | 1.138 | 1.213 |
| −0.600 / 0.617 | 0.256/−0.163 | 0.124/−0.120 | 0.257/−0.292 |

Таблица П2. Основные геометрические характеристики $\{\text{Eu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot \text{THF}\}_n$, при $T = 100$ и 390 К и $\{\text{Eu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2\}_n$ при $T = 100$ К.

| | $\{\text{Eu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot \text{THF}\}_n$, T=100 K | $\{\text{Eu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot \text{THF}\}_n$, T=390 K | $\{\text{Eu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2\}_n$, T=100 K |
|------------------|--|--|---|
| Связь | | | |
| M(1)-N(1) | 2.681(5) | 2.724(5) | 2.693(6) |
| M(1)-N(1') | 2.659(5) | 2.666(4) | 2.680(5) |
| N(1)-C(1) | 1.135(5) | 1.116(4) | 1.133(5) |
| N(1')-C(1') | 1.135(5) | 1.115(4) | 1.133(5) |
| B(1)-C(1) | 1.592(5) | 1.599(3) | 1.600(5) |
| B(1)-C(1') | 1.592(5) | 1.598(3) | 1.599(5) |
| Угол | | | |
| M(1)-N(1)-C(1) | 160.7(13) | 169.5(14) | 164.5(18) |
| M(1)-N(1')-C(1') | 165.8(15) | 180.0(4) | 168(2) |
| B(1)-C(1)-N(1) | 177.9(18) | 171.1(13) | 176.4(19) |
| B(1)-C(1')-N(1') | 174.7(19) | 180.00(12) | 175(2) |