

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Физический факультет

Кафедра фотоники

Лаборатория «Фотоактивные нанокompозитные материалы»

**БОРИСИК Анастасия Константиновна**

**Выпускная квалификационная работа**

*Электронные и колебательные свойства металл-органических каркасных структур MOF-76 на основе лантаноидов*

Уровень образования: магистратура

Направление: 03.04.02 «Физика»

Основная образовательная программа: ВМ.5511.2021 «Физика»

Профиль: «Фотоника»

Научный руководитель:

д. ф.-м. н., профессор

Емелин Алексей Владимирович

Рецензент:

д. ф.-м. н., доцент

Штарев Дмитрий Сергеевич

Санкт–Петербург

2023 г.

# Содержание

Введение .....	4
Литературный обзор.....	6
1. Металл-органические каркасные структуры.....	6
Общие сведения .....	6
Синтез .....	9
Постсинтетическая модификация .....	9
Дефекты.....	10
2. Лантаноиды.....	10
Оптические свойства ионов лантаноидов .....	13
Эффект антенны .....	14
3. МОКС на основе лантаноидов.....	16
4. MOF-76.....	16
Экспериментальная часть .....	19
Объект исследования .....	19
Методика синтеза .....	19
Характеризация образцов .....	19
Регистрация спектров поглощения .....	21
Регистрация спектров люминесценции, возбуждения люминесценции и квантового выхода люминесценции .....	21
Регистрация ИК-спектров.....	21
Протокол экспериментов по исследованию влияния удаления растворителя на свойства образцов.....	22
Глава 2. Поисковые эксперименты по исследованию оптических свойств МОКС с топологией MOF-76.....	23
Оптическое поглощение .....	23
Люминесценция Ln-MOF-76 .....	24
ИК-спектры .....	27
Глава 3. Разработка методологии по удалению/замещению гостевых молекул из Ln-MOF- 76.....	31
Глава 4. Исследование влияния удаления/замещения гостевых молекул .....	37
Благодарности.....	45
Список литературы.....	46

Приложение.....	53
-----------------	----

# Введение

С конца XX-го века гибридные материалы, совмещающие в себе органические и неорганические компоненты, активно синтезируются и исследуются, используются в промышленности, а сферы их потенциальных приложений постоянно расширяются [1, 2]. В последние годы большой интерес проявляют к гибридным координационным полимерам, называемым также металл-органическими каркасными структурами (МОКС): количество публикаций на данную тему быстро растет от года к году.

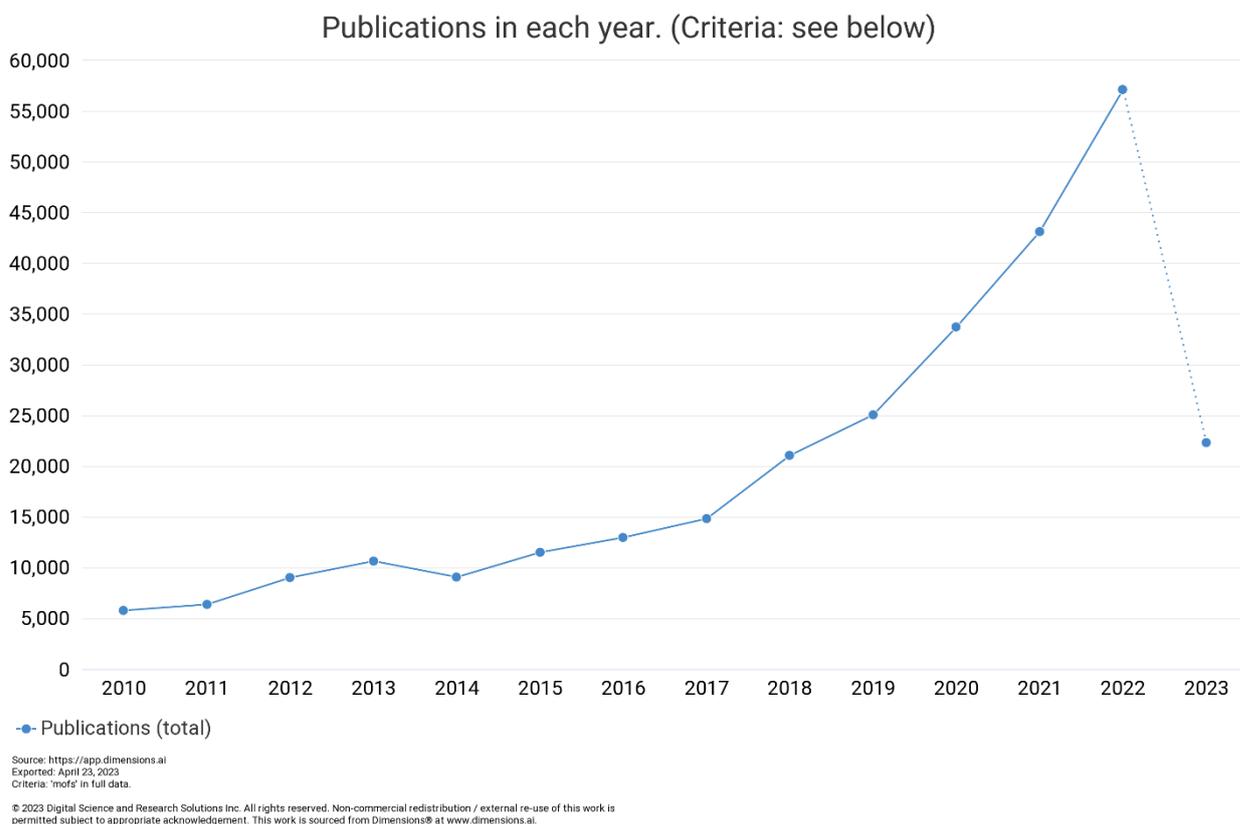


Рис. 1. График количества публикаций с ключевым словом «MOF».

МОКС являются довольно перспективными объектами для широкого круга исследований благодаря своим уникальным свойствам. В первую очередь, это связано с возможностью контролируемого конструирования структур с необходимыми параметрами за счет вариативности комбинаций органических и неорганических компонентов [3]. МОКС также обладают большой удельной поверхностью и высокой пористостью [4], что обуславливает перспективность применения этих структур, например, для хранения и сепарации газов, а также в катализе [5, 6, 7, 8]. Однако этим практическая значимость исследований МОКС не ограничивается: их используют в качестве биомаркеров, сенсоров, фотокатализаторов, как источники белого света [9, 10]. Отдельный интерес проявляется к МОКС на основе лантаноидов благодаря их люминесцентным свойствам [11].

В данной работе будут исследованы колебательные и электронные свойства в МОКС с топологией MOF-76.

**Цель работы:** исследовать влияние «биографических» гостевых молекул на оптические свойства металл-органических каркасных структур с топологией MOF-76 на основе лантаноидов.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Проведение поисковых исследований оптических свойств МОКС с топологией MOF-76 на основе лантаноидов методами спектроскопии диффузного отражения, люминесцентной спектроскопии и инфракрасной спектроскопии.
2. Разработка методологии удаления/замещения гостевых молекул в МОКС с топологией MOF-76 на основе лантаноидов
3. Исследование влияния удаления/замещения гостевых молекул из пор МОКС с топологией MOF-76 на основе лантаноидов на их оптические и колебательные свойства.

Магистерская диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения полученных результатов, вывода и списка цитируемой литературы.

# Литературный обзор

## 1. Металл-органические каркасные структуры

### Общие сведения

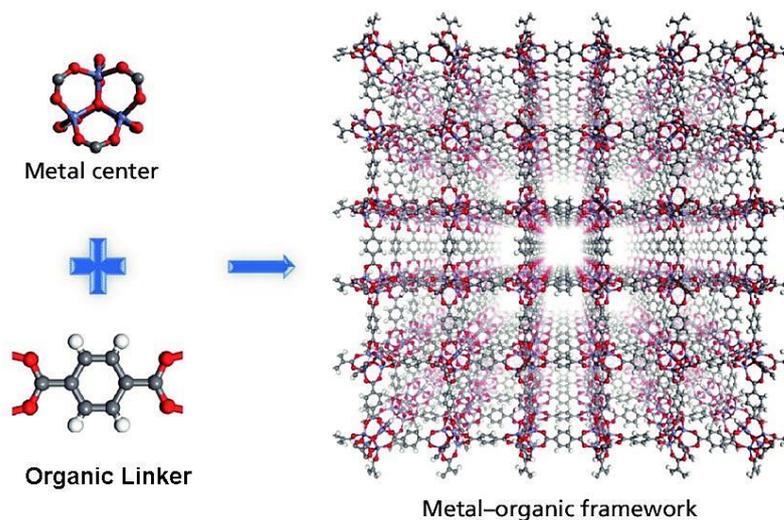


Рис. 2. Схематическая иллюстрация металл-органической каркасной структуры. [12]

Металл-органические каркасные структуры (МОКС) представляют собой класс твёрдых материалов, образованных координационной связью между металлическими центрами (ионами или кластерами металлов) и органическими линкерами с формированием одно-, двух- или трехмерных координационных сеток, содержащих пустоты — поры [13]. Структуры отличаются между собой количеством и размерами пор, топологией металл-оксидных кластеров, количеством лигандов, координирующихся с каждым металлическим центром, физико-химическими особенностями и стабильностью. В англоязычной литературе этим материалам присвоено название Metal Organic Framework (MOF), в данной работе будет использоваться русскоязычное сокращение МОКС.

Первая работа, в ходе которой был получен координационный полимер с кристаллической структурой, была опубликована в 1959 году группой Сайто [15]. Эта была трехмерная координационная сетка, образованная центрами  $\text{Cu}(\text{CN})_4$ , соединенными органическими фрагментами разной длины. Следующий шаг был сделан в работах Робсона в конце 1980-х: в них исследовалась топология подобных полимеров, а в 1989 была опубликована работа Хоскинса и Робсона, в которой была получена катионная структура с полостями, заполненными гостевыми молекулами [16]. Таким образом, в данной работе была продемонстрирована возможность создания гибридных кристаллических структур с регулярными полостями, что привлекло внимание ученых и положило начало стремительному росту количества исследований по поиску как подобных структур с иными свойствами, так и их возможному применению.

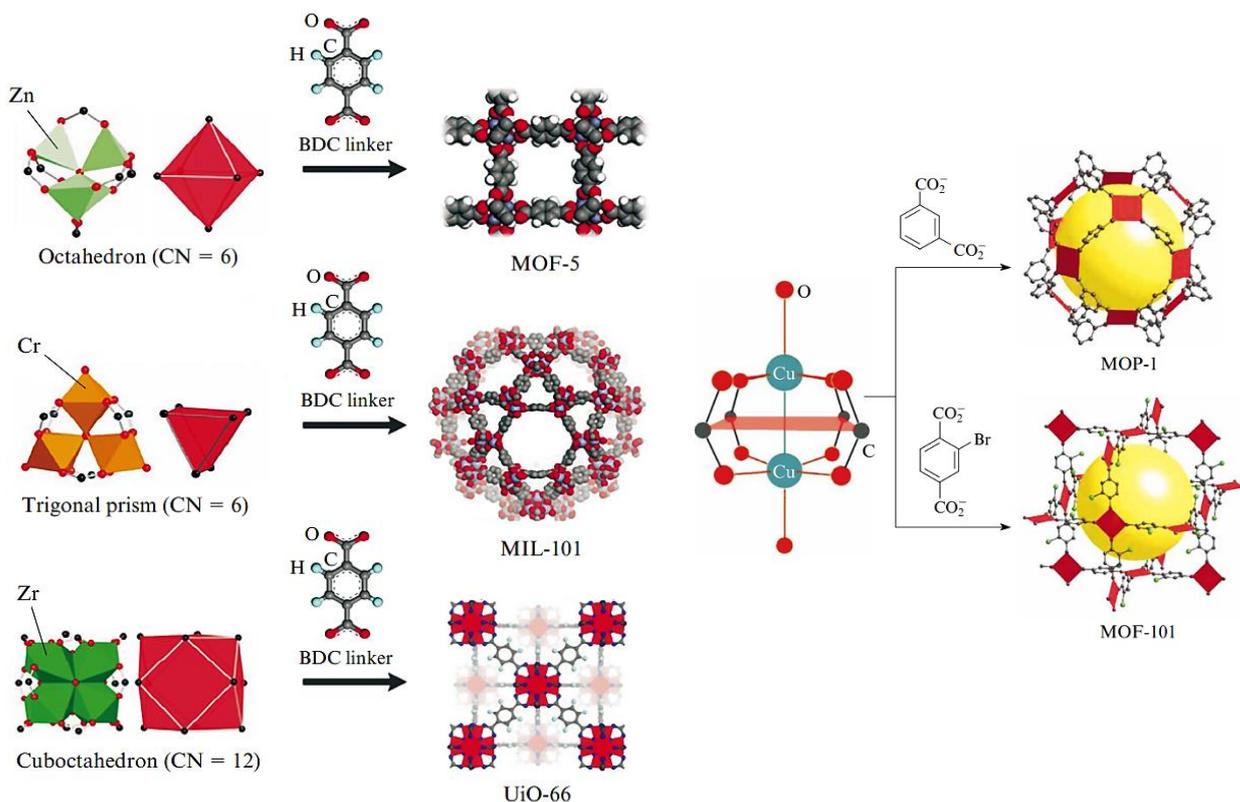


Рис. 3. Вариативность МОКС по составляющим структуру металлическим кластерам и органическим линкерам. [14]

На данный момент уже более 90 000 различных МОКС было успешно синтезировано, при этом ожидается, что их можно получить более 500 000 [17]. Такое большое разнообразие структур обеспечивается за счет возможности использования различных металлов или металлических кластеров, а также широкого выбора органических соединений, которые могут стать частью каркаса МОКС.

Подбор компонент позволяет контролировать требуемые свойства МОКС. Например, если варьировать используемый органический линкер с сохранением металлических центров, то можно настраивать необходимый размер пор каркаса. Впервые подобная работа была выполнена в 2004 году группой О. Яги [18]: в ходе синтеза нескольких МОКС с разными органическими линкерами была получена серия изоретикулярных МОКС: структур схожей топологии, но отличающимся размером пор. Результаты этого исследования подтверждают целесообразность подхода к синтезированию МОКС как к конструированию структур за счет *целенаправленного* подбора «строительных блоков» — металлической и органической части — для получения желаемых свойств материалов. Возможности модификации органической части каркаса не ограничиваются полной заменой участвующей органической молекулы: контроль определенных характеристик может осуществляться использованием разных функциональных групп или же включением в каркас нескольких линкеров [19].

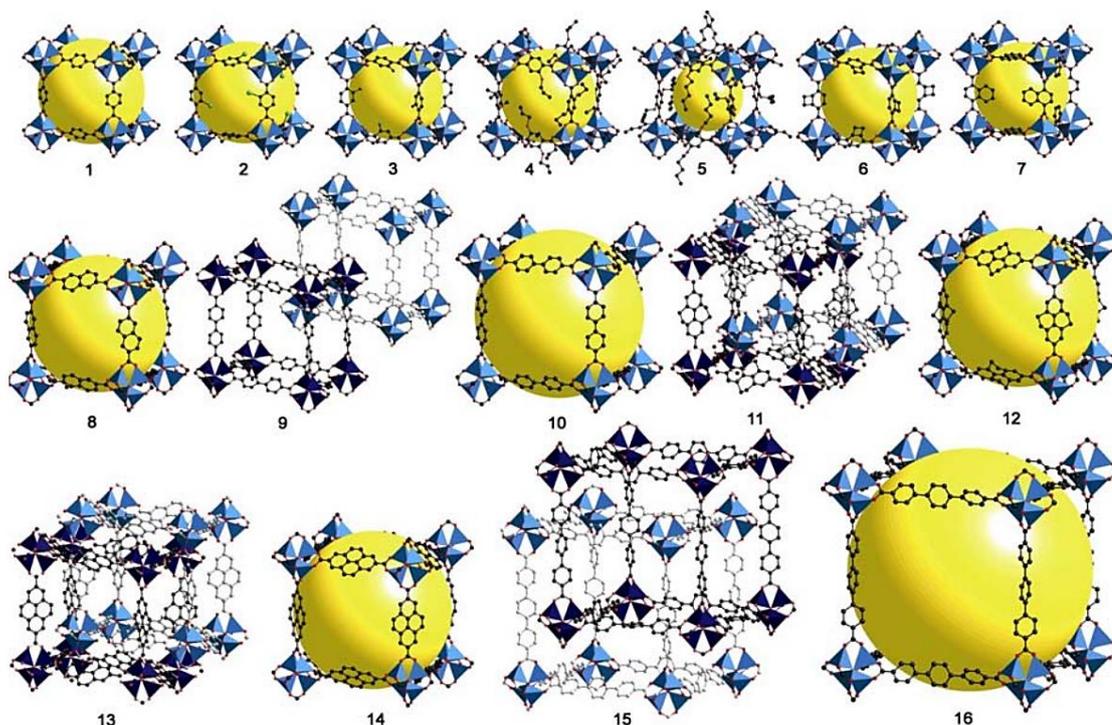


Рис. 4. Серия изоретикулярных МОКС. Номер N под структурами на рисунке соответствует их названиям MOF-N. [18]

Изменение металлической части каркаса также влияет на физико-химические особенности МОКС. В 2011 году Канг с коллегами исследовали различия в химической и термической стабильности изотипичных МОКС MIL-53 на основе алюминия и хрома и MIL-47 на основе ванадия [20]. Химическая стабильность проверялась путём выдерживания МОКС в водном растворе в течение нескольких часов, термическая стабильность — длительным прокаливанием образцов при температуре 300°C. Исследование показало, что упомянутые характеристики могут зависеть от инертности используемых металлических центров, а также коррелировать с прочностью связи металл-кислород в оксидах этих металлов.

Подбор металлического центра влияет и на оптические свойства МОКС, в частности, в Ln-MOF-76 от лантаноида, находящегося в каркасе структуры, зависит наблюдаемая фотолюминесценция материала [11].

Возможность направленного синтезирования структур с предсказуемыми свойствами и постсинтетической модификации для контроля отдельных параметров, высокая пористость — все эти особенности объясняют широкий круг прикладных задач, которые могут быть решены с помощью МОКС. К ним относятся хранение газов, таких как водород [27] и метан, захват CO<sub>2</sub>, очистка воздуха от токсичных газов, адресная доставка лекарств [23], биоимиджинг [24], медицина, использование МОКС в качестве катализаторов и фотокатализаторов, источников белого света [25], сенсоров [9, 26, 28].

## Синтез

Для получения МОКС и их промышленного производства важен подбор эффективного метода синтеза структуры [21, 29]. В 1995 году группой О. Яги была высказана возможность сольвотермального синтеза МОКС [22], и на данный момент этот метод является самым распространенным. Метод заключается в смешивании растворов солей металлов и органических линкеров и помещении их в автоклав для продолжительного нагрева, чтобы стимулировать рост нерастворимых каркасов.

При синтезировании МОКС важен не только используемый метод, но и применяемые в технологии параметры [30-33]. Разные температуры во время синтеза могут привести к созданию разных МОКС, например  $\text{UiO-66}$  синтезируется при температуре  $80^\circ\text{C}$ , повышение температуры до  $120^\circ\text{C}$  приведет к формированию структуры  $\text{MIL-140A}$  [31], длительность синтеза будет влиять на кристалличность образца и, как следствие, на его люминесцентные свойства [32]. В работе Лиана и Яна 2013 года показано, как добавлением при синтезе  $\text{Ln-MOF-76}$  ацетата натрия можно изменить форму и размеры получаемых кристаллов [33].

## Постсинтетическая модификация

Постсинтетическая модификация (ПСМ) синтезированных МОКС открывает дополнительные возможности как для контроля отдельных свойств структур и улучшения желаемых характеристик, так и для создания новых МОКС. [34, 38, 39]

Одна из первых работ, в которых была реализована возможность получения путём ПСМ новых изоструктурных МОКС, которые нельзя получить прямым синтезом, была опубликована 2012 году Яо и его коллегами [35].

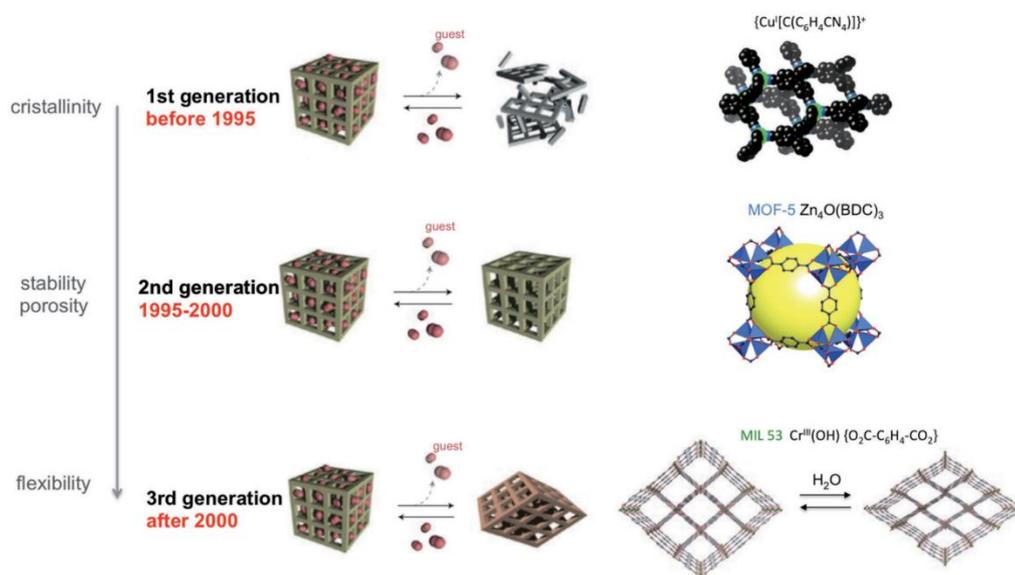


Рис. 5. Схематическая иллюстрация разделения МОКС на 3 поколения с примерами структур. [15]

Для МОКС сразу после синтеза характерно наличие в порах молекул, которые участвовали в формировании структуры, поэтому к задачам ПСМ относятся как сам поиск неразрушающих методов очистки пор, так и исследование влияния очистки на характеристики структур. С. Китагава предложил следующее разделение МОКС на 3 поколения в зависимости от их поведения при удалении гостевых молекул:

- первое поколение — теряет кристаллическую структуру;
- второе поколение — прочные МОКС с жестким каркасом, позволяющим сохранять кристаллическую структуру с неизменной формой и размерами пор;
- третье поколение — эластичные МОКС, обратимо реагирующие как на химические, так и на физические воздействия.

Под эластичностью МОКС третьего поколения подразумевается относительно небольшая деформация каркаса структуры с сохранением топологии, близкой к исходной [36, 37].

## Дефекты

В последние годы у научного сообщества растёт интерес к изучению дефектов, возникающих в МОКС: дефекты считаются полезным инструментом для настройки многих физико-химических свойств, таких как адсорбционная способность, проводимость, механические характеристики и каталитические свойства [40].

Важным шагом в этой области стала работа группы Клиффе 2014 года. [41] В ней на примере структуры UiO-66 было показано, что дефекты можно вводить в МОКС контролируемо. Эти результаты вдохновили многие последующие исследования, сформировавшие отдельное направление, известное в литературе как *defect engineering in MOFs* — проектирование дефектов в МОКС.

Один из способов постсинтетического внедрения дефектов — это термическая обработка при температурах ниже, чем температура начала полного разрушения каркаса МОКС. Одна из первых последовательных работ на эту тему была проведена Гадипелли и Гуо в 2014 году [38]. Для этого исследования использовали МОКС MOF-5. Была подготовлена серия образцов, которые были подвергнуты термическому отжигу в атмосфере  $N_2$  при разных температурах и длительности прогрева. Согласно авторам, данное воздействие привело к образованию локальных вакансий в структуре, связанных с разрушением карбоксильных групп линкера, при этом дальний порядок для большинства образцов сохранялся, что подтверждалось порошковым рентгеноструктурным анализом.

## 2. Лантаноиды

Лантаноиды (Ln) — семейство из 15 химических элементов от лантана до лютеция (Ln = La, Ce, Nd, Sm, Eu, Dy, Ho, Tm, Er, Yb; 57-71 элемент периодической таблицы Менделеева) 3-й группы 6-го периода, относящееся к редкоземельным элементам. Зачастую это семейство рассматривают вместе с Y, так как он обладает химическими свойствами

близкими к Dy и Ho. Лантаноиды обладают особыми химическими, оптическими и магнитными свойствами, благодаря чему стали использоваться практически во всех аспектах современной жизни: в автомобилестроении, сельском хозяйстве, биомедицинских приложениях, для осветительных приборов, в лазерах и телекоммуникациях [43].

Первая попытка систематизировать данные о лантаноидах были предприняты в 1920-х годах В. Гольдшмидтом [44], им же было впервые озвучено особое свойство ряда лантаноидов, известное как лантаноидное сжатие (англ. — «the lanthanide contraction»). Оно заключается в систематическом уменьшении размеров элементарной ячейки и ионных радиусов в ряду лантаноидов с увеличением атомного номера.

Таблица 1

Эффективный ионный радиус  $\text{Ln}^{3+}$  (Å) [45]

<sup>57</sup> La	<sup>58</sup> Ce	<sup>59</sup> Pr	<sup>60</sup> Nd	<sup>61</sup> Pm	<sup>62</sup> Sm	<sup>63</sup> Eu	<sup>64</sup> Gd	<sup>65</sup> Tb	<sup>66</sup> Dy	<sup>67</sup> Ho	<sup>68</sup> Er	<sup>69</sup> Tm	<sup>70</sup> Yb	<sup>71</sup> Lu
1,09	1,07	1,05	1,04	1,03	1,02	1,01	1,00	0,98	0,97	0,96	0,95	0,94	0,93	0,92

В таблице приведены радиусы для 7-ми координированных ионов

Это явление связано с тем, что добавление электронов в 4f-оболочку в ряде лантаноидов недостаточно экранирует возрастающий заряд ядра. Явление отражается на изменении эффективного ионного радиуса в ряду лантаноидов, при этом значения зависят как от самого иона, так и от его координации.

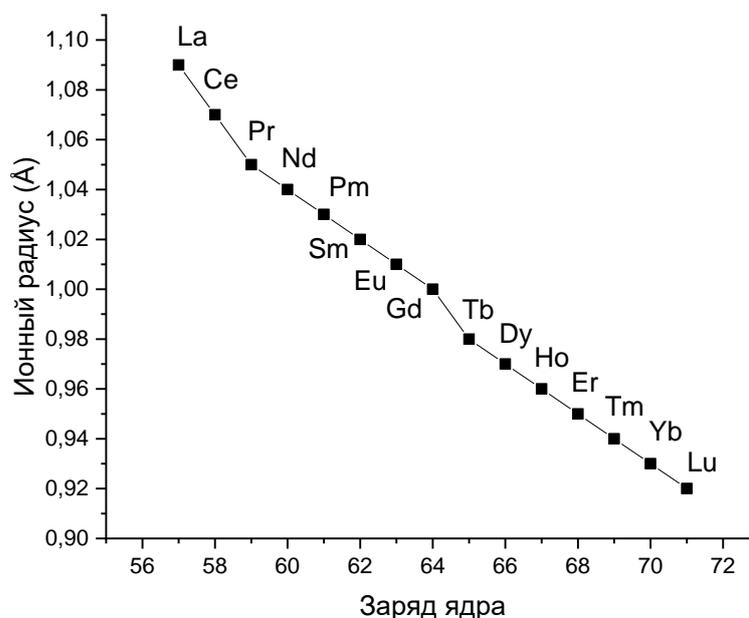


Рис. 6. График зависимости ионного радиуса ионов лантаноидов от заряда ядра.

Электронная оболочка лантаноидов характеризуется постепенно заполняющейся 4f-оболочкой, расположенной под внешними 5s-, 5p- и 6s-оболочками. Электронную конфигурацию лантаноидов кратко записывают следующим образом:

$$[Xe](4f^n)(5d^x)(6s^1),$$

$$\left[ \begin{array}{l} x = 1, \quad Ln = La, Gd, Lu \\ x = 0 \end{array} \right.$$

где  $x = 1$  для La, Gd и Lu;  $x = 0$  для всех остальных;  $n = 0 - 14$ , а [Xe] — электронная конфигурация полностью заполненных электронных оболочек атома ксенона. В такой конфигурации 4f-электроны экранированы от влияния внешнего кристаллического поля, что приводит к тому, что спектроскопические свойства слабо зависят от окружения  $Ln^{3+}$ .

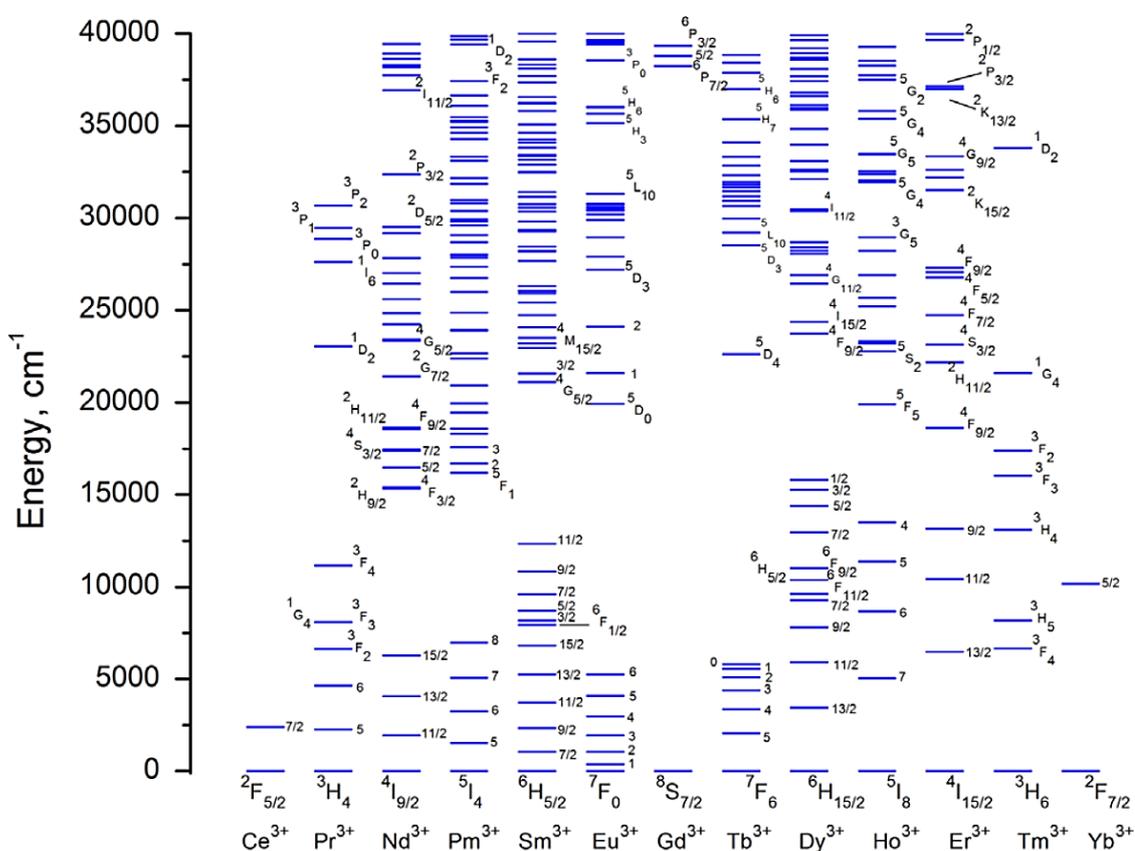


Рис. 7. Энергетическая диаграмма  $f^N$  конфигураций трёхвалентных ионов лантаноидов. [46]

Заполнение 4f-оболочки приводит к существованию множества электронных уровней трехвалентных ионов лантаноидов.

## Оптические свойства ионов лантаноидов

В спектрах поглощения и люминесценции лантаноид-содержащих соединений вследствие экранирования  $4f$ -оболочки можно наблюдать достаточно узкие характеристичные полосы. Поглощательные переходы в основном представлены двумя типами.

Таблица 2

Люминесцентные свойства  $\text{Ln}^{3+}$  [47]

$\text{Ln}^{3+}$	Transition	$\lambda$ , нм
Ce	$5d \rightarrow {}^2F_{5/2}$	300-450
Pr	${}^1D_2 \rightarrow {}^3F_4, {}^1G_4, {}^3H_{4,5}$	600, 690, 1000, 1440
	${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_{4-6}$	490, 545, 615
	${}^3P_0 \rightarrow {}^3F_{2-4}$	640, 700, 725
Nd	${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2-13/2}$	900, 1060, 1350
Sm	${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2-15/2}$	560, 595, 640, 700, 775, 910
	${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6F_{1/2-9/2}$	870, 887, 926, 1010, 1150
	${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$	877
Eu	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0-6}$	580, 590, 615, 650, 720, 750, 820
Gd	${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$	315
Tb	${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_{0-6}$	490, 540, 580, 620, 650, 660, 675
Dy	${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2-9/2}$	475, 570, 660, 750
	${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^6H_{15/2-9/2}$	455, 540, 615, 695
Ho	${}^5S_2 \rightarrow {}^5I_{8,7}$	545, 750
	${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_{8,7}$	650, 965
Er	${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2, 13/2}$	545, 850
	${}^4F_{9/2}, {}^4I_{9/2}, {}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	660, 810, 1540
Tm	${}^1D_2 \rightarrow {}^3F_{4-2}, {}^3H_4$	450, 650, 740, 775
	${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6, {}^3F_{4,5}$	470, 650, 770
	${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$	800
Yb	${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$	980

Первый тип — узкие внутриконтригурационные  $4f$ - $4f$  переходы в пределах частично заполненной ( $4f^n$ ) конфигурации  $\text{Ln}^{3+}$ . Подобные переходы запрещены правилом Лапорта, однако в кристаллах они могут наблюдаться благодаря нецентросимметричным взаимодействиям. Так как  $4f$ -оболочка слабо взаимодействует с кристаллическим полем, то люминесцентные спектры ионов слабо различаются в разных кристаллах. Влияние в основном оказывается на относительные интенсивности тонкой структуры полос и на некоторые переходы, называемые сверхчувствительными.

Второй тип — высокоэнергетические широкие  $4f$ - $5d$  переходы. Данные переходы обычно не наблюдаются, за исключением иона  $\text{Ce}^{3+}$ .

Сверхчувствительные переходы Ln<sup>3+</sup> в оптических спектрах [48]

Ln	Transition	$\lambda$ , нм	Ln	Transition	$\lambda$ , нм
Pr	$^3F_2 \leftarrow ^3H_4$	1920	Dy	$^6F_{11/2} \leftarrow ^6H_{15/2}$	1300
Nd	$^4G_{5/2} \leftarrow ^4I_{9/2}$	578		$^4G_{11/2} \leftarrow ^6H_{15/2}$	427
	$^2H_{9/2}, ^4F_{5/2} \leftarrow ^4I_{9/2}$	806	Ho	$^3H_6 \leftarrow ^5I_8$	361
	$^4G_{7/2}, ^3K_{13/2} \leftarrow ^4I_{9/2}$	521		$^5G_6 \leftarrow ^5I_8$	452
Sm	$^4F_{1/2}, ^4F_{3/2} \leftarrow ^6H_{5/2}$	1560	Er	$^4G_{11/2} \leftarrow ^4I_{15/2}$	379
Eu	$^5D_2 \leftarrow ^7F_0$	465		$^2H_{11/2} \leftarrow ^4I_{15/2}$	521
	$^5D_1 \leftarrow ^7F_1$	535	Tm	$^1G_4 \leftarrow ^3H_6$	469
	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	613		$^4H_4 \leftarrow ^3H_6$	787
Gd	$^6P_{5/2}, ^6P_{7/2} \leftarrow ^8S_{7/2}$	308		$^3F_4 \leftarrow ^3H_6$	1695
Tb	-	-			

Все Ln<sup>3+</sup>, за исключением La и Lu, люминесцируют. Последние имеют полностью пустую и, соответственно, полностью заполненную 4f-оболочку, поэтому переходов внутри этой оболочки быть не может. Для остальных элементов группы люминесценция наблюдается в УФ области (Gd<sup>3+</sup>), видимом (Pr<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>), ближнем ИК диапазоне (Nd<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>). Так как 4f-оболочка практически не участвует в образовании химической связи, переходы обладают малыми сдвигами Стокса, узкими полосами, нечувствительностью к окружению. Это обуславливает высокую характеристичность люминесценции лантаноидов, что позволяет широко использовать их в оптических приложениях.

## Эффект антенны

Люминесценция, наблюдаемая при прямом возбуждении лантаноид-содержащих соединений в возбужденные состояния ионов лантаноидов, обычно довольно слаба, если в качестве источника возбуждения используется не лазерное излучение [48]. Поэтому для сенсбилизации люминесценции в соединениях используют хорошо поглощающее вещество, переводящее ионы лантаноидов в возбужденное состояния за счет *эффекта антенны*.

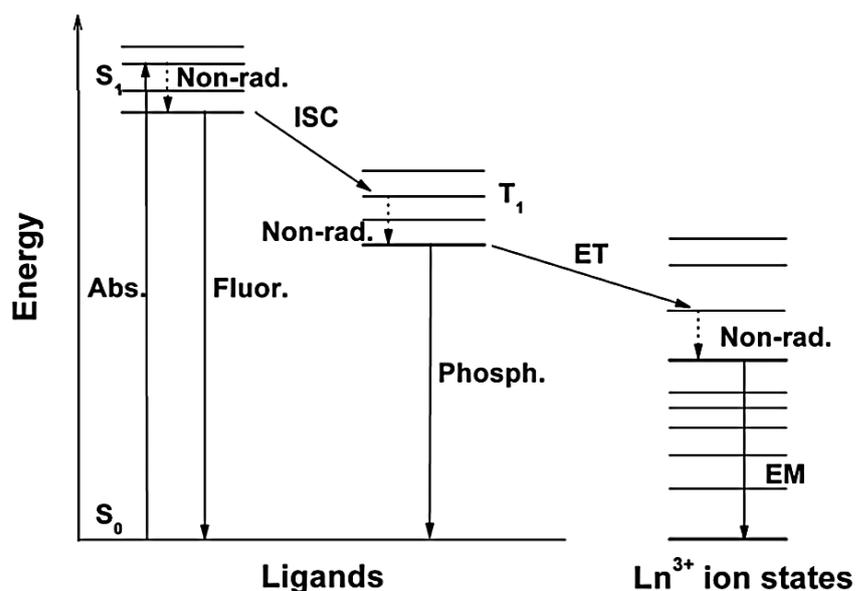


Рис. 8. Схематическая энергетическая диаграмма для ионов лантаноидов в органических комплексах. [49]

Данное явление впервые было описано в работе С. Вейсмана в 1942 году. В ней было показано, что фотовозбуждение органических линкеров в органических комплексах Eu приводит к люминесценции лантаноида. В 1961 году Г. Кросби и Р. Ван предложили механизм переноса энергии с органических линкеров на ионы лантаноидов, кратко процесс можно описать следующим образом:

1. органический лиганд поглощает падающее УФ-излучение и переходит в возбужденное состояние  $S_1$ ;
2. происходит интеркомбинационная конверсия на долгоживущее триплетное состояние лиганда;
3. реализуется внутримолекулярный перенос энергии между триплетным состоянием лиганда и возбужденным состоянием  $Ln^{3+}$ ;
4. наблюдается люминесценция лантаноида за счет внутриконтинуальных  $4f-4f$  переходов.

В 1969 году Клейнерманн при изучении более, чем 600 хелатов лантаноидов, показал, что возбужденные синглетные состояния лигандов также могут участвовать в процессах переноса энергии, более того, они могут являться основным участником процесса сенсibilизации люминесценции  $Ln^{3+}$  [50].

### 3. МОКС на основе лантаноидов

$\text{Ln}^{3+}$  обладают довольно большими ионными радиусами, что является причиной наличия высоких координационных чисел, поэтому каждый ион может образовывать большое количество координационных связей: от 6 до 12. Вследствие этого  $\text{Ln}^{3+}$  могут формировать стабильные трёхмерные координационные решётки. Совместно с характеристичностью полос люминесценции лантаноидов, их магнитными свойствами и высокой пористостью МОКС, эти особенности делают МОКС на основе лантаноидов (Ln-МОКС) перспективными объектами для исследований.

Люминесценция Ln-МОКС зависит от всех компонентов структуры: органического лиганда, ионов металла и гостевых молекул.

Среди люминесцентных структур больше всего исследуются МОКС с ионами  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$ , так как для структур с остальными лантаноидами люминесценция зачастую не наблюдается или является довольно слабой [51]. Кроме того, люминесцентные переходы некоторых ионов находятся в ближнем ИК-диапазоне, поэтому их сложно наблюдать с помощью стандартных флюориметров.

В работе Ченга и его коллег было показано, как ионный радиус лантаноидов может влиять на геометрию формирующейся структуры и получаемые физические свойства, вплоть до получения МОКС разной размерности: двумерных сеток для легких ионов (Sm, Eu, Gd) и трёхмерных для тяжелых (Tb, Dy, Er) [52].

Тем не менее, если использовать разные элементы семейства лантаноидов при сохранении органической части и общей технологии синтеза, то при определенных условиях можно получить группу изоструктурных МОКС одинаковой топологии, но отличающихся металлической частью [53, 54].

Ln-МОКС имеют потенциал для применения во множестве областей так же, как и иные МОКС, однако для определенных направлений наличие лантаноидов в структуре является ключевым, например, при создании невидимых чернил, лазеров, оптических покрытий для телекоммуникационных устройств, в качестве источников ИК-излучения, в катализе, в приложениях биологии и медицины, связанных с биоимиджингом и адресной доставкой лекарств [53-56].

Большое количество исследований связано с потенциалом использования Ln-МОКС как сенсоров для обнаружения газов, паров и растворителей, малых молекул, катионов, анионов, биомаркеров, колебаний температуры и изменения pH [54, 56, 57].

### 4. MOF-76

В 2005 году группой О. Яги была опубликована работа, где впервые была описана структура MOF-76, в которой ионы Tb связываются с помощью 1,3,5-трикарбоксібензойной кислоты (BTC) с формированием тетрагональной решетки [59].

Данная структура выделяется простотой синтеза, инертностью ко многим растворителям, высокой термической стабильностью (350-600 °С) [60, 63].

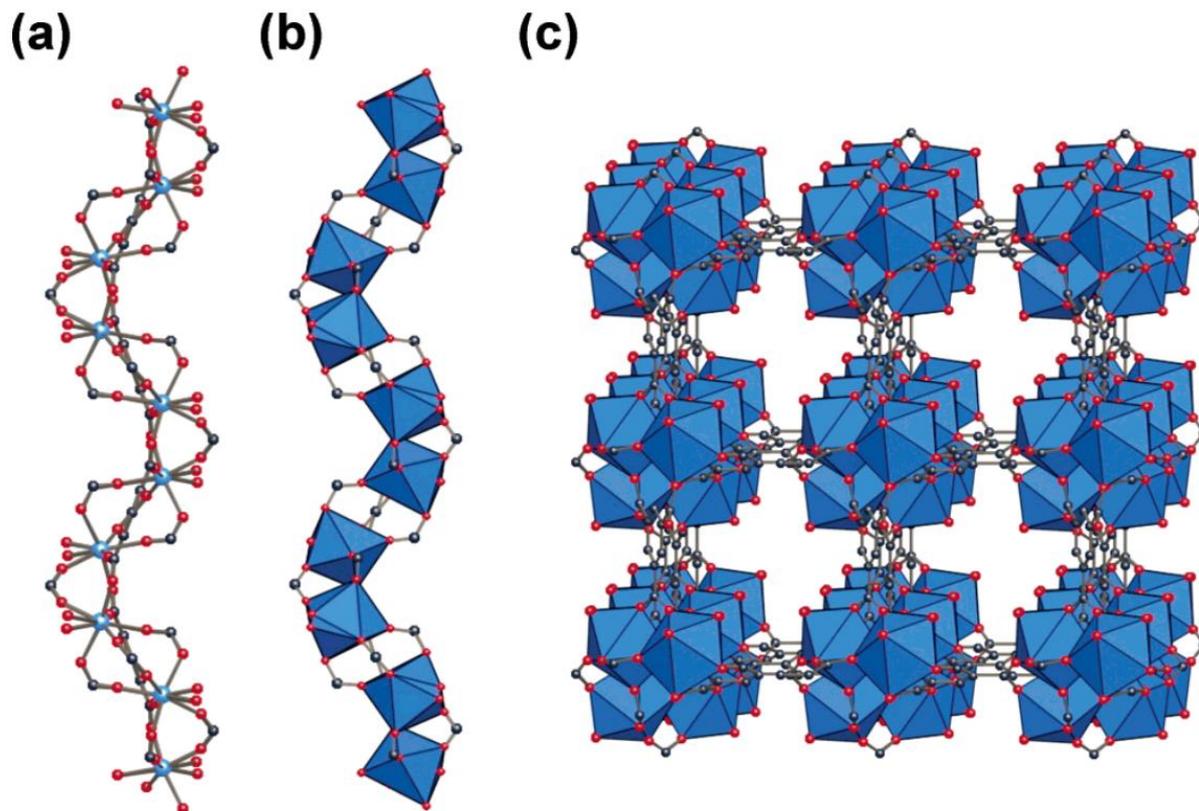


Рис. 9. Кристаллическая структура MOF-76. [59]

Tb-O-C блоки состоят из ионов  $Tb^{3+}$ , координированных с шестью карбоксильными группами разных BTC-лигандов и одной молекулой воды. Каждый BTC-лиганд соединен с шестью разными ионами лантаноида. Ионы лантаноидов с окружающими их кислородами формируют искаженные пентагональные бипирамиды. Спиральные цепи, образованные цепочками  $Tb^{3+}$ , соединенных через карбоксильные группы Tb-O-C-O-Tb или кислород Tb-O-Tb, соединены анионами BTC с четырьмя такими же стержнями в двух плоскостях. Полученные две перпендикулярные сетки формируют трёхмерную решетку с квадратными каналами размером  $6,6 \cdot 6,6 \text{ \AA}^2$ . Скоординированные молекулы воды направлены в сторону каналов. Каналы заполнены молекулами N,N-диметилформамида (ДМФА) и воды. При удалении молекул ДМФА из каналов при нагреве в вакууме структура остаётся стабильной.

Позднее были получены изоструктурные аналоги MOF-76, основанной на других лантаноидах Ce [61], Nd [62], Ho и Tm [60], Eu [33], Gd [71], Er, Dy, Sm, Yb [63], Lu [64], а также Y [74]. Известны также аналоги, в которых реализована комбинация нескольких лантаноидов, образующих структуру [73, 75]. Далее под обозначением MOF-76 будет пониматься МОКС с топологией, описанной выше, но с металлической частью, образованной любым  $Ln^{3+}$ ,  $Y^{3+}$  или их комбинацией. Для обозначения структуры,

образованной конкретным лантаноидом, будет использоваться обозначение следующего типа Ln-MOF-76, например, для структуры с ионами тербия: Tb-MOF-76.

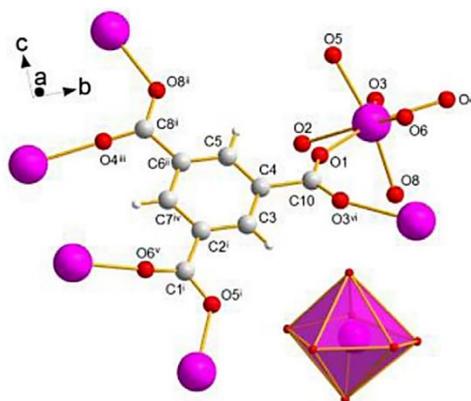


Рис. 10. Координационное окружение иона лантаноида в системе MOF-76. [60]

В работах [60] и [63] в ходе измерений методами рентгеноструктурного анализа *in situ* при последовательном нагреве образцов с регистрацией дифрактограмм была показана возможность перехода структуры из тетрагональной в моноклинную фазу и обратно при дальнейшем нагреве. Также в работе [60] было отмечено, что ДМФА играет важную роль в формировании структуры, так как при его отсутствии получить кристаллические структуры Nd-MOF-76 и Tm-MOF-76 у авторов этой работы не получилось. В работе [63] исследовалось влияние удаления молекул воды и ДМФА из каналов Nd-MOF-76 на кристалличность структуры. В ходе продолжительного нагрева образца в вакууме в течение 3 часов при температуре 180°C авторами был зарегистрирован переход в новую фазу, обладающую такой же структурой, что и изначальная, однако с более высокой симметрией. Данная фаза сохранялась после охлаждения образца до комнатной температуры в вакууме. Образец быстро терял свою кристалличность вследствие регидратации на воздухе, однако кристалличность полностью восстанавливалась менее, чем за 20 мин после добавления в образец нескольких капель ДМФА.

MOF-76 активно исследуется как химический сенсор анионов [65], малых молекул [66],  $U^{VI}$  [67],  $Cu^{2+}$  [68], изучаются его способности адсорбировать ароматические загрязнители [33], изготавливаются полимерные материалы на его основе [69].

# Экспериментальная часть

## Объект исследования

В работе исследуется серия МОКС топологии MOF-76, образованная 7-координированными ионами лантаноидов  $\text{Ln}^{3+}$  и аниона тримезиновой кислоты  $\text{BTC}^{3-}$ . Структура представляет собой трехмерную решетку, образованную перпендикулярными сетками с формированием квадратных одномерных каналов. Каждый ион координирован с шестью лигандами  $\text{BTC}^{3-}$  и одной молекулой воды. В данной работе для исследуемых МОКС используется сокращение Ln-MOF-76, где Ln обозначает соответствующий лантаноид, например, для структуры, образованной ионами  $\text{Tb}^{3+}$ , Tb-MOF-76.

## Методика синтеза

Образцы были синтезированы в лаборатории «Фотоактивные Нанокompозитные Материалы СПбГУ» гидротермальным методом. К раствору BTC в ДМФА по каплям без контроля скорости добавляется раствор  $\text{Ln}^{3+}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ) в дистиллированной воде и перемешивается в течение 30 мин при комнатной температуре. Полученная смесь помещается в стальном автоклаве с тефлоновым вкладышем в печь, где выдерживается в течение 60 ч при температуре  $80^\circ\text{C}$ . Далее смесь охлаждается до комнатной температуры, после чего выпавший осадок отфильтровывается. Для очистки от непрореагировавших соединений и примесей, осадок выдерживается в ДМФА при  $100^\circ\text{C}$  16 часов и в изопропанолу  $80^\circ\text{C}$  16 часов, затем просушивается при температуре  $80^\circ\text{C}$  в течение 12 часов. Очищенный порошок активируется выдерживанием при температуре  $150^\circ\text{C}$  в вакуумной печи под откачкой безмасляным форвакуумным насосом в течение 60 часов.

## Характеризация образцов

Подтверждение кристалличности и фазовой чистоты получаемых структур проводилось методом порошковой рентгеновской дифрактометрии в ресурсном центре «Рентгенодифракционные методы исследования» на порошковом дифрактометре Bruker “D2 Phaser” со стандартным рентгеновским анодом  $\text{CuK}\alpha$ . Спектры регистрировались в диапазоне углов  $2\theta$   $5-50^\circ$  и сравнивались с расчетной дифрактограммой MOF-76, представленной в базе данных «Crystallography Open Database».

На рисунке ниже представлены дифрактограммы исследуемых образцов и расчетная дифрактограмма MOF-76. Все полученные дифрактограммы согласуются с расчетной и обладают узкими рефлексами, что свидетельствует о высокой кристалличности образцов.

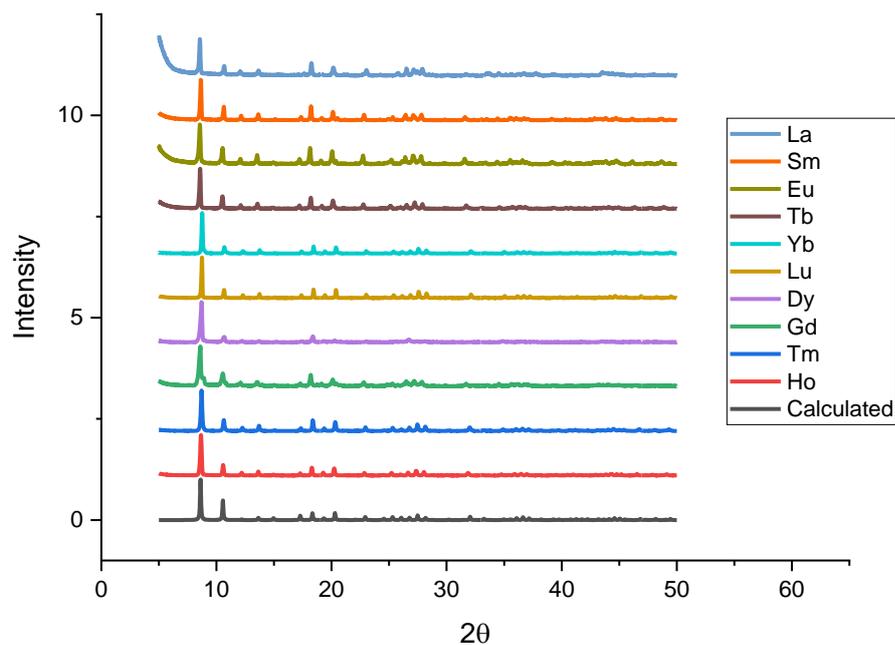


Рис. 11. Дифрактограммы исследуемых образцов MOF-76.

Определение размера частиц и морфологии образцов производилось методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Изображения были получены на приборе Hitachi S-3400N в режиме регистрации вторичных электронов.

Частицы имеют продолговатую игольчатую форму, что соответствует литературным данным. Средний размер частиц составляет 50-150 мкм.

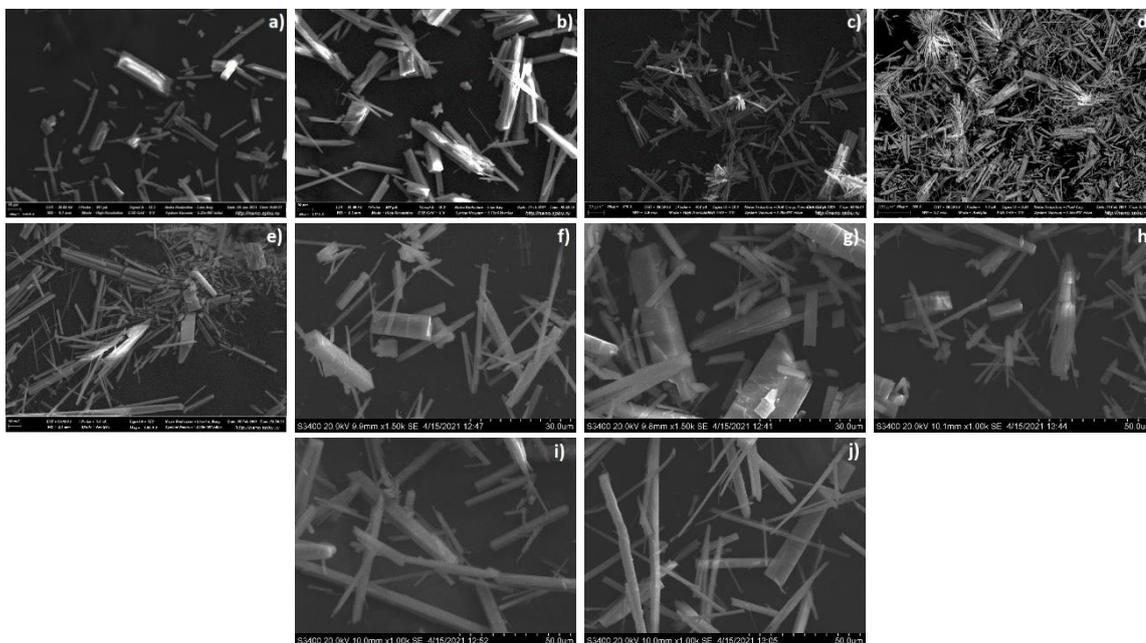


Рис. 12. СЭМ изображения образцов Ln-MOF-76 на основе а) La, б) Sm, в) Eu, г) Tb, д) Dy, е) Tm, г) Ho, з) Yb, и) Gd, ж) Lu.

## Регистрация спектров поглощения

Поглощение образцов оценивалось по спектрам их диффузного отражения. В алюминиевую кювету диаметром 15 мм и глубиной 3 мм помещалась навеска образца под кварцевое стекло. Далее производилась регистрация спектров диффузного отражения с помощью спектрофотометра PerkinElmer Lambda 650 S с интегрирующей сферой в диапазоне 200-850 нм на воздухе при комнатной температуре. Оценка спектров поглощения производилась путём преобразования спектра диффузного отражения согласно выражению  $A(\lambda) = 1 - R(\lambda)$  в предположении, что толщина слоя образцов была достаточной, чтобы полагать пропускание образцов  $T(\lambda) = 0$ . В качестве реперного образца использовался  $\text{BaSO}_4$ .

## Регистрация спектров люминесценции и возбуждения люминесценции

Для регистрации спектров люминесценции и возбуждения люминесценции использовался спектрофлуориметр Horiba Scientific Fluoromax plus. Навеска образца помещалась в алюминиевую кювету под кварцевое стекло. Все спектры были получены на воздухе при комнатной температуре.

Для записи спектров люминесценции на пути пучка возбуждающего излучения устанавливался фильтр из набора цветного стекла с маркировкой УФС-1 для выделения УФ-области. Чтобы исключить проявления в спектрах люминесценции вторых порядков падающего излучения, при записи устанавливались подходящие фильтры.

## Регистрация ИК-спектров

При регистрации ИК-спектров применялся метод разбавления для избежания насыщения сигнала поглощения. Образцы смешивались с предварительно высушенным в печи КВг в соотношении 1:50 в агатовой ступке. Затем полученная смесь спрессовывалась в таблетки размером  $1,1 \times 1,1 \text{ см}^2$  и толщиной  $(0,15 \pm 0,02) \text{ мм}$  с нагрузкой в 1 т и помещались в специальную кювету [70]. Образец помещался перпендикулярно падающему пучку ИК-излучения. Окно, предназначенное для дополнительного облучения образца УФ или видимым светом, перекрывалось. ИК-спектры поглощения были получены с помощью спектрометра ThermoNicolet iS-50 (ThermoScientific, USA) с лучерасщепителем из КВг при регистрации в спектральном диапазоне  $900\text{-}4000 \text{ см}^{-1}$  со спектральным разрешением  $2 \text{ см}^{-1}$ , с накоплением по 200 сканирований.

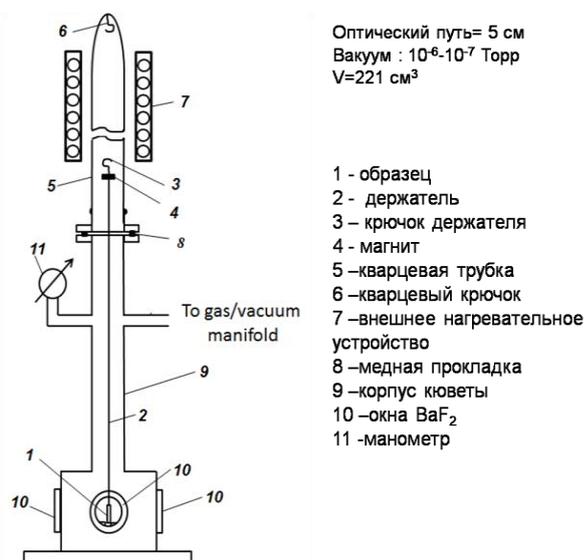


Рис. 13. Схема кюветы, вертикальный разрез. [70]

## Протокол экспериментов по исследованию влияния удаления растворителя на свойства образцов

Для экспериментов была выбрана следующая методика.

Производилась регистрация спектров диффузного отражения, люминесценции, возбуждения люминесценции и ИК-спектров образцов непосредственно после синтеза согласно описанным выше методикам. Серия образцов непосредственно после синтеза в работе будет обозначаться как **Ln-MOF<sub>as.s.</sub>**, где Ln — символ соответствующего лантаноида. Спектры люминесценции записывались при возбуждении в 296 нм и 320 нм.

Далее порошки образцов Ln-MOF<sub>as.s.</sub> помещались в чашки Петри и ставились на нагревательную плиту LH-404 с цифровым контроллером Teshow TS81B на воздухе для дальнейшей термообработки. Нагрев до необходимой температуры производился не быстрее, чем 2°C / мин.

Первый этап прогрева происходил при температуре 150°C в течение 2 суток. Затем часть каждого образца остужалась до комнатной температуры, эта серия далее будет обозначаться как **Ln-MOF<sub>150</sub>**. Оставшийся на плитке образец далее прогревался при температуре 180°C в течение 4 суток — это второй этап прогрева. Аналогично первому, часть каждого образца была остужена до комнатной температуры, серия этих образцов — **Ln-MOF<sub>180</sub>**. Третий этап проходил при температуре 210°C в течение 7 суток — **Ln-MOF<sub>210</sub>**.

## Глава 2. Поисковые эксперименты по исследованию оптических свойств МОКС с топологией MOF-76

В поисковых экспериментах было исследовано 10 структур Ln-MOF-76 на основе La, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu сразу после их синтеза.

### Оптическое поглощение

На рисунке ниже представлены спектры поглощения образцов тримезиновой кислоты (BTC), La-MOF-76 и Ho-MOF-76, спектры поглощения остальных образцов представлены в Приложении (рис. П.1 и П.2.).

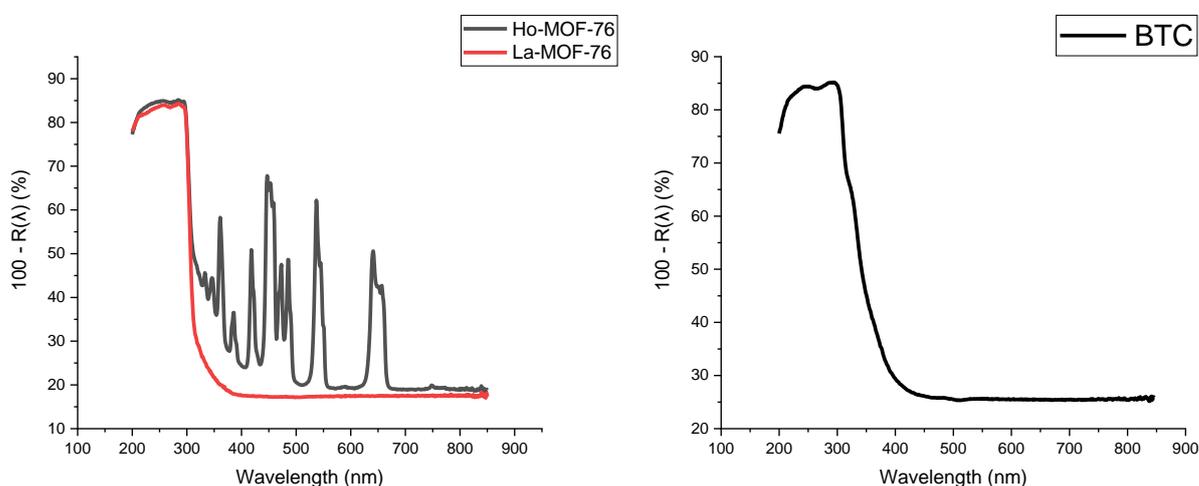


Рис. 14. Спектры поглощения образцов Ln-MOF-76 слева и тримезиновой кислоты — справа.

Поглощение BTC характеризуется основной полосой с максимумом при 296 нм, а также широким плечом, начинающимся около 320 нм. Поглощение около 296 нм соответствует  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходу BTC, а около 320 нм —  $n \rightarrow \pi^*$  переходу [72, 73].

На спектрах поглощения, соответствующих сформированным Ln-MOF-76, также наблюдается полоса поглощения около 296 нм, относящаяся к поглощению органического линкера структуры. В спектрах на рисунке 14 отсутствует полоса около 320 нм, что указывает на участие  $n$ -электронов органического линкера в образовании химической связи при формировании МОКС. Для некоторых образцов полоса около 320 нм исчезает не полностью (рис. 15), что может быть объяснено неполным перекрыванием электронных орбиталей  $n$ -электронов органического линкера и ионов лантаноида в связи с уменьшением ионного радиуса в ряду лантаноидов (рис. 6).

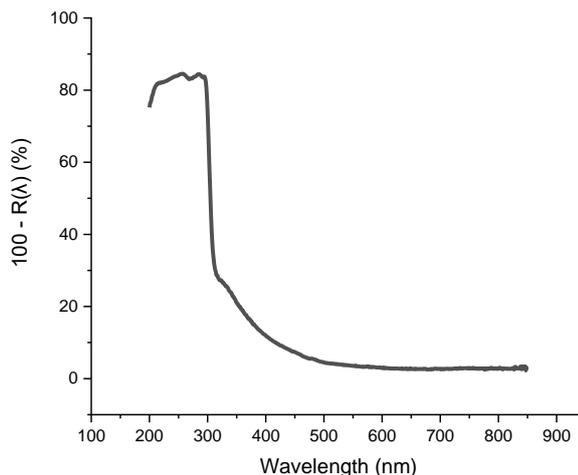


Рис. 15. Спектр поглощения Lu-MOF-76.

Таким образом, в спектрах поглощения Ln-MOF-76 можно выделить две области. Первая — это область поглощения органического линкера, характеризующаяся наиболее интенсивной полосой с максимумом около 296 нм. Во второй области, начинающейся с 300 нм, можно наблюдать переходы, связанные с собственным поглощением  $\text{Ln}^{3+}$ . Исходя из вида спектров поглощения образцов во второй области, образцы можно разделить на две категории. К первой относятся МОКС, образованные La, Gd и Lu. Для структур с этими лантаноидами не наблюдаются переходы во второй области. Для всех остальных образцов во второй области наблюдаются узкие характеристичные полосы собственного поглощения лантаноидов. Это согласуется с особенностями электронной конфигурации ионов лантаноидов, так как, в отличие от остальных  $\text{Ln}^{3+}$ , La, Gd и Lu имеют соответственно пустую, наполовину заполненную и полностью заполненную  $4f$ -оболочку, соответственно, для них не реализуются поглощательные  $4f$ - $4f$  переходы.

## Люминесценция Ln-MOF-76

Исходя из данных об оптическом поглощении, для исследования люминесцентных свойств образцов выбрано 2 области возбуждения люминесценции, в которых можно ожидать реализации эффекта «антенны»:

- 296 нм — длина волны, соответствующая  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходам органического линкера;
- 320 нм — длина волны, соответствующая  $n \rightarrow \pi^*$  переходу органического линкера.

На основе полученных данных по наблюдаемости люминесценции образцы можно разделить на следующие группы.

К первой группе относятся МОКС на основе La, Gd, Lu. Как и в случае с оптическим поглощением, для данных лантаноидов из-за особенностей их электронной конфигурации

не реализуются излучательные  $4f-4f$  переходы. Однако для этих образцов можно наблюдать люминесценцию органического линкера: при возбуждении в области, соответствующей  $n \rightarrow \pi^*$  переходу органического линкера (320 нм), в спектрах люминесценции проявляется широкая полоса с максимумом около 420 нм, эта полоса соответствует  $\pi^* \rightarrow n$  переходу [73].

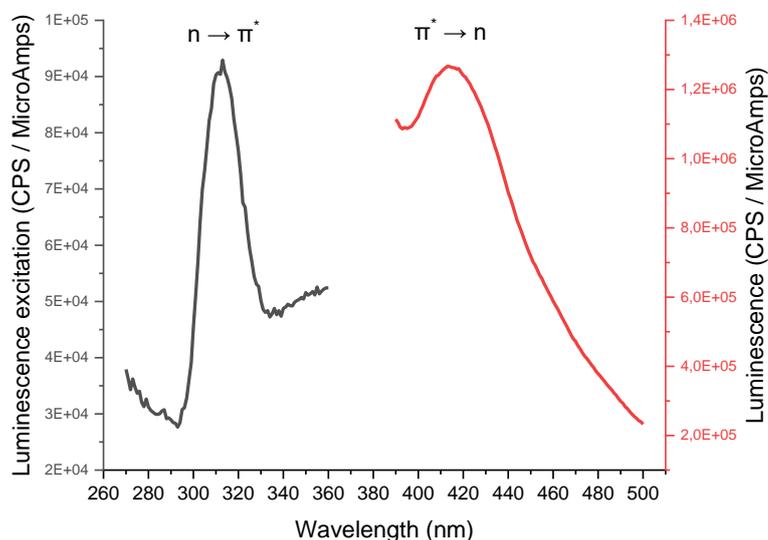


Рис. 16. Спектры возбуждения люминесценции на длине волны 420 нм и спектр люминесценции при возбуждении светом с длиной волны 320 нм для образца Lu-MOF-76.

Ко второй группе относятся МОКС на основе Ho, Tm, Yb: в спектрах люминесценции данных образцов либо не наблюдаются излучательные  $4f-4f$  переходы при возбуждении органического линкера (для Tm-MOF-76 и Yb-MOF-76), либо люминесценция является слабой (Ho-MOF-76, рис. П.2). В таблице 2 были перечислены возможные излучательные переходы в видимом и ближнем ИК-диапазоне для ионов  $Tm^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$  и  $Yb^{3+}$ . Кроме того, исходя из литературных данных, люминесценцию  $Tm^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$  и  $Yb^{3+}$  в видимом и ближнем ИК диапазоне при возбуждении в УФ-области можно наблюдать в органических комплексах [76-80] и в других МОКС [81, 82], сенсбилизация люминесценции происходит за счет эффекта антенны. Так как в спектрах поглощения образцов Tm-MOF-76, Ho-MOF-76 и Yb-MOF-76 присутствует полоса  $\pi \rightarrow \pi^*$  перехода органического линкера, но люминесценция в исследуемом диапазоне длин волн не наблюдается, то можно предположить, что для данных лантаноидов в структуре MOF-76 перенос энергии с органического лиганда на ионы соответствующих металлов происходит неэффективно. Другой возможной причиной может являться тушение люминесценции в ближнем ИК-диапазоне, вызванное колебаниями C-H, O-H и N-H [50].

К третьей группе относятся образцы на основе Sm, Eu, Tb, Dy. Для них при возбуждении в обоих спектральных диапазонах можно наблюдать люминесценцию ионов лантаноидов в виде набора узких полос. На рисунке ниже представлены спектры люминесценции и возбуждения люминесценции Tb-MOF-76.

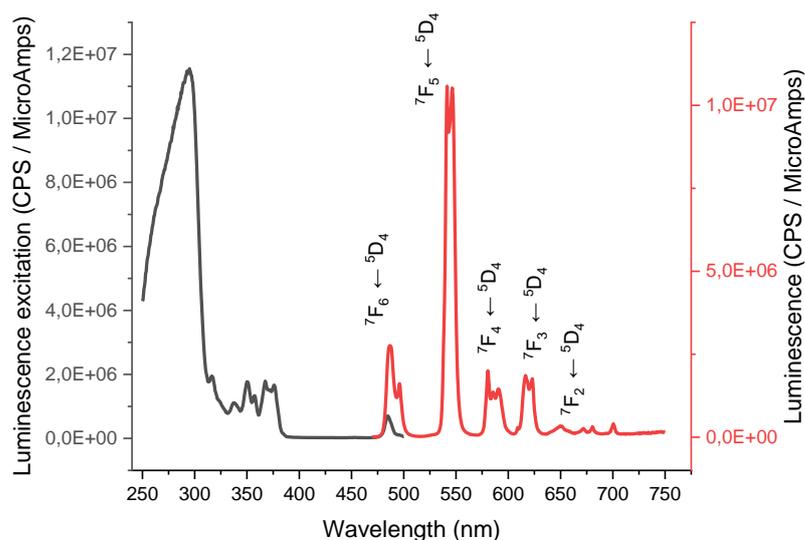


Рис. 17. Спектр возбуждения люминесценции самой интенсивной полосы (546 нм) и спектр люминесценции при возбуждении светом с длиной волны 296 нм образца Tb-MOF-76.

Как видно из спектра на рис. 17, для данных образцов перенос энергии с органического линкера на ионы лантаноидов реализуется эффективно: возбуждение в первом спектральном диапазоне (296 нм) приводит к излучательной релаксации системы через люминесценцию ионов  $Tb^{3+}$ .

При возбуждении во второй спектральной области (320 нм) наблюдается широкая полоса в области 400-480 нм, которая соответствует люминесценции органического линкера. Это говорит о том, что координационная связь в структуре Ln-MOF-76 не является полностью насыщенной, и часть  $n$  электронов органического линкера находится в состоянии, близком к свободным орбиталям.

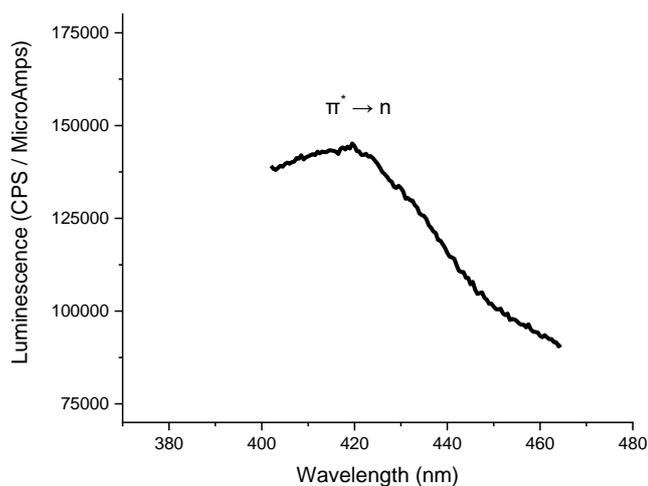


Рис. 18. Спектр люминесценции образца Tb-MOF-76 при возбуждении светом длиной волны 320 нм.

## ИК-спектры

Для исследования колебательных состояний образцов Ln-MOF-76 были измерены их ИК-спектры. Все образцы демонстрируют схожие ИК спектры (рис. 19).

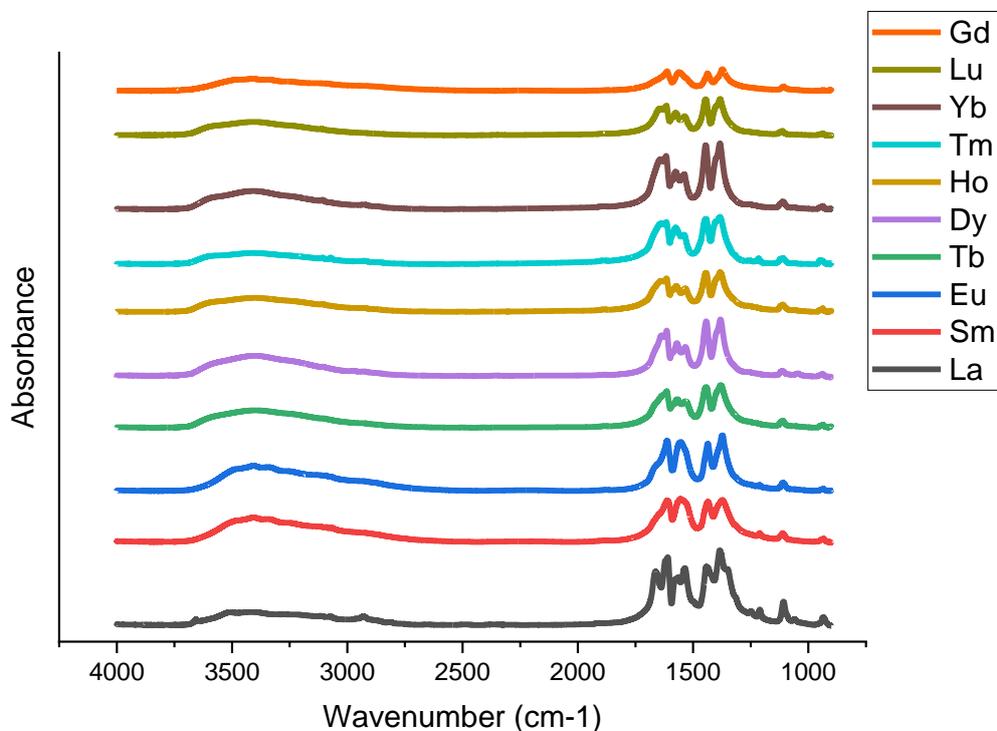


Рис. 19. ИК-спектры образцов Ln-MOF-76.

С помощью ИК-спектров образцов можно подтвердить присутствие в структуре аниона ВТС<sup>3-</sup>, а также молекул ДМФА и молекул воды в каналах образцов. На спектрах отсутствуют полосы 2658 и 2544 см<sup>-1</sup>, соответствующих колебаниям ОСООН, и 1691 см<sup>-1</sup>, соответствующая колебаниям ССООН, которые есть в спектре тримезиновой кислоты. При этом в спектрах присутствует слабая полоса 3100 см<sup>-1</sup>, относящаяся к СН колебаниям ароматического кольца, а также интенсивные полосы, соответствующие колебаниям карбоксильных групп: 1635 см<sup>-1</sup> — антисимметричные колебания СОО<sup>-</sup>, 1444 см<sup>-1</sup> и 1383 см<sup>-1</sup> — симметричные колебания СОО<sup>-</sup>, и слабые полосы деформационных колебаний ароматического кольца в плоскости 1110 см<sup>-1</sup> и вне плоскости 940 см<sup>-1</sup>. Это свидетельствует об образовании структуры с депротонированными молекулами тримезиновой кислоты: анионами ВТС<sup>3-</sup>. Широкая полоса с максимумом около 3405 см<sup>-1</sup> относится к колебаниям гидроксильных групп от адсорбированной воды [82, 83, 61].

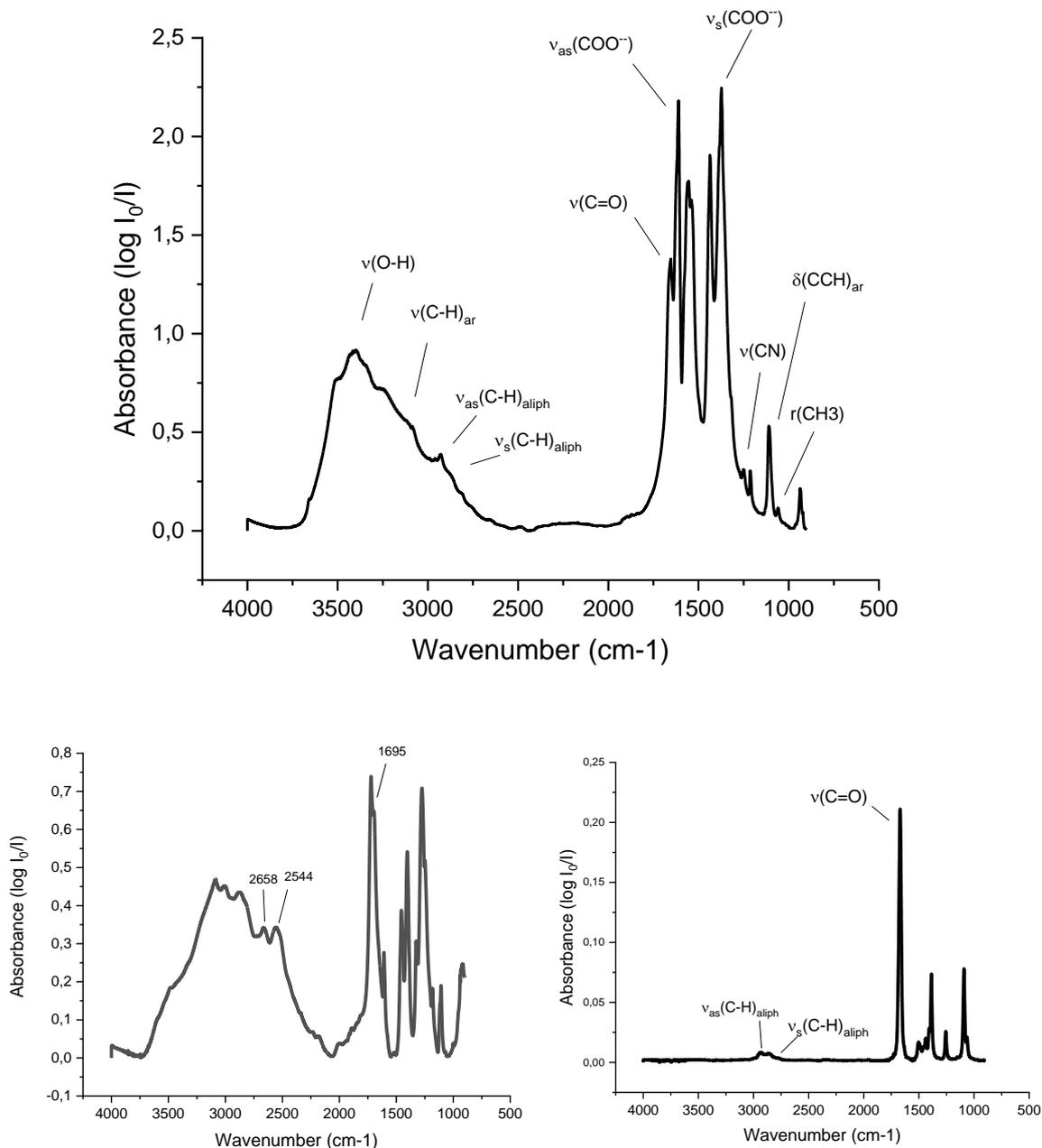


Рис. 20. Сверху: ИК-спектр La-MOF-76. Снизу: слева — ИК-спектр тримезиновой кислоты, справа — ИК-спектр ДМФА.

Присутствие в структуре ДМФА подтверждается слабыми полосами колебаний метильных групп у  $2937\text{ см}^{-1}$  и  $2877\text{ см}^{-1}$ . Кроме того, во всех спектрах наблюдается или отдельная интенсивная полоса или плечо около  $1670\text{--}1660\text{ см}^{-1}$ , соответствующее колебаниям карбонильных групп ДМФА. Причина, по которой для разных образцов колебание  $1670\text{ см}^{-1}$  наблюдается либо как отдельная полоса, либо как плечо у колебаний карбоксильных групп ВТС может состоять в разном относительном количестве молекул ДМФА, находящихся в каналах структуры.

Таким образом, молекулы ДМФА, участвующие в синтезе образцов, остаются в каналах структур после стандартных процедур синтеза MOF-76. Присутствие гостевых молекул в МОКС может оказывать влияние на различные свойства структур, в том числе на люминесцентные свойства. Это влияние может заключаться в снижении или увеличении эффективности процессов переноса энергии от органического линкера к ионам лантаноидов, в тушении люминесценции за счет колебаний С-Н, О-Н и N-H групп, в изменении локальной симметрии, влияющей на вероятности излучательных переходов в системе.

Ранее было отмечено, что по люминесцентным свойствам Ln-MOF-76 можно разделить на 3 группы:

1. MOF-76 на основе лантаноидов, которые не обладают излучательными f-f переходами в силу особенностей своей электронной конфигурации (на основе La, Gd, Lu);
2. MOF-76, для которых излучательные f-f переходы оказываются слабыми или не наблюдаются (на основе Ho, Tm, Yb);
3. MOF-76, для которых реализуется процесс переноса энергии с органического линкера на ионы лантаноидов при возбуждении в УФ-области с реализацией последующих излучательных f-f переходов в видимой или ближней ИК-области (на основе Sm, Eu, Tb, Dy).

Для дополнительного исследования особенностей структуры MOF-76 в зависимости от образующего её каркас лантаноида для каждого образца из второй и третьей группы (Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb) на основе ИК-спектров было рассчитано значение  $\Delta\nu = \nu_{as}(\text{COO}^-) - \nu_s(\text{COO}^-)$  и построен график зависимости этого значения от ионного радиуса соответствующих лантаноидов.

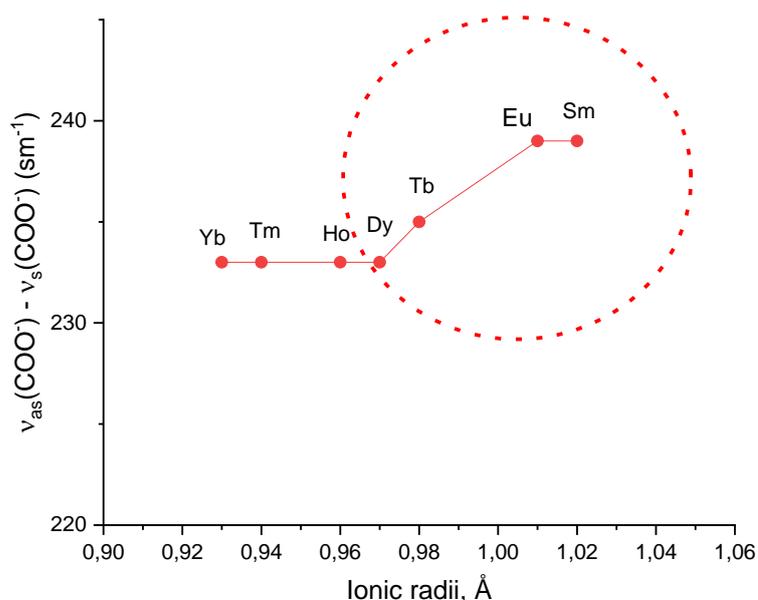


Рис. 21. Зависимость  $\Delta\nu$  от радиуса иона лантаноида. В области, выделенной красным пунктиром, находятся ионы лантаноидов, для которых реализуются излучательные f-f переходы.

На основе зависимости, представленной на рисунке 21, прослеживается корреляция между  $\Delta\nu$  и люминесцирующими свойствами Ln-MOF-76: для люминесцирующих структур третьей группы  $\Delta\nu$  оказывается больше, чем для структур второй группы, для которых не наблюдаются излучательные f-f переходы. Можно предположить, что более сильная связь карбоксильной группы линкера с катионами лантаноидов приводит к большим значениям  $\Delta\nu$ . Соответственно, что чем сильнее связь, тем выше вероятность реализации эффекта «антенны», приводящего к люминесценции катионов лантаноидов.

Таким образом, образцы MOF-76 на основе разных лантаноидов обладают следующими особенностями:

- Оптическое поглощение MOF-76 характеризуется двумя областями: широкой полосой поглощения с максимумом при 296 нм, соответствующей  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходу органического линкера; вторая область находится в диапазоне длин волн от 300 нм и включает в себя тонкие полосы поглощательных  $4f-4f$  переходов ионов лантаноидов.
- По своим люминесцентным характеристикам образцы можно разделить на 4 группы. К первой относятся образцы на основе La, Lu и Gd, в спектрах люминесценции этих образцов наблюдается люминесценция лиганда с максимумом около 420 нм и соответствующая  $\pi^* \rightarrow n$  переходу органического линкера при возбуждении в  $n \rightarrow \pi^*$  переход лиганда (320 нм). Ко второй группе относятся образцы на основе Tm и Yb, для которых не наблюдается собственная люминесценция ионов лантаноидов. В третью группу можно выделить образец на основе Ho, для которого в спектре люминесценции наблюдается  $^5F_5 \rightarrow ^5I_8$  переход при возбуждении в  $\pi \rightarrow \pi^*$  переход лиганда (296 нм). В четвертой группе образцы на основе Sm, Eu, Tb, Dy, для которых при возбуждении в 296 нм регистрируются соответствующие спектры люминесценции с интенсивными характеристичными полосами излучательных  $4f-4f$  переходов ионов лантаноидов.
- Образцы обладают схожими ИК-спектрами. На основе полученных данных можно сделать вывод, что во всех образцах в каналах структуры остаются молекулы растворителя, используемого при синтезе MOF-76 — ДМФ.
- Величина  $\Delta\nu$  совместно с ионным радиусом лантаноидов, коррелирует с наличием излучательных f-f переходов соответствующих лантаноидов в структуре Ln-MOF-76.

## Глава 3. Разработка методологии по удалению/замещению гостевых молекул из Ln-MOF-76

Из литературных данных известны несколько способов очистки МОКС от гостевых молекул: очистка с помощью растворителей, в которых сам МОКС остаётся стабильным (изопропанол, этанол), термообработка при температурах ниже начала разрушения структуры, термовакуумная обработка [59, 60, 61, 69, 62]. Однако не во всех упомянутых работах предоставлена информация о влиянии обработки на люминесцентные свойства. Поэтому первой задачей для этой работы стоял выбор метода очистки каналов МОКС. В качестве способа удаления гостевых молекул из Ln-MOF-76 в данной работе используется метод продолжительной термообработки образцов на воздухе. Для поиска подходящих параметров исследовался образец La-MOF-76.

Исходный образец для этой серии экспериментов далее будет обозначаться **La-MOF<sub>as.s.</sub>**. Порошок помещался в чашку Петри и в ней на плитку для последующей термообработки на воздухе. Нагрев происходил со скоростью не более 2°C / мин. Термообработка проходила в несколько стадий:

1. порошок нагревался до 150°C и находился при этой температуре в течение 1 суток, после чего часть образца остужалась до комнатной температуры на воздухе для дальнейших исследований — **La-MOF<sub>150</sub>**;
2. оставшийся на плитке порошок нагревался до 230°C и находился при этой температуре 2 суток, затем часть образца остужалась до комнатной температуры на воздухе для дальнейших исследований — **La-MOF<sub>230</sub>**;
3. оставшийся на плитке порошок нагревался до 250°C и находился при этой температуре 5 часов, затем часть образца остужалась до комнатной температуры на воздухе для дальнейших исследований — **La-MOF<sub>250</sub>**;
4. оставшийся на плитке порошок остужался до 230°C и находился при этой температуре 2 суток, затем образец остужался до комнатной температуры на воздухе для дальнейших исследований — **La-MOF<sub>last</sub>**.

Всего было исследовано 6 образцов с разным содержанием ДМФА в каналах структуры.

Образцы La-MOF<sub>as.s.</sub>, La-MOF<sub>250</sub> и La-MOF<sub>last</sub> были исследованы методом термогравиметрии в ресурсном центре Научного парка СПбГУ «Термогравиметрические и калометрические методы исследования». Данные термогравиметрического анализа представлены на рисунке ниже.

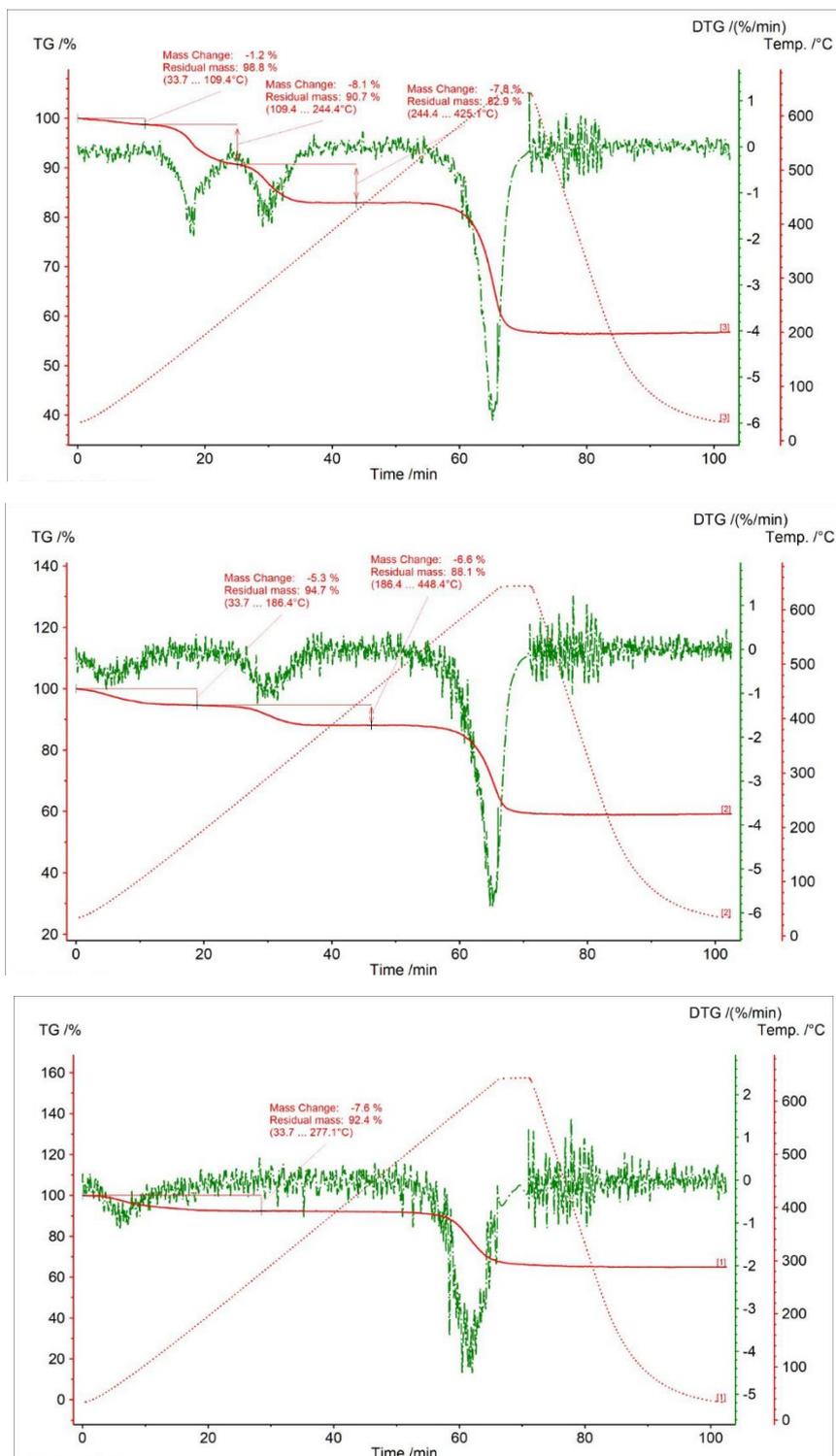


Рис. 22. Данные, полученные методом термогравиметрии для образцов сверху вниз: La-MOF<sub>as.s.</sub>, La-MOF<sub>250</sub> и La-MOF<sub>last.</sub>

Термогравиметрические данные показывают, что структура MOF-76 остаётся стабильной вплоть до 600°C, что соответствует литературным данным. Основная потеря массы для всех образцов происходит при достижении 600°C и связана с разложением органических линкеров и последующим разрушением структуры. Для всех трёх образцов также наблюдается потеря массы при температуре 80°C.

Для исследования влияния термообработки на кристалличность структуры, были получены дифрактограммы всех образцов методом порошкового рентгеноструктурного анализа. Исходя из этих данных можно сделать вывод, что образцы La-MOF<sub>230</sub>, La-MOF<sub>250</sub> и La-MOF<sub>last</sub> потеряли свою кристалличность в ходе данного способа термообработки и далее не представляли собой структуры MOF-76. Следовательно, продолжительную термообработку образцов на воздухе необходимо проводить при температурах ниже 230°C.

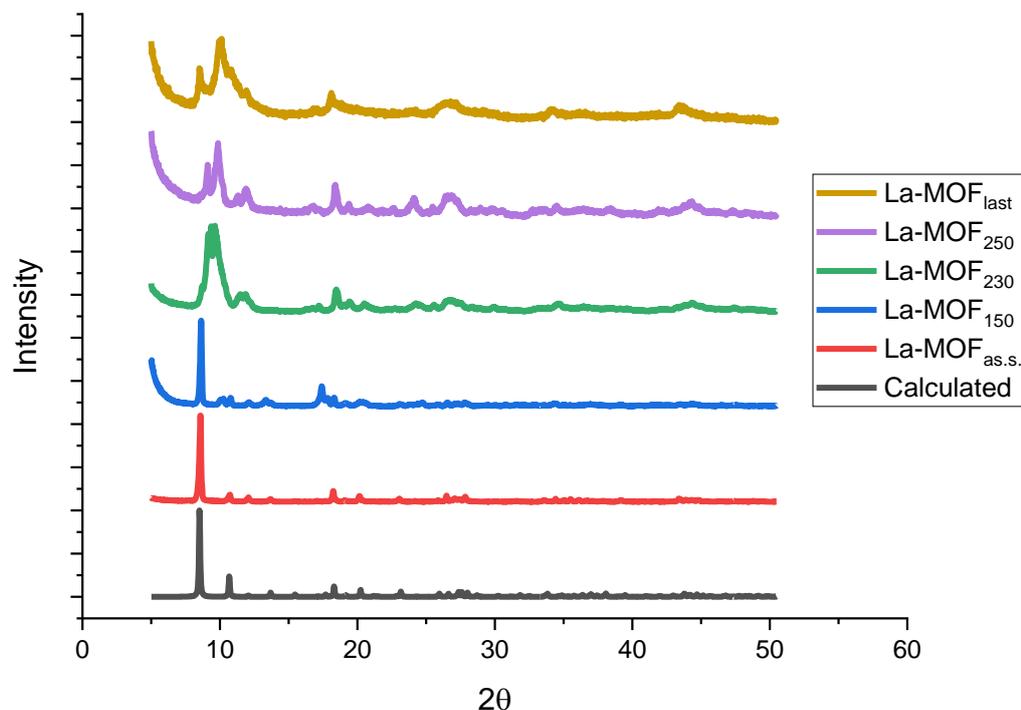


Рис. 23. Дифрактограммы образцов после термообработки.

Изменения содержания молекул ДМФА в каналах структур отслеживалось с помощью ИК-спектроскопии. На спектрах ниже выделены области, где наблюдается последовательное снижение интенсивности полос с ростом продолжительности термообработки образца. Ранее выделенные колебания были отнесены к колебаниям ДМФА. Таким образом, относительная интенсивность полос, сигнализирующих присутствие ДМФА в системе, убывает с продолжительностью термообработки. У образца La-MOF<sub>last</sub> полоса колебаний у  $1660\text{ см}^{-1}$  исчезла, как и остальные полосы, соответствующие колебаниям молекулы ДМФА ( $1060, 1250, 2937, 2877\text{ см}^{-1}$ ). Это говорит о постепенном удалении растворителя из каналов структуры в течение термообработки и практически полному избавлению от них для образца La-MOF<sub>last</sub>, так как зарегистрировать присутствие ДМФА методами ИК-спектроскопии на этом этапе уже не удастся. При этом в ИК-спектрах (рис. 24) можно заметить, что с уменьшением интенсивности полос колебаний ДМФА, возрастает интенсивность широкой полосы, отнесенной к колебаниям гидроксильных групп адсорбированной воды.

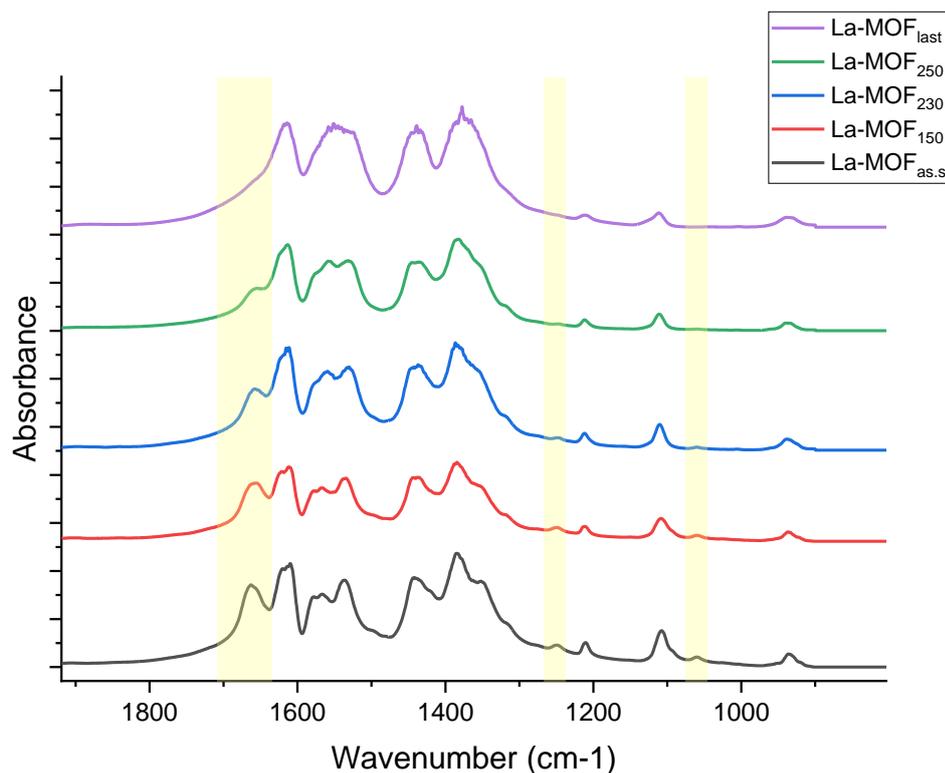


Рис. 24. ИК-спектры образцов после термообработки.

Так как по данным ИК-спектроскопии в образце  $\text{La-MOF}_{\text{last}}$  отсутствуют молекулы ДМФА, то можно предположить, что на кривых, полученных методом термогравиметрии (рис. 21) первая потеря массы связана с удалением из каналов воды, а остальные — с удалением и разложением молекул ДМФА.

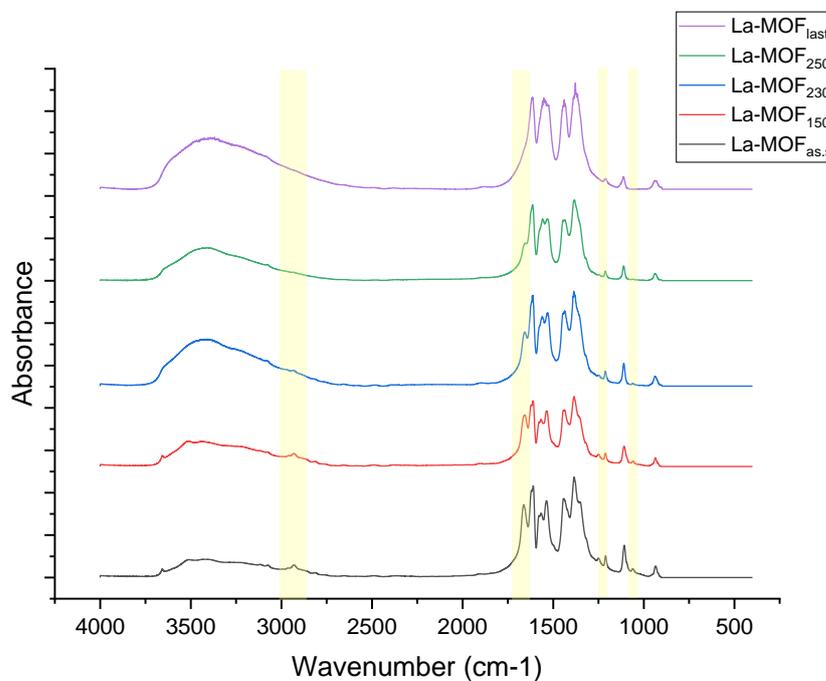


Рис. 25. ИК-спектры образцов после термообработки.

Кроме того, потеря массы на кривых термогравиметрии, ассоциированная с удалением воды из каналов структуры, составляет около 1,2% для La-MOF<sub>as.s.</sub>, 5,3% для La-MOF<sub>250</sub> и 7,6% для La-MOF<sub>last</sub>, что косвенно подтверждает отмеченную ранее зависимость увеличения количества адсорбированной воды при уменьшении количества молекул ДМФА в образцах. Таким образом, в ходе термообработки образцов происходит замещение гостевых молекул ДМФА на молекулы воды.

Для более подробного исследования происходящих изменений были построены разностные спектры, в ходе которых из ИК-спектров образцов вычитался ИК-спектр La-MOF<sub>as.s.</sub>, полученные спектры представлены на рисунках ниже. Основные изменения согласуются с отмеченными выше уменьшением интенсивности полос, соответствующих колебаниям ДМФА, а также увеличением интенсивности полосы колебаний адсорбированных молекул воды.

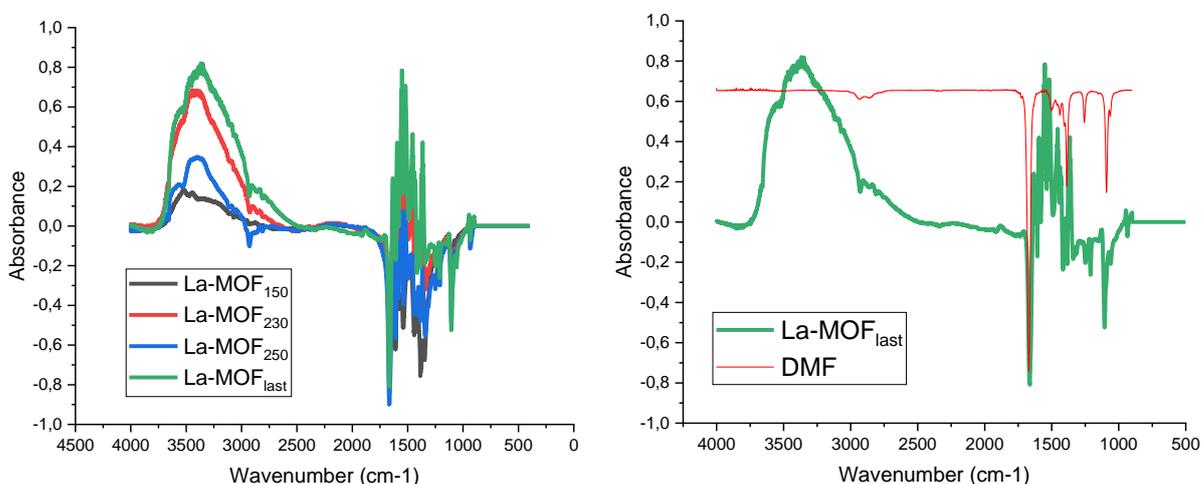


Рис. 26. Слева — разностные ИК-спектры полученных образцов, справа — сравнение разностного спектра образца La-MOF<sub>last</sub> и спектр ДМФА, вычтенный из 0.

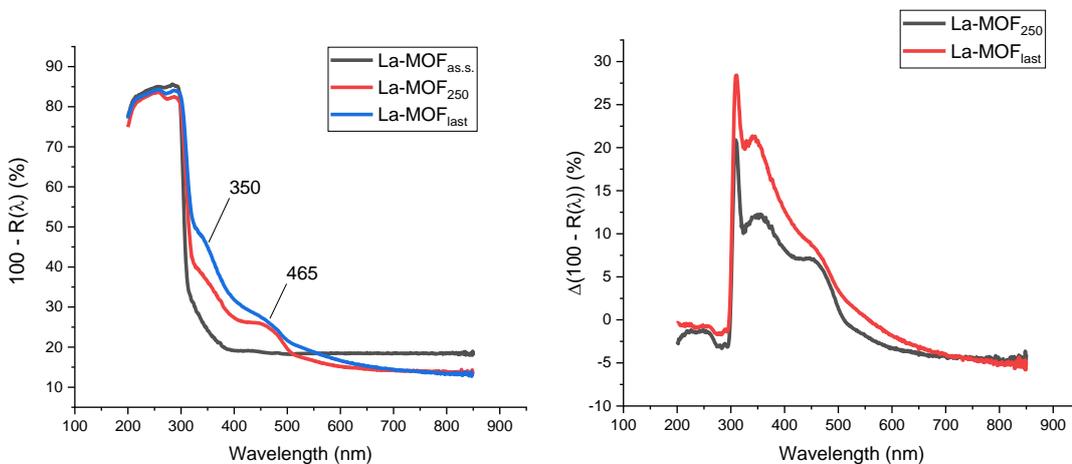


Рис. 27. Слева — спектры поглощения образцов после термообработки, справа — разностные спектры, вычитался спектр поглощения исходного образца.

На рис. 26 представлены спектры поглощения образцов. Исходя из полученных спектров можно сделать вывод, что данный метод термообработки приводит к сильным изменениям оптических свойств образцов, заключаемых в росте поглощения в диапазоне 300-500 нм с формированием новых широких полос с максимумами около 350 и 465 нм. Для дополнительной оценки происходящих процессов были рассчитаны разностные спектры, полученные вычитанием спектра образца до термообработки. Как видно из разностных спектров, изменение поглощения в этой области составляет до 30%. Как было отмечено ранее, поглощение в данной спектральной области относится к  $n \rightarrow \pi^*$  переходу органического линкера. Увеличение поглощения в этом диапазоне может быть объяснено появлением дефектов в структуре, вызванных ослаблением связи между ионом металла и лигандом. Согласно дифрактограммам (рис. 22), образцы La-MOF<sub>250</sub> и La-MOF<sub>last</sub> утратили свою кристалличность, причиной этому могли стать сгенерированные в ходе термообработки дефекты в структуре.

Таким образом, метод термообработки, заключающийся в продолжительном нагреве образцов на воздухе, может быть применен в качестве способа замещения молекул ДМФА на молекулы воды в каналах МОКС с топологией MOF-76 на основе лантаноидов. Для предотвращения потери кристалличности образцами, термообработку необходимо производить при температурах ниже, чем 230°C.

## Глава 4. Исследование влияния удаления/замещения гостевых молекул из пор МОКС Ln-MOF-76 на их оптические и колебательные свойства

Во второй главе исследуемые образцы были поделены на три группы в зависимости от их люминесцентных свойств. К первой группе были отнесены MOF-76 на основе La, Gd и Lu, ко второй — на основе Ho, Tm и Yb, к третьей — Sm, Eu, Dy, Tb. Также во второй главе было отмечено существование корреляции между расщеплением  $\Delta\nu = \nu_{as}(\text{COO}^-) - \nu_s(\text{COO}^-)$  между симметричными и антисимметричными колебаниями  $\text{COO}^-$  в структуре MOF-76 и реализацией излучательных f-f переходов  $\text{Ln}^{3+}$  в данной структуре. Также, было отмечено, что в каналах структур после синтеза находятся молекулы растворителя ДМФА.

В третьей главе была описана апробация метода удаления молекул ДМФА из каналов структур образца La-MOF-76. Для этого был выбран метод продолжительной термической обработки порошков на воздухе. Было показано, что при выбранном методе удаления гостевых молекул ДМФА происходит замещение молекул ДМФА в каналах структуры на молекулы воды.

Для того, чтобы исследовать влияние удаления гостевых молекул на оптические и колебательные свойства образцов, было выбрано два образца: Sm-MOF-76, относящийся к группе люминесцирующих образцов, и Ho-MOF-76, относящийся к группе образцов, в которых процесс переноса энергии реализуется неэффективно. Каждый образец был подвергнут термообработке согласно методике, описанной в экспериментальной части. Для каждой структуры была подготовлена серия образцов Ln-MOF<sub>as.s.</sub>, Ln-MOF<sub>150</sub>, Ln-MOF<sub>180</sub>, Ln-MOF<sub>210</sub>.

Для всех образцов были получены дифрактограммы с узкими рефлексами (рис. 28, 29), свидетельствующие о высокой кристалличности полученных после термообработки образцов.

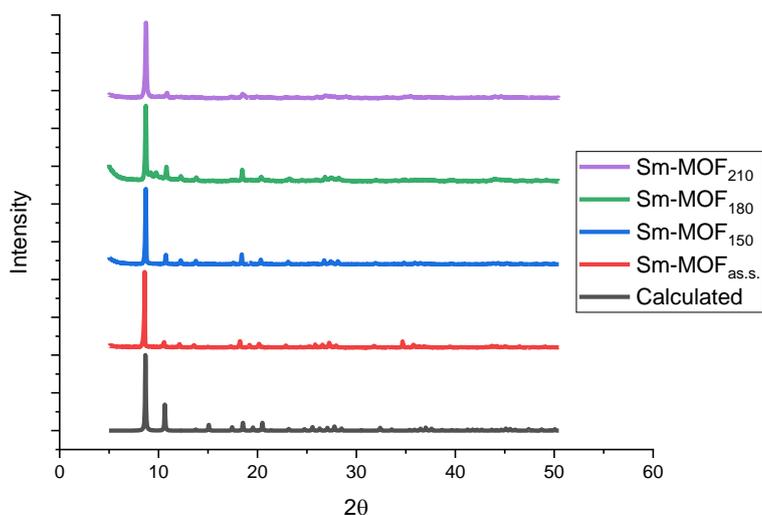


Рис. 28. Дифрактограммы серии образцов MOF-76 на основе Sm.

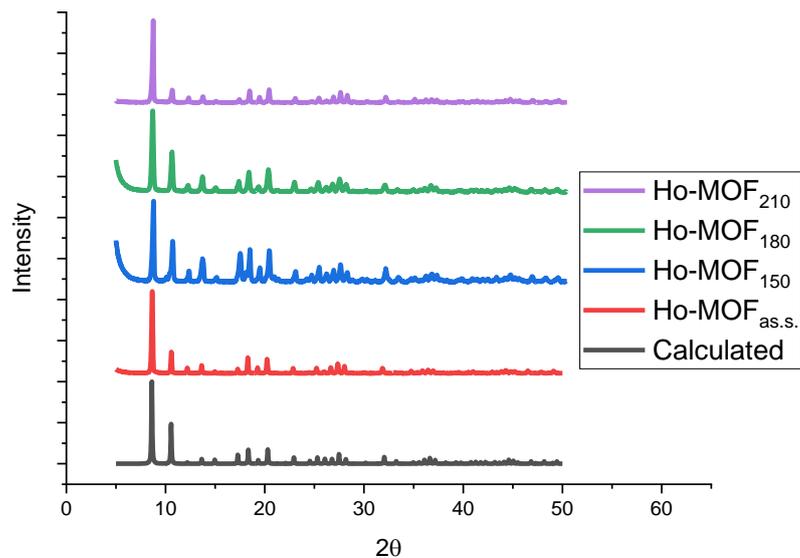


Рис. 29. Дифрактограммы серии образцов на основе Ho.

На ИК-спектрах образцов (рис. 30 и 31) иллюстрируется процесс замещения молекул ДМФА молекулами воды в ходе предпринятой термической обработки. Это прослеживается по увеличению интенсивности полосы в области  $3000-3700\text{ см}^{-1}$  и уменьшению интенсивности полосы  $1660\text{ см}^{-1}$  на разностных спектрах (рис. 32).

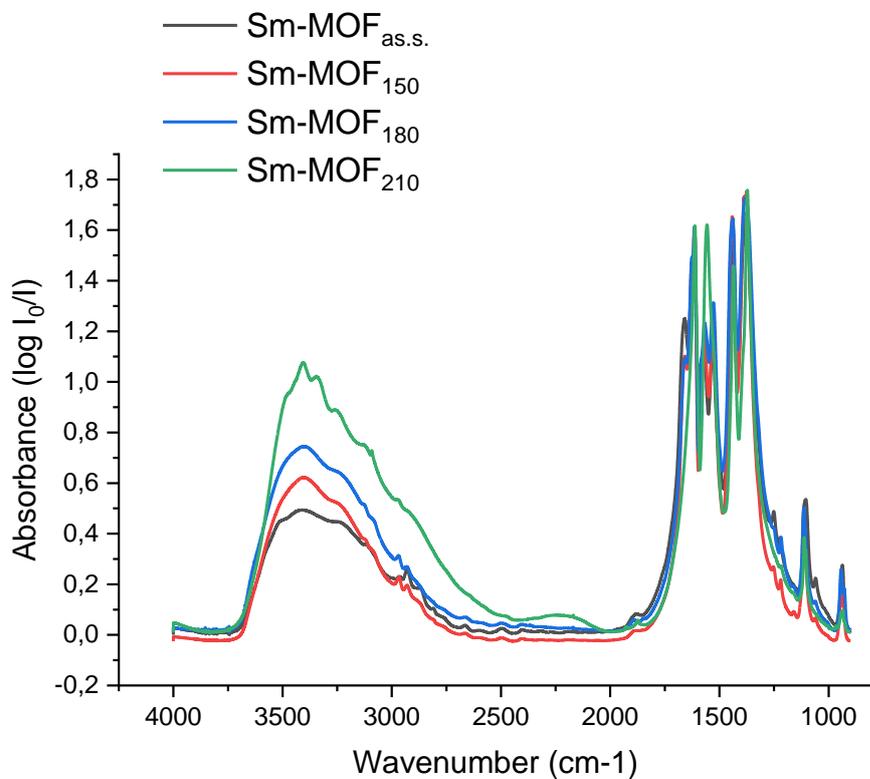


Рис. 30. ИК-спектры серии образцов на основе Sm.

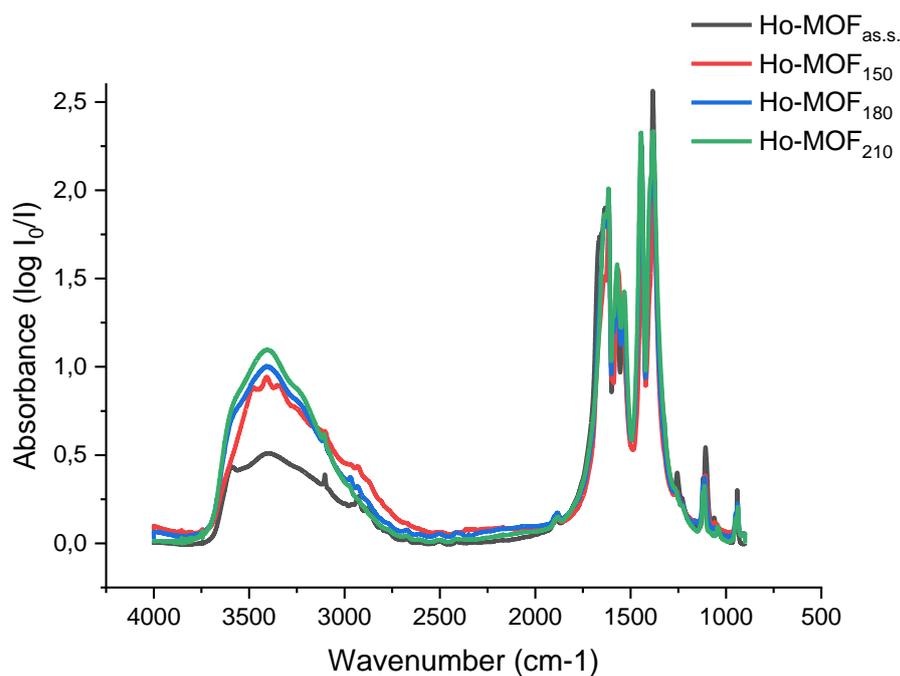


Рис. 31. ИК-спектры серии образцов на основе Ho.

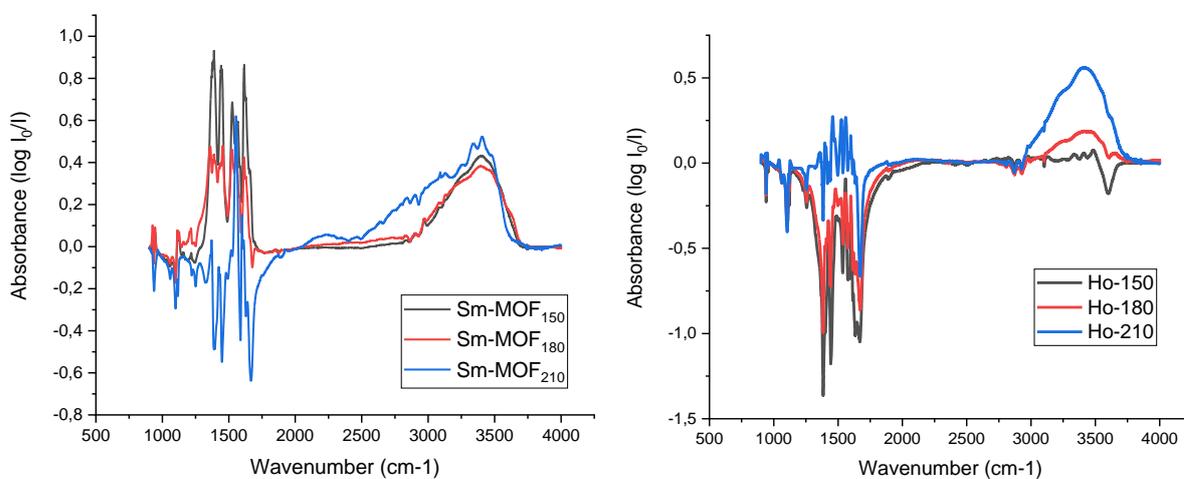


Рис. 32. Разностные ИК-спектры слева — серии образцов на основе Sm, справа — на основе Ho. Из спектров вычитался спектр исходного образца.

Таким образом, в ходе термообработки были получены образцы структуры MOF-76 на основе Sm и Ho с различным содержанием гостевых молекул ДМФА и воды в структуре.

На основе ИК-спектров были рассчитаны  $\Delta\nu$  для каждого образца. На рисунках ниже представлены значения  $\Delta\nu$  для каждой из серии образцов.

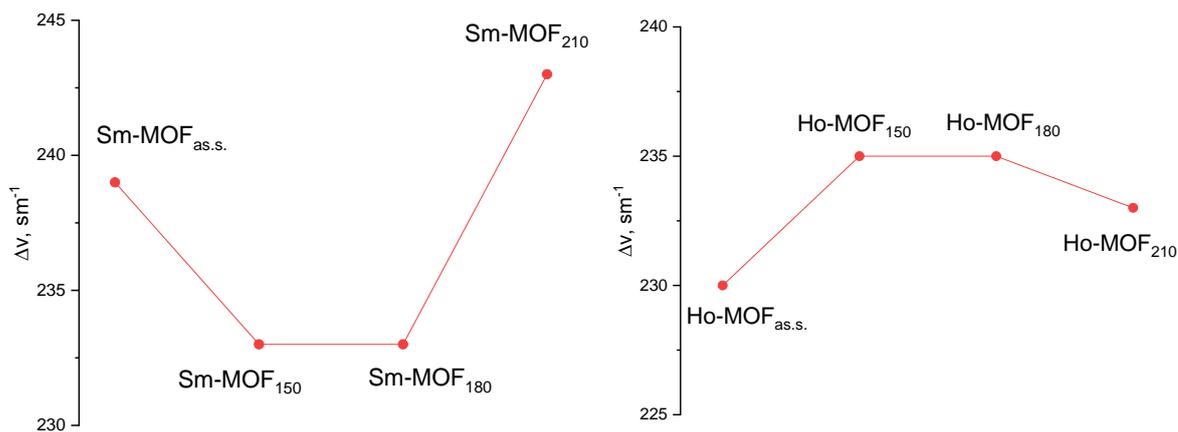
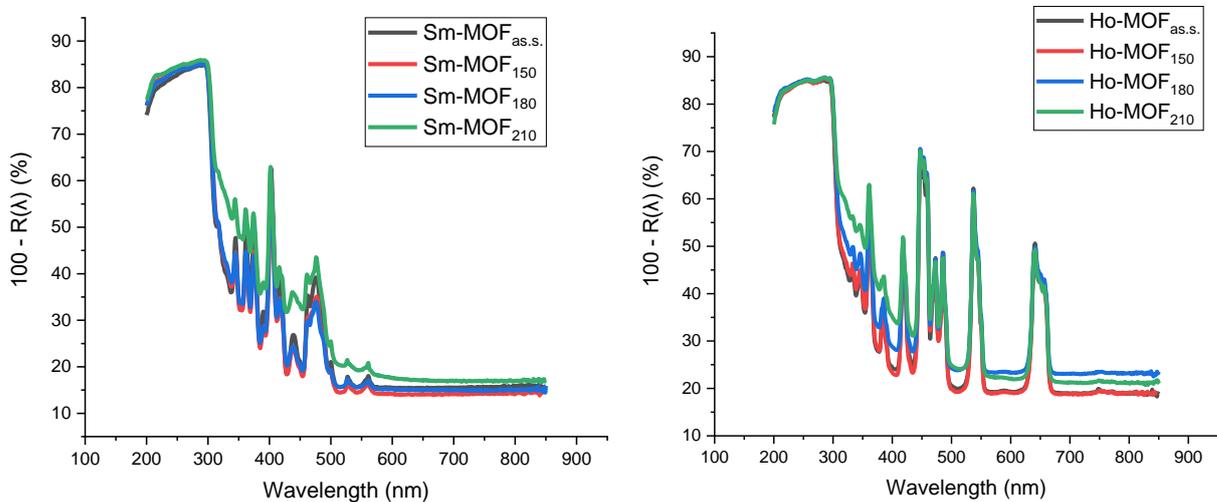


Рис. 33. Значения  $\Delta\nu$ : слева — для серии образцов на основе Sm, справа — на основе Ho.

В ходе термообработки расщепление между антисимметричными и симметричными колебаниями COO<sup>-</sup> групп для MOF-76, образованных разными лантаноидами, отличается. Для серии на основе Sm, значение  $\Delta\nu$  снижается в процессе уменьшения количества молекул ДМФА в каналах структуры, но при полном удалении молекул ДМФА,  $\Delta\nu$  становится больше своего начального значения. Изменения  $\Delta\nu$  противоположного характера наблюдаются для серии образцов на основе Ho, однако конечное значение  $\Delta\nu$  оказывается больше, чем у исходного образца.

На рисунках ниже представлены спектры поглощения образцов и разностные спектры, демонстрирующие изменение поглощения в ходе продолжительной термообработки МОКС.



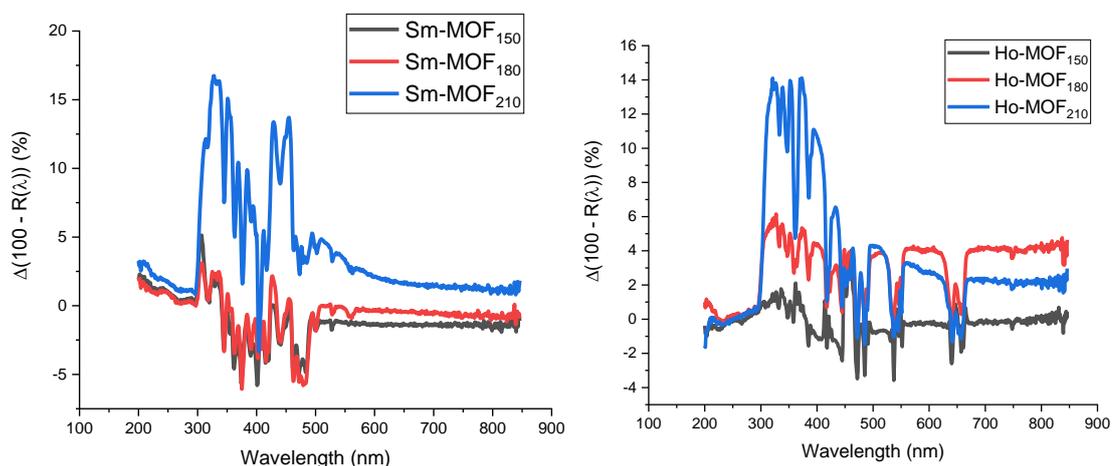
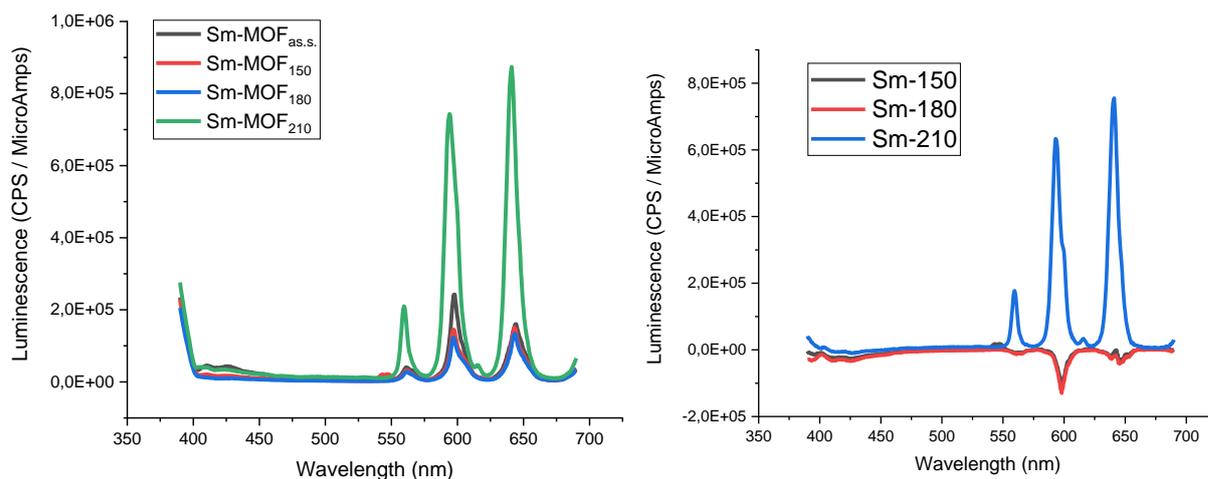


Рис. 34. Сверху — спектры поглощения серий образцов MOF-76; внизу — разностные спектры поглощения при вычитании спектра исходного образца для каждой серии.

Для обеих серий образцов изменения в поглощении внутри серии составляют не более 15%. В основном изменения проявляются в возрастании интенсивности поглощения в области 300-500 нм, при этом интенсивность собственных полос поглощения лантаноидов изменяется слабо, поэтому возрастание поглощения в этой области связано с ростом поглощения органического линкера. Так как эта область соответствует  $n \rightarrow \pi^*$  переходу в органическом линкере, то изменения связаны с ослаблением связи в структуре в связи с генерацией локальных дефектов. Для серии Ho-MOF-76 наблюдается также увеличение поглощения в ближней ИК-области.

Были исследованы люминесцентные свойства образцов при возбуждении в двух областях: в  $\pi \rightarrow \pi^*$  и  $n \rightarrow \pi^*$  переходы органического линкера (296 и 320 нм соответственно) для исследования изменений в процессах переноса энергии в системе в ходе замещения молекул ДМФА в каналах структуры на молекулы воды.



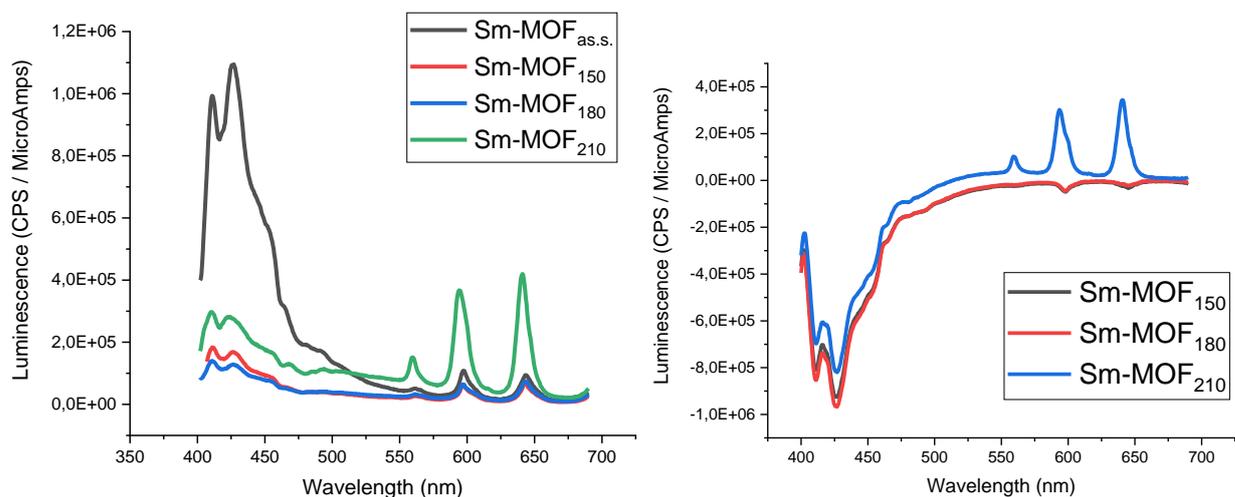


Рис. 35. Спектры люминесценции (слева) и разностные спектры при вычитании спектра исходного образца (справа) для серии Sm-MOF-76 при возбуждении в 296 нм (сверху) и 320 нм (снизу).

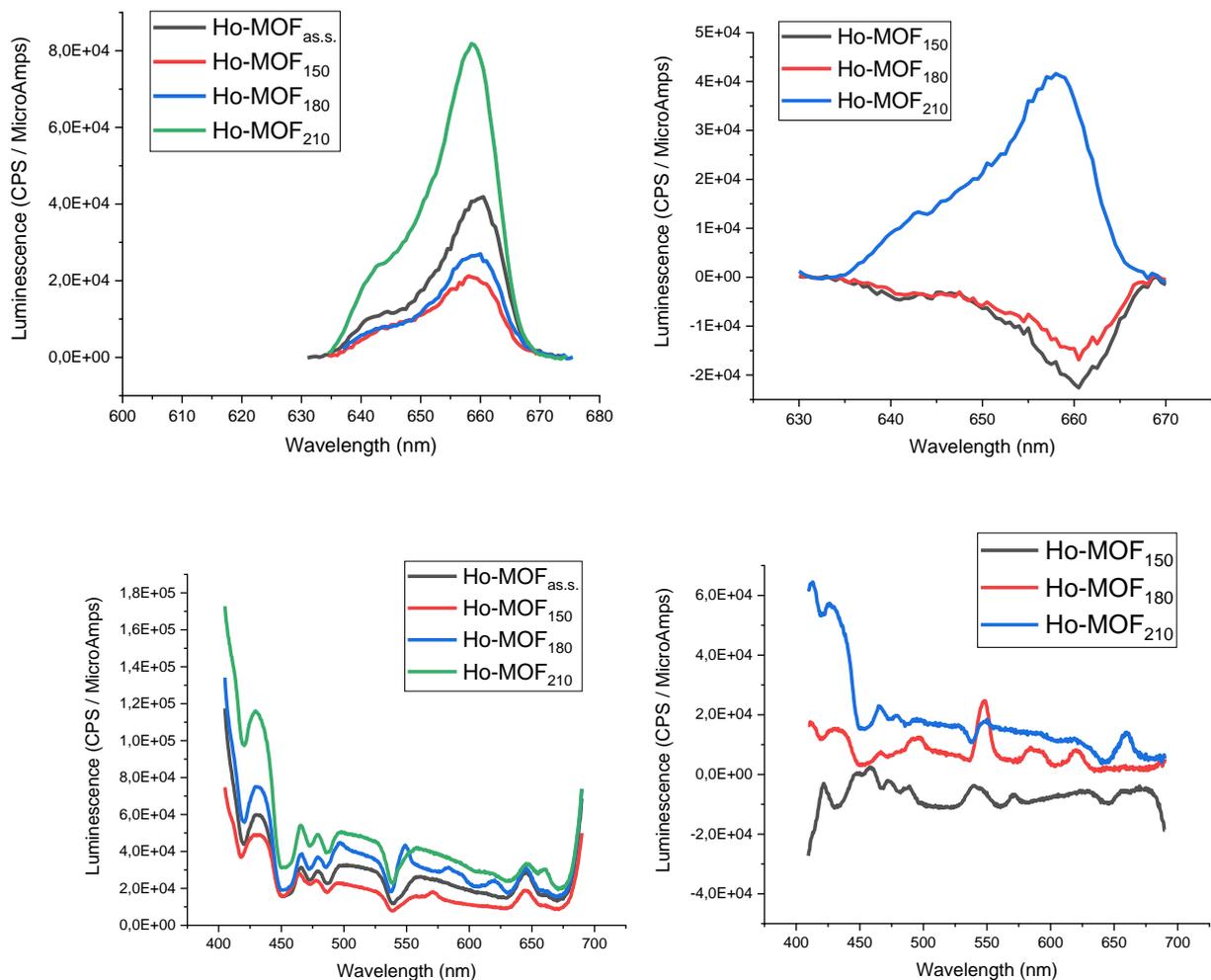


Рис. 36. Спектры люминесценции (слева) и разностные спектры при вычитании спектра исходного образца (справа) для серии Ho-MOF-76 при возбуждении в 296 нм (сверху) и 320 нм (снизу).

Результаты, представленные на рисунках 35 и 36 для структур Sm-MOF-76 и Ho-MOF-76, соответственно, и их сопоставление с данными, полученными методом ИК-спектроскопии, свидетельствуют о том, что с ростом температуры термообработки и удалением гостевых молекул ДМФА происходит перестройка локального окружения катионов Ln (в частности, замещение ДМФА атмосферной водой) и изменение силы связи между органическим линкером и катионом, что приводит к изменению эффективности передачи возбуждения от линкера на излучательные состояния катионов Ln. В общем случае, можно заключить, что как и в поисковой серии экспериментов, представленных в Главе 2 данной работы, существует качественная корреляция между величиной сдвига  $\Delta\nu$ , характеризующей силу связи карбоксильных групп линкера с катионами  $\text{Ln}^{3+}$ , и эффективностью передачи возбуждения на возбужденные состояния катионов, что сопровождается усилением их люминесценции. Вместе с тем, следует отметить, что замещение ДМФА водой в качестве гостевых молекул, очевидно, приводит к изменению симметрии окружения катионов  $\text{Ln}^{3+}$ , что также может влиять на эффективность люминесценции лантаноидов. При этом, такое замещение гостевых молекул может сопровождаться локальными искажениями структуры, т.е. появлением дефектных состояний, о чем может свидетельствовать усиление поглощения в красной области спектра поглощения в случае Ho-MOF-76.

Очевидно, что предложенная методика прогрева при  $210^\circ\text{C}$ , приводит к наиболее полному удалению гостевых молекул ДМФА и релаксации структуры MOF-76, обеспечивающей прочную связь между линкером и катионами Ln и условия эффективной передачи возбуждения за счет эффекта «антенны» на излучательные состояния катионов  $\text{Ln}^{3+}$ .

## Выводы

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы:

1. Эффективность передачи энергии за счет эффекта антенны зависит от лантаноида, находящегося в структуре МОКС с топологией MOF-76. Ln-MOF-76 на основе рассмотренных лантаноидов, за исключением La, Gd, Lu можно разделить на группы: структуры, где процесс переноса энергии эффективен, и те, для которых эффективность переноса энергии слабая.
2. Термообработка MOF-76 приводит к замещению гостевых молекул ДМФА на молекулы воды. В результате происходит изменение локального окружения ионов лантаноидов, что влияет на эффективность процессов переноса энергии.
3. Существует качественная корреляция между величиной сдвига  $\Delta\nu$  полос в ИК-спектрах, характеризующей силу связи карбоксильных групп линкера с катионами  $\text{Ln}^{3+}$ , и эффективностью передачи возбуждения на возбужденные состояния катионов, что сопровождается усилением их люминесценции.
4. Предложенная методика термообработки приводит к наиболее полному удалению гостевых молекул ДМФА и релаксации структуры MOF-76, обеспечивающей прочную связь между линкером и катионами Ln и условия эффективной передачи возбуждения за счет эффекта «антенны» на излучательные состояния катионов  $\text{Ln}^{3+}$ .

## Благодарности

Автор благодарит научного руководителя профессора Емелина Алексея Владимировича за организацию рабочего процесса, помощь и обсуждение результатов.

Автор выражает благодарности Бардаковой А. В. за синтез образцов и коллективу лаборатории «Фотоактивные нанокompозитные материалы» за консультации и помощь в проведении экспериментов.

Автор также выражает благодарности ресурсным центрам научного парка СПбГУ:

- «Рентгенодифракционные методы исследования»
- «Оптические и лазерные методы исследования вещества»
- «Термогравиметрические и калометрические методы исследования».

## Список литературы

- [1] Nicole L. et al. Hybrid materials science: a promised land for the integrative design of multifunctional materials //Nanoscale. – 2014. – Т. 6. – №. 12. – С. 6267-6292.
- [2] Sanchez C. et al. Applications of advanced hybrid organic–inorganic nanomaterials: from laboratory to market //Chemical Society Reviews. – 2011. – Т. 40. – №. 2. – С. 696-753.
- [3] Wilmer C. E. et al. Large-scale screening of hypothetical metal–organic frameworks //Nature chemistry. – 2012. – Т. 4. – №. 2. – С. 83-89.
- [4] Zafar F., Sharmin E. (ed.). Metal-Organic Frameworks. – BoD–Books on Demand, 2016.
- [5] Furukawa H. et al. The chemistry and applications of metal-organic frameworks //Science. – 2013. – Т. 341. – №. 6149. – С. 1230444.
- [6] Canivet J. et al. Water adsorption in MOFs: fundamentals and applications //Chemical Society Reviews. – 2014. – Т. 43. – №. 16. – С. 5594-5617.
- [7] Li J. R., Kuppler R. J., Zhou H. C. Selective gas adsorption and separation in metal–organic frameworks //Chemical Society Reviews. – 2009. – Т. 38. – №. 5. – С. 1477-1504.
- [8] Bavykina A. et al. Metal–organic frameworks in heterogeneous catalysis: recent progress, new trends, and future perspectives //Chemical reviews. – 2020. – Т. 120. – №. 16. – С. 8468-8535.
- [9] Freund R. et al. The current status of MOF and COF applications //Angewandte Chemie International Edition. – 2021. – Т. 60. – №. 45. – С. 23975-24001.
- [10] Kirchon A. et al. From fundamentals to applications: a toolbox for robust and multifunctional MOF materials //Chemical Society Reviews. – 2018. – Т. 47. – №. 23. – С. 8611-8638.
- [11] Nguyen T. N., Ebrahim F. M., Stylianou K. C. Photoluminescent, upconversion luminescent and nonlinear optical metal-organic frameworks: From fundamental photophysics to potential applications //Coordination Chemistry Reviews. – 2018. – Т. 377. – С. 259-306.
- [12] Bell D. S. The promise of metal–organic frameworks for use in liquid chromatography //LCGC North America. – 2018. – Т. 36. – №. 6. – С. 352–354-352–354.
- [13] Batten S. R. et al. Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013) //Pure and Applied Chemistry. – 2013. – Т. 85. – №. 8. – С. 1715-1724.

- [14] Butova V. V. et al. Metal-organic frameworks: structure, properties, methods of synthesis and characterization //Russian Chemical Reviews. – 2016. – T. 85. – №. 3. – C. 280.
- [15] Faustini M. et al. History of organic–inorganic hybrid materials: prehistory, art, science, and advanced applications //Advanced Functional Materials. – 2018. – T. 28. – №. 27. – C. 1704158.
- [16] Hoskins B. F., Robson R. Infinite polymeric frameworks consisting of three dimensionally linked rod-like segments //Journal of the American Chemical Society. – 1989. – T. 111. – №. 15. – C. 5962-5964.
- [17] Moosavi S. M. et al. Understanding the diversity of the metal-organic framework ecosystem //Nature communications. – 2020. – T. 11. – №. 1. – C. 1-10.
- [18] Rowsell J. L. C., Yaghi O. M. Metal–organic frameworks: a new class of porous materials //Microporous and mesoporous materials. – 2004. – T. 73. – №. 1-2. – C. 3-14.
- [19] Haldar R., Maji T. K. Metal–organic frameworks (MOFs) based on mixed linker systems: structural diversities towards functional materials //CrystEngComm. – 2013. – T. 15. – №. 45. – C. 9276-9295.
- [20] Kang I. J. et al. Chemical and thermal stability of isotopic metal–organic frameworks: effect of metal ions //Chemistry–A European Journal. – 2011. – T. 17. – №. 23. – C. 6437-6442.
- [21] Rubio-Martinez M. et al. New synthetic routes towards MOF production at scale //Chemical Society Reviews. – 2017. – T. 46. – №. 11. – C. 3453-3480.
- [22] Yaghi O. M., Li H. Hydrothermal synthesis of a metal-organic framework containing large rectangular channels //Journal of the American Chemical Society. – 1995. – T. 117. – №. 41. – C. 10401-10402.
- [23] Cai W. et al. Metal–organic framework-based stimuli-responsive systems for drug delivery //Advanced Science. – 2019. – T. 6. – №. 1. – C. 1801526.
- [24] Della Rocca J., Liu D., Lin W. Nanoscale metal–organic frameworks for biomedical imaging and drug delivery //Accounts of chemical research. – 2011. – T. 44. – №. 10. – C. 957-968.
- [25] Li H. et al. Novel single component tri-rare-earth emitting MOF for warm white light LEDs //Dalton Transactions. – 2018. – T. 47. – №. 25. – C. 8427-8433.
- [26] Zhang Y. et al. Luminescent sensors based on metal-organic frameworks //Coordination Chemistry Reviews. – 2018. – T. 354. – C. 28-45.

- [27] Rowsell J. L. C., Yaghi O. M. Strategies for hydrogen storage in metal–organic frameworks //Angewandte Chemie International Edition. – 2005. – T. 44. – №. 30. – C. 4670-4679.
- [28] Shekhah O. et al. MOF thin films: existing and future applications //Chemical Society Reviews. – 2011. – T. 40. – №. 2. – C. 1081-1106.
- [29] Teo W. L. et al. Industrializing metal–organic frameworks: Scalable synthetic means and their transformation into functional materials //Materials Today. – 2021. – T. 47. – C. 170-186.
- [30] Biemmi E. et al. High-throughput screening of synthesis parameters in the formation of the metal-organic frameworks MOF-5 and HKUST-1 //Microporous and Mesoporous Materials. – 2009. – T. 117. – №. 1-2. – C. 111-117.
- [31] Guillerm V. et al. A series of isorecticular, highly stable, porous zirconium oxide based metal–organic frameworks //Angewandte Chemie International Edition. – 2012. – T. 51. – №. 37. – C. 9267-9271.
- [32] do Nascimento J. F. S. et al. Influence of synthesis time on the microstructure and photophysical properties of Gd-MOFs doped with Eu<sup>3+</sup> //Materials Chemistry and Physics. – 2017. – T. 190. – C. 166-174.
- [33] Lian X., Yan B. A lanthanide metal–organic framework (MOF-76) for adsorbing dyes and fluorescence detecting aromatic pollutants //RSC advances. – 2016. – T. 6. – №. 14. – C. 11570-11576.
- [34] Mandal S. et al. Post-synthetic modification of metal–organic frameworks toward applications //Advanced Functional Materials. – 2021. – T. 31. – №. 4. – C. 2006291.
- [35] Yao Q. et al. A series of isostructural mesoporous metal–organic frameworks obtained by ion-exchange induced single-crystal to single-crystal transformation //Dalton transactions. – 2012. – T. 41. – №. 14. – C. 3953-3955.
- [36] Férey G., Serre C. Large breathing effects in three-dimensional porous hybrid matter: facts, analyses, rules and consequences //Chemical Society Reviews. – 2009. – T. 38. – №. 5. – C. 1380-1399.
- [37] Llewellyn P. L. et al. How hydration drastically improves adsorption selectivity for CO<sub>2</sub> over CH<sub>4</sub> in the flexible chromium terephthalate MIL-53 //Angewandte Chemie. – 2006. – T. 118. – №. 46. – C. 7915-7918.

- [38] Gadipelli S., Guo Z. Postsynthesis annealing of MOF-5 remarkably enhances the framework structural stability and CO<sub>2</sub> uptake //Chemistry of Materials. – 2014. – T. 26. – №. 22. – С. 6333-6338.
- [39] Yin Z. et al. Recent advances in post-synthetic modification of metal–organic frameworks: New types and tandem reactions //Coordination Chemistry Reviews. – 2019. – T. 378. – С. 500-512.
- [40] Xiang W. et al. Synthesis, characterization and application of defective metal–organic frameworks: current status and perspectives //Journal of Materials Chemistry A. – 2020. – T. 8. – №. 41. – С. 21526-21546.
- [41] Cliffe M. J. et al. Correlated defect nanoregions in a metal–organic framework //Nature communications. – 2014. – T. 5. – №. 1. – С. 4176.
- [42] Chen J., Li Y. The Road to MOF-Related Functional Materials and Beyond: Desire, Design, Decoration, and Development //The Chemical Record. – 2016. – T. 16. – №. 3. – С. 1456-1476.
- [43] J.-C.G. Bünzli, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Wiley Online Library, 2013, pp. 1–43, [https://www.researchgate.net/publication/257921324\\_Lanthanides](https://www.researchgate.net/publication/257921324_Lanthanides) (дата обращения: 09.05.2023).
- [44] Bunzli J. C. G., Pecharsky V. K. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths: Including Actinides. – Elsevier, 2016.
- [45] Jia Y. Q. Crystal radii and effective ionic radii of the rare earth ions //Journal of Solid State Chemistry. – 1991. – T. 95. – №. 1. – С. 184-187.
- [46] Ma C. G. et al. Energy level schemes of f<sup>N</sup> electronic configurations for the di-, tri-, and tetravalent lanthanides and actinides in a free state //Journal of Luminescence. – 2016. – T. 170. – С. 369-374.
- [47] Younis S. A. et al. Rare earth metal–organic frameworks (RE-MOFs): Synthesis, properties, and biomedical applications //Coordination Chemistry Reviews. – 2021. – T. 429. – С. 213620.
- [48] Bünzli J. C. G., Eliseeva S. V. Basics of lanthanide photophysics //Lanthanide luminescence: photophysical, analytical and biological aspects. – 2011. – С. 1-45.
- [49] Feng J., Zhang H. Hybrid materials based on lanthanide organic complexes: a review //Chemical Society Reviews. – 2013. – T. 42. – №. 1. – С. 387-410.

- [50] Bosch M. Lanthanide metal-organic frameworks. – Berlin : Springer, 2015. – C. 371.
- [51] Allendorf M. D. et al. Luminescent metal–organic frameworks // *Chemical Society Reviews*. – 2009. – T. 38. – №. 5. – C. 1330-1352.
- [52] Cheng J. W., Zheng S. T., Yang G. Y. Diversity of crystal structure with different lanthanide ions involving in situ oxidation–hydrolysis reaction // *Dalton Transactions*. – 2007. – №. 36. – C. 4059-4066.
- [53] Huang Y. et al. A new family of dimeric lanthanide (III) complexes: Synthesis, structures and photophysical property // *Journal of Molecular Structure*. – 2007. – T. 871. – №. 1-3. – C. 59-66.
- [54] Saraci F. et al. Rare-earth metal–organic frameworks: from structure to applications // *Chemical Society Reviews*. – 2020. – T. 49. – №. 22. – C. 7949-7977.
- [55] Mohammadian E. et al. An overview on terbium sensitized based-optical sensors/nanosensors for determination of pharmaceuticals // *Applied Spectroscopy Reviews*. – 2022. – T. 57. – №. 1. – C. 39-76.
- [56] Zhang S. Y. et al. A mixed-crystal lanthanide zeolite-like metal–organic framework as a fluorescent indicator for lysophosphatidic acid, a cancer biomarker // *Journal of the American Chemical Society*. – 2015. – T. 137. – №. 38. – C. 12203-12206.
- [57] Li Y., Zhang S., Song D. A Luminescent Metal–Organic Framework as a Turn-On Sensor for DMF Vapor // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2013. – T. 52. – №. 2. – C. 710-713.
- [58] da Luz L. L. et al. Controlling the energy transfer in lanthanide–organic frameworks for the production of white-light emitting materials // *CrystEngComm*. – 2014. – T. 16. – №. 30. – C. 6914-6918.
- [59] Rosi N. L. et al. Rod packings and metal– organic frameworks constructed from rod-shaped secondary building units // *Journal of the American Chemical Society*. – 2005. – T. 127. – №. 5. – C. 1504-1518.
- [60] Almáši M. et al. New members of MOF-76 family containing Ho (III) and Tm (III) ions: Characterization, stability and gas adsorption properties // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2016. – T. 496. – C. 114-124.
- [61] Santos P. F., Luz P. P. Synthesis of a Ce-based MOF-76 with high yield: a study of reaction parameters based on a factorial design // *Journal of the Brazilian Chemical Society*. – 2020. – T. 31. – C. 566-573.

- [62] Garg A. et al. Metal-organic framework MOF-76 (Nd): Synthesis, characterization, and study of hydrogen storage and humidity sensing //Frontiers in Energy Research. – 2021. – T. 8. – C. 604735.
- [63] Gustafsson M. et al. A family of highly stable lanthanide metal– organic frameworks: structural evolution and catalytic activity //Chemistry of Materials. – 2010. – T. 22. – №. 11. – C. 3316-3322.
- [64] Almáši M. et al. Ce (III) and Lu (III) metal–organic frameworks with Lewis acid metal sites: Preparation, sorption properties and catalytic activity in Knoevenagel condensation //Catalysis Today. – 2015. – T. 243. – C. 184-194.
- [65] Chen B. et al. A luminescent microporous metal– organic framework for the recognition and sensing of anions //Journal of the American Chemical Society. – 2008. – T. 130. – №. 21. – C. 6718-6719.
- [66] Chen B. et al. Luminescent open metal sites within a metal–organic framework for sensing small molecules //Advanced Materials. – 2007. – T. 19. – №. 13. – C. 1693-1696.
- [67] Yang W. et al. MOF-76: from a luminescent probe to highly efficient U VI sorption material //Chemical communications. – 2013. – T. 49. – №. 88. – C. 10415-10417.
- [68] Li J. et al. From powder to cloth: facile fabrication of dense MOF-76 (Tb) coating onto natural silk fiber for feasible detection of copper ions //Chemical engineering journal. – 2018. – T. 350. – C. 637-644.
- [69] Duan T. W., Yan B. Hybrids based on lanthanide ions activated yttrium metal–organic frameworks: functional assembly, polymer film preparation and luminescence tuning //Journal of Materials Chemistry C. – 2014. – T. 2. – №. 26. – C. 5098-5104.
- [70] Bulanin K. M., Bahnemann D. W., Rudakova A. V. Transmission IR cell for atmosphere-controlled studies of photoprocesses on powdered high surface area materials //Review of Scientific Instruments. – 2019. – T. 90. – №. 10. – C. 105113.
- [71] Zeleňák V. et al. Large and tunable magnetocaloric effect in gadolinium-organic framework: tuning by solvent exchange //Scientific Reports. – 2019. – T. 9. – №. 1. – C. 15572.
- [72] Chen W. et al. Photoluminescent metal– organic polymer constructed from trimetallic clusters and mixed carboxylates //Inorganic chemistry. – 2003. – T. 42. – №. 4. – C. 944-946.
- [73] Mayeuski A. V. et al. UV-induced alteration of luminescence chromaticity of Ln-based MOF-76 //Journal of Luminescence. – 2021. – T. 235. – C. 117970.

- [74] Kajiwara T. et al. A systematic study on the stability of porous coordination polymers against ammonia //Chemistry–A European Journal. – 2014. – T. 20. – №. 47. – C. 15611-15617.
- [75] Yang Y. et al. Highly sensitive luminescent detection toward polytypic antibiotics by a water-stable and white-light-emitting MOF-76 derivative //Dyes and Pigments. – 2020. – T. 180. – C. 108444.
- [76] Serra O. A. et al. Luminescence of a new Tm<sup>3+</sup> β-diketonate compound //Journal of alloys and compounds. – 1998. – T. 275. – C. 838-840.
- [77] Feng J. et al. Synthesis, characterization, and near-infrared luminescent properties of the ternary thulium complex covalently bonded to mesoporous MCM-41 //Journal of Solid State Chemistry. – 2009. – T. 182. – №. 3. – C. 435-441.
- [78] Korovin Y., Rusakova N. Near-infrared luminescence of Yb<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup> and Er<sup>3+</sup> in complexes with organic dyes //Journal of alloys and compounds. – 2004. – T. 374. – №. 1-2. – C. 311-314.
- [79] Tang M. et al. An ytterbium complex with unique luminescence properties: detecting the temperature based on a luminescence spectrum without the interference of oxygen //Dalton Transactions. – 2015. – T. 44. – №. 16. – C. 7449-7457.
- [80] Sun L. N. et al. Covalent linking of near-infrared luminescent ternary lanthanide (Er<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>) complexes on functionalized mesoporous MCM-41 and SBA-15 //The Journal of Physical Chemistry B. – 2006. – T. 110. – №. 14. – C. 7249-7258.
- [81] Guo Z. et al. A robust near infrared luminescent ytterbium metal–organic framework for sensing of small molecules //Chemical Communications. – 2011. – T. 47. – №. 19. – C. 5551-5553.
- [82] Tammer M. G. Sokrates: Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts: Wiley, Chichester, 2004. ISBN 0-470-09307-2, 347 pages, paperback; US \$60. – 2004.
- [83] Durgaprasad G., Sathyanarayana D. N., Patel C. C. Infrared spectra and normal vibrations of N, N-dimethylformamide and N, N-dimethylthioformamide //Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1971. – T. 44. – №. 2. – C. 316-322.

# Приложение

## 1. Спектры оптического поглощения образцов Ln-MOF-76.

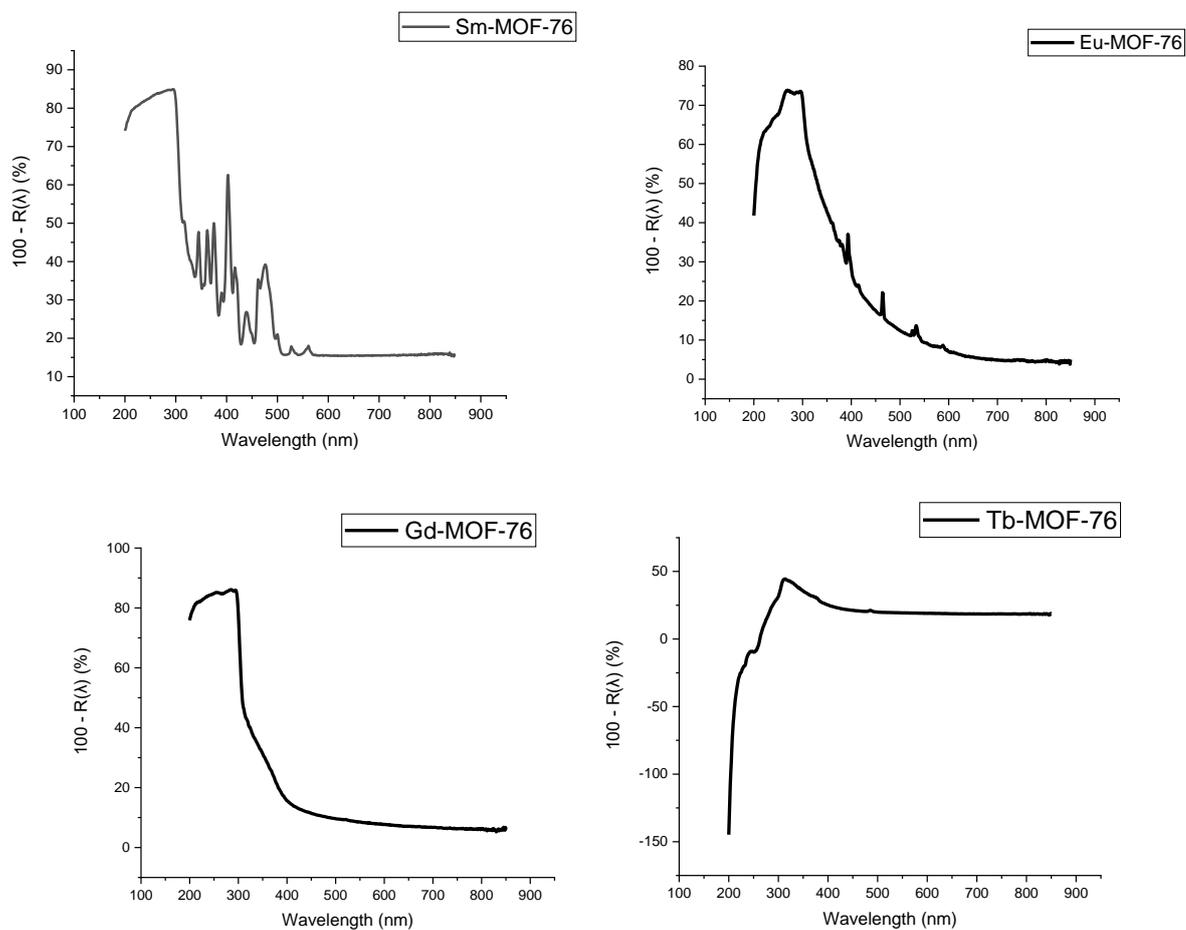


Рис. П.1. Спектры поглощения образцов Ln-MOF-76 на основе Sm, Eu, Gd и Tb.

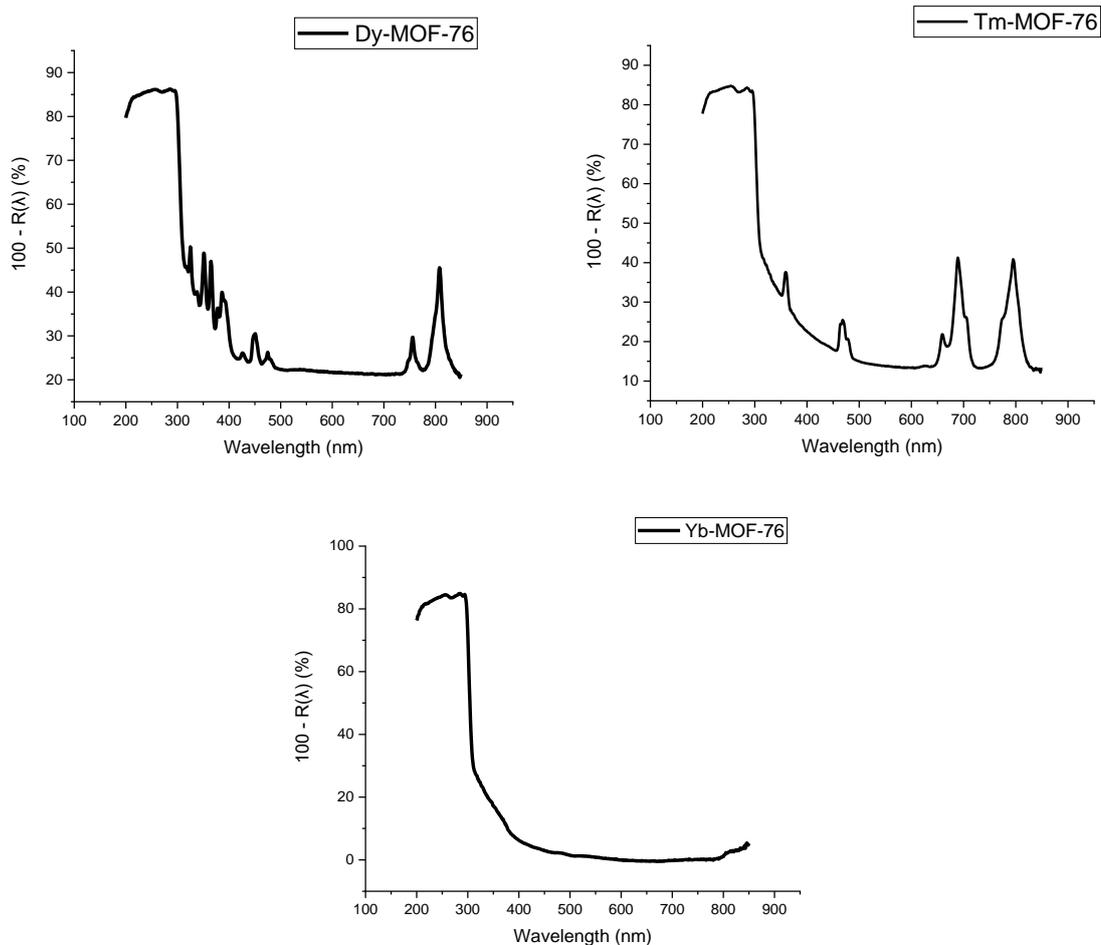


Рис. П.2. Спектры поглощения образцов Ln-MOF-76 на основе Dy, Tm, Yb.

## 2. Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции образцов Ln-MOF-76.

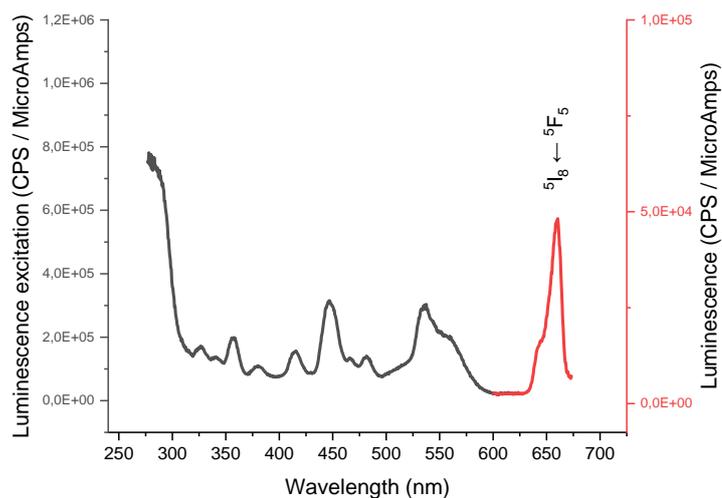


Рис. П.3. Спектры возбуждения люминесценции на длине волны 660 нм и спектр люминесценции при возбуждении светом с длиной волны 296 нм для образца Ho-MOF-76. Спектр возбуждения люминесценции

был записан в ресурсном центре СПбГУ «Оптические и лазерные методы исследования вещества» спектрофлуориметром Fluorolog-3.

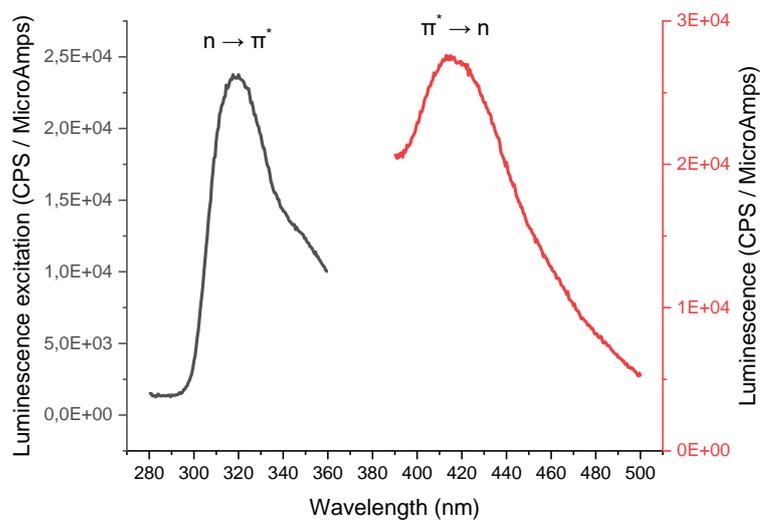


Рис. П.4. Спектр возбуждения люминесценции на длине волны 420 нм и спектр люминесценции при возбуждении 320 нм образца La-MOF-76.

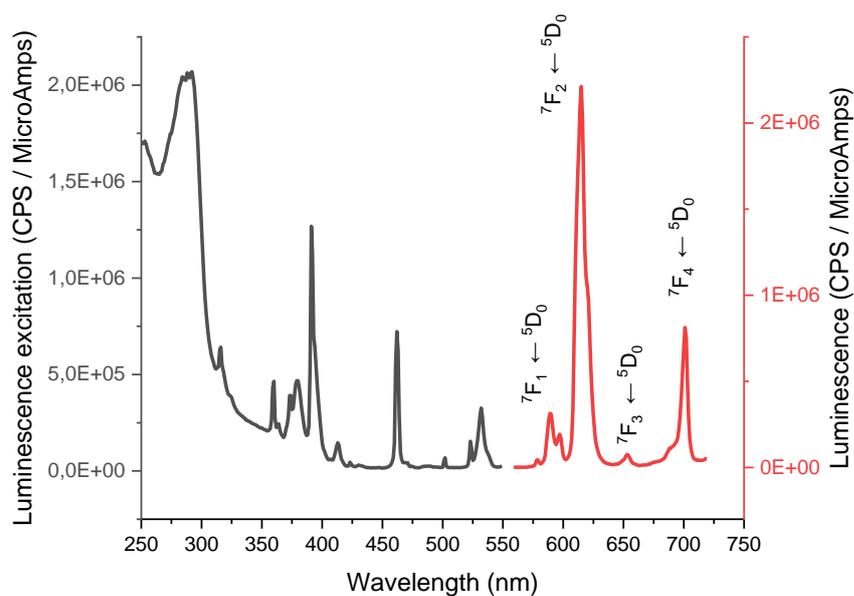


Рис. П.5. Спектр возбуждения люминесценции на длине волны 615 нм и спектр люминесценции при возбуждении 296 нм образца Eu-MOF-76.

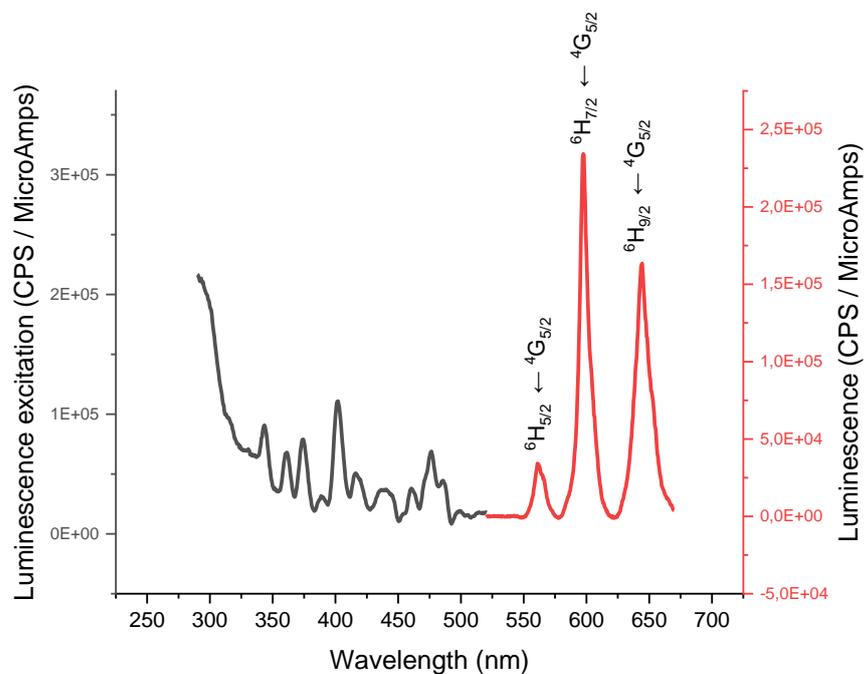


Рис. П.6. Спектр возбуждения люминесценции на длине волны 597 нм и спектр люминесценции при возбуждении 296 нм образца Sm-MOF-76.

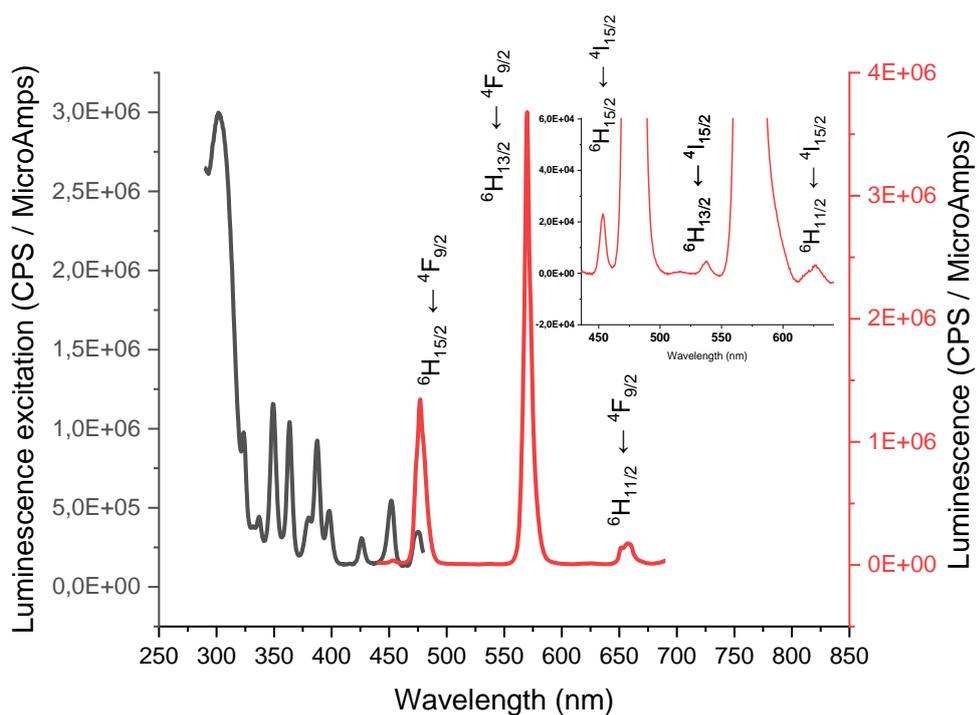


Рис. П.7. Спектр возбуждения люминесценции на длине волны 570 нм и спектр люминесценции при возбуждении 296 нм образца Dy-MOF-76.

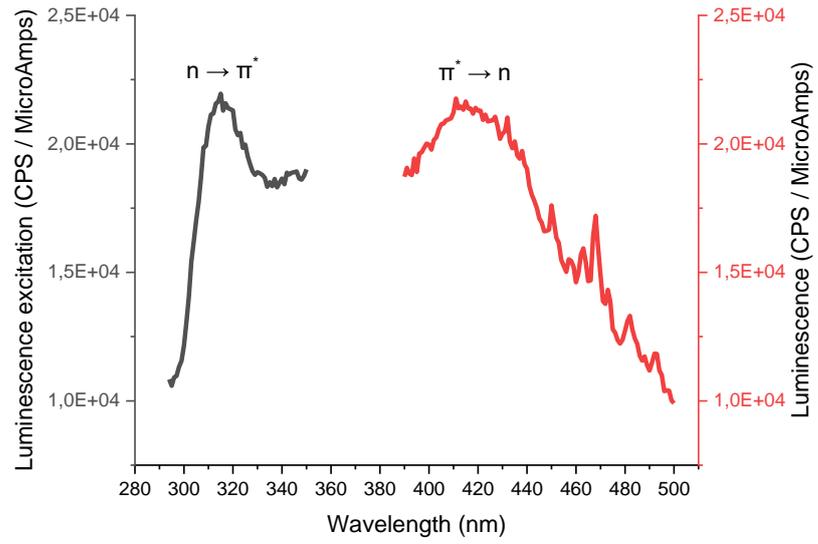


Рис. П.8. Спектр возбуждения люминесценции на длине волны 420 нм и спектр люминесценции при возбуждении 320 нм образца Gd-MOF-76.