

Санкт-Петербургский Государственный Университет

БАДИКОВ Александр Романович

Выпускная квалификационная работа

**Влияние природы заместителя на люминесцентные свойства
модифицированных терефталатов европия и тербия**

Уровень образования: бакалавриат

Направление: *04.03.01 «Химия»*

Основная образовательная программа: СВ.5014.2020 «Химия»

Научный руководитель:

Доцент кафедры лазерной химии
и лазерного материаловедения
Института Химии СПбГУ,
доктор химических наук,

Мерещенко Андрей Сергеевич

Рецензент:

Доцент кафедры аналитической
химии Института Химии СПбГУ,
кандидат химических наук,

Дмитренко Мария Евгеньевна

Санкт-Петербург

2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	5
1.1 МОКС РЗЭ и их люминесцентные свойства	5
1.2 МОКС на основе замещённых терефталатов	9
1.3 Реакция Зандмеера как метод синтеза замещённых бензолдикарбоновых кислот	11
1.4 Применяемые методы анализа	12
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	17
2.1 Синтез монозамещённых 1,4-бензолдикарбоновых кислот	17
2.1.1 Синтез 2-хлор-1,4-бензолдикарбоновой кислоты	17
2.1.2 Синтез 2-бром-1,4-бензолдикарбоновой кислоты.....	18
2.1.3 Синтез 2-иод-1,4-бензолдикарбоновой кислоты	19
2.1.4 Синтез 2-гидроксо-1,4-бензолдикарбоновой кислоты.....	20
2.2 Синтез МОКС замещённых терефталатов редкоземельных элементов	20
3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	22
3.1 Характеризация синтезированных монозамещённых 1,4-бензолдикарбоновых кислот	22
3.2 Характеризация полученных люминесцентных монозамещённых терефталатов иттрия, гадолиния, европия(III) и тербия(III)	23
3.3 Люминесцентные свойства замещённых терефталатов европия(III) и тербия(III).....	27
РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	41
БЛАГОДАРНОСТИ.....	42
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	43
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	52

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы происходит активное развитие такой области химического материаловедения как дизайн функциональных наноматериалов. Среди данного типа материалов одними из наиболее перспективных являются металлоорганические каркасные структуры (МОКС), содержащие редкоземельные элементы (РЗЭ), что обусловлено их потенциальным применением в качестве люминесцентных покрытий энергосберегающих ламп, светодиодов и гибких экранов, а также люминесцентных меток и сенсоров на различные аналиты [1-6]. Для дальнейшего развития указанного направления исследований крайне важным представляется раскрытие взаимосвязи состав - свойства синтезируемых материалов. Однако исследования влияния строения и состава органических линкеров на фотофизические свойства МОКС РЗЭ - несистемные, а теоретические подходы, описанные в литературе, не могут в полной мере отразить зависимость квантового выхода люминесценции от строения органического линкера. В данной работе впервые проведен системный анализ влияния структуры органического линкера на люминесцентные свойства МОКС, содержащих ионы тербия и европия, ввиду их интенсивной люминесценции в видимой области. Применение системного подхода к изучению зависимости фотофизических свойств от строения органического линкера позволит глубже понять механизм переноса энергии в антенных комплексах европия и тербия. Полученные знания позволят более рационально подходить к дизайну МОКС РЗЭ, обладающих яркой люминесценцией, которые активно используются как компоненты экранов смартфонов и светодиодов, что, несомненно, открывает новые перспективы отечественных наукоемких разработок.

В данной работе указанная проблема решается на примере замещённых терефталатов. Их достоинством является простота в синтезе и устойчивость к влиянию внешней среды. Также существенным фактором является выраженный антенный эффект, усиливающий люминесценцию иона редкоземельного элемента.

Таким образом, целью данной работы является установление общих закономерностей влияния природы заместителя в терефталатном лиганде на люминесцентные свойства замещённых терефталатов европия(III) и тербия(III).

Для её осуществления поставлены следующие задачи:

1. Провести и оптимизировать синтез замещённых 1,4-бензолдикарбоновых (терефталевых) кислот и люминесцентных крупнокристаллических МОКС терефталатов редкоземельных элементов.
2. Измерить спектры люминесценции и спектры возбуждения люминесценции замещённых терефталатов европия и тербия для изучения влияния природы заместителя на форму спектров, спектры люминесценции замещённых терефталатов гадолиния и иттрия для определения энергий синглетного и триплетного состояний S_1 и T_1 лигандов.
3. Изучить влияние природы заместителя на квантовые выходы люминесценции и времена жизни возбуждённого состояния.
4. Для замещённых терефталатов европия рассчитать эффективности люминесценции из уровня 5D_0 , а также квантовые выходы образования электронно-возбужденного состояния 5D_0 .

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 МОКС РЗЭ и их люминесцентные свойства

В последние десятилетия металлоорганические каркасные структуры редкоземельных элементов (REE-MOF) активно разрабатывались и синтезировались благодаря их особым люминесцентным свойствам. Они являются уникальными платформами для изготовления передовых люминесцентных материалов, которые широко используются в различных областях науки и техники [1-4]. Их отличительными особенностями являются длинные времена жизни возбуждённого состояния, большие стоксовы сдвиги и высокая чистота цвета с высокими квантовыми выходами в ближней инфракрасной и видимой областях [5-7].

Как правило, люминесцентные свойства МОКС РЗЭ обусловлены возбуждением светом органических линкеров с ароматическими или сопряженными π -системами, осуществляющими перенос энергии с лиганда на металл (антенный эффект). Кроме того, люминесцентные свойства ионов лантаноидов в значительной степени зависят от структурных особенностей, в частности, их координационного окружения, что обеспечивает уникальную платформу для использования в качестве химических сенсоров. Помимо этого, некоторые адсорбированные молекулы-гости в составе МОКС могут вносить свой вклад в люминесцентные свойства [8-10].

До сих пор исследования люминесцентных МОКС в основном были сосредоточены на фундаментальных люминесцентных свойствах МОКС и рациональном проектировании настраиваемых люминесцентных МОКС для использования в светоизлучающих приложениях [11-14].

Как правило, ионы лантаноидов (Ln^{3+}) характеризуются последовательным заполнением 4f-орбиталей электронными конфигурациями $[\text{Xe}]4f^n$ ($n = \text{от } 0 \text{ до } 14$). Эти электронные конфигурации соответствуют большому разнообразию электронных уровней, что приводит к разнообразию оптических свойств [15-18]. Все Ln^{3+} , за исключением La^{3+} ($4f^0$) и Lu^{3+} ($4f^{14}$), демонстрируют излучение с различными длинами волн за счёт f-f переходов. Так, Eu^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} и Tm^{3+} излучают в видимой области, красный, зеленый, оранжевый и синий цвета соответственно. Pr^{3+} , Nd^{3+} ,

Sm^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} и Yb^{3+} излучают в ближней инфракрасной области, в то время как Ce^{3+} показывает широкополосное излучение от 370 до 410 нм из-за перехода $5d-4f$ [19]. Таким образом, положение полос люминесценции ионов лантаноидов определяется видом лантаноида, что позволяет создавать REE-MOF с желаемыми оптическими свойствами [20]. Принимая во внимание этот факт и учитывая высокую стабильность, низкую растворимость и токсичность, а также высокоэффективный перенос заряда Ln-MOF, они являются перспективными материалами для OLED-дисплеев [21, 22], люминесцентных термометров [23, 24] и визуализации [25-28]. Вариации органических линкеров в MOF позволяют химикам-синтетикам формировать структуры с различной пористостью, большими площадями поверхности и высокой структурной гибкостью [29-31], что позволяет использовать МОКС РЗЭ в качестве высокоселективных сенсоров на органические и неорганические аналиты [32-40].

Как правило, $4f-4f$ переходы Ln^{3+} запрещены по правилу Лапорта [41]. Следовательно, прямое фотовозбуждение ионов Ln^{3+} редко приводит к получению материалов с высокими квантовыми выходами люминесценции из-за низкой эффективности поглощения переходов $4f-4f$. Эта проблема может быть решена с помощью “эффекта антенны”, при котором обычно используется сильно поглощающий хромофор для повышения чувствительности Ln^{3+} [14, 42-45]. Общий процесс сенсбилизации антенны включает в себя следующие характерные этапы: (I) органические лиганды поглощают свет при возбуждении; (II) энергия возбуждения затем передается в возбужденные состояния Ln^{3+} посредством внутримолекулярного переноса энергии; и (III) ионы Ln^{3+} излучают квант света, проявляя характерную люминесценцию. Этот процесс мог бы эффективно увеличить квантовый выход люминесценции Ln^{3+} в нормальных условиях при комнатной температуре. Кроме того, тушение растворителем и самозатухание ионов Ln^{3+} практически сведено на нет в МОКС РЗЭ из-за разделения ионов Ln^{3+} органическими лигандами. Следовательно, МОКС РЗЭ с антенными лигандами проявляют выраженные люминесцентные свойства и могут быть использованы в качестве химических сенсоров [14, 43].

Люминесценция ионов Ln^{3+} возможна только на резонансных уровнях, таких как $^5\text{D}_0$ для Eu^{3+} , $^5\text{D}_4$ для Tb^{3+} . Энергии резонансных уровней Eu^{3+} ($^5\text{D}_0$) и Tb^{3+} ($^5\text{D}_4$)

составляют порядка $17227\text{-}17250\text{ см}^{-1}$ и $20430\text{-}20634\text{ см}^{-1}$ соответственно [46-48]. Если ионы Ln^{3+} возбуждаются до нерезонансного уровня, энергия возбуждения рассеивается в результате безызлучательного процесса до тех пор, пока не будет достигнут резонансный уровень. Следовательно, низшее триплетное состояние органических лигандов в МОКС РЗЭ должно находиться на энергетическом уровне, почти равном или превышающем резонансный уровень ионов Ln^{3+} . Если разница в энергии между органическими линкерами и ионами Ln^{3+} слишком мала, то произойдет термически активированный обратный перенос энергии (безызлучательный переход). С другой стороны, большая разница в энергии может привести к снижению скорости передачи энергии. Таким образом, рациональный подбор подходящих органических лигандов с соответствующим уровнем энергии имеет большое значение для синтеза МОКС РЗЭ с желаемыми люминесцентными свойствами [52].

Рассмотрим более подробно основные механизмы сенсibilизации. Как правило, для систем на основе лантаноидов применимы два основных механизма передачи энергии: резонансный перенос энергии по Фёрстеру (Förster transfer) [49] и электронный обмен по Декстеру (Dexter transfer) [50]. Перенос по Фёрстеру включает в себя резонансные кулоновские взаимодействия в пространстве между сенсibilизатором и лантаноидом и происходит, когда переходы в сенсibilизаторе и лантаноиде допускают дипольные взаимодействия. Перенос по Декстеру осуществляется за счет обмена электронами по сквозной связи и требует изменения спиновой кратности как сенсibilизатора, так и лантаноида. Следуя этим правилам и в соответствии с подробным теоретическим моделированием, можно ожидать, что перенос по Фёрстеру происходит из синглетного состояния лиганда, а перенос по Декстеру - из триплетного состояния лиганда [51], при этом каждый механизм переноса заполняет различные возбужденные 4f-«принимающие» состояния в зависимости от соответствующих энергий лиганда-сенсibilизатора (рис. 1 [52]).

Совсем недавно несколько авторов продемонстрировали, что синглетный перенос энергии может также происходить из внутрелигандных состояний переноса заряда (ILCT), где органические лиганды с электронно-сопряженными донорами и акцепторами обладают состояниями ILCT с более низкой энергией (от ближнего ультрафиолетового до видимого), которые могут напрямую получать доступ к

возбужденным состояниям 4f, аналогичным тем, к которым можно получить доступ при обмене по Декстеру [53-57]. (Однако, нет никаких спектральных свидетельств или иных оснований ожидать, что состояния ИЛСТ действуют в описанных в нашей работе терефталатных МОКС.) Поскольку переносы по Фёрстеру и по Декстеру имеют разные энергетические требования для оптимизации квантовой эффективности, необходимо определить доминирующий механизм, чтобы обеспечить рациональное проектирование более эффективных люминесцентных комплексов лантаноидов.

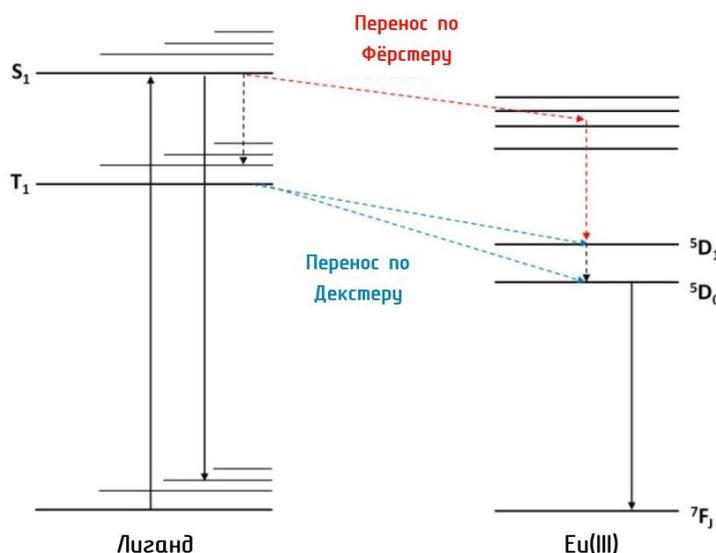


Рисунок 1. Диаграмма Яблонского, иллюстрирующая механизмы переноса энергии по Фёрстеру и по Декстеру

Несколько исследований показали, что передача энергии чаще всего происходит по механизму Декстеровского обмена из триплетного состояния лиганда (как следует из совпадения расчетных и наблюдаемых скоростей передачи) [51, 58-60], но, насколько нам известно, механизм передачи энергии для фотолюминесцентного комплекса лантаноидов еще не изучен напрямую. Чтобы выяснить основной механизм передачи энергии, необходимо отслеживать эволюцию возбужденных состояний как антенны, так и лантаноида после фотовозбуждения [61-64]. Комбинируя сверхбыстрые оптические и рентгеновские методы, мы можем определить, в каком возбужденном состоянии лиганд передает энергию к центру металла, и тем самым подтвердить механизм передачи энергии [65].

Одними из самых широко используемых в качестве антенн-линкеров являются ароматические органические молекулы, такие как 1,4-бензолдикарбоксилат (bdc), благодаря его эффективному поглощению ультрафиолета и выраженному антенному эффекту [66, 67]. Также его неоспоримыми преимуществами можно считать доступность, простоту синтеза МОКС РЗЭ на его основе в нетребовательных условиях и неограниченным возможностям в разработке МОКС [68, 69].

1.2 МОКС на основе замещённых терефталатов

На данный момент замещённые терефталаты малоизучены. В основном, исследовались бромтерефталаты лантана и празеодима [70], бромтерефталаты и смешанные терефталаты/бромтерефталаты никеля [71] и смешанные замещённые терефталаты цинка (с дополнительными органическими лигандами) общего состава $Zn_a(X-bdc)_b(DABCO)_c$, где $X = Cl, Br, NO_2$ (DABCO - 1,4-дiazобикакло[2.2.2]октан) [72]. Все эти материалы обладали высокой пористостью, обуславливающей их хорошие сорбирующие способности. Это позволяет рассматривать их в качестве перспективного материала для создания разного рода мембран, сорбентных материалов для удаления и/или хранения газов и/или жидкостей. Наиболее подробно процессы сорбции/десорбции были изучены для цинковых производных.

Также стоит отметить исследование, в котором изучались смешанные хлортерефталатные комплексы общего состава $M_x(Cl-bdc)_yL_z \cdot nH_2O$, где в качестве металла M выступали медь, кобальт, цинк и кадмий, а в качестве второго (азотсодержащего) лиганда L – бипиридин, фенантролин, *N*-метил-*N*-(пиридин-4-ил)пиридин-4-амин и 2,2'-биимидозол (рис. 2) [73].

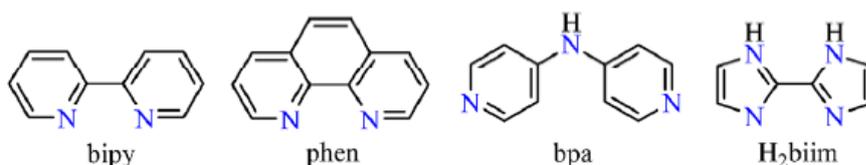


Рисунок 2. Оригинальная иллюстрация из вышеупомянутой статьи [73]. N-донорные лиганды, использовавшиеся в работе. Слева-направо: bipy – бипиридин, phen – фенантролин, bpa – *N*-метил-*N*-(пиридин-4-ил)пиридин-4-амин, H₂biim – 2,2'-биимидозол.

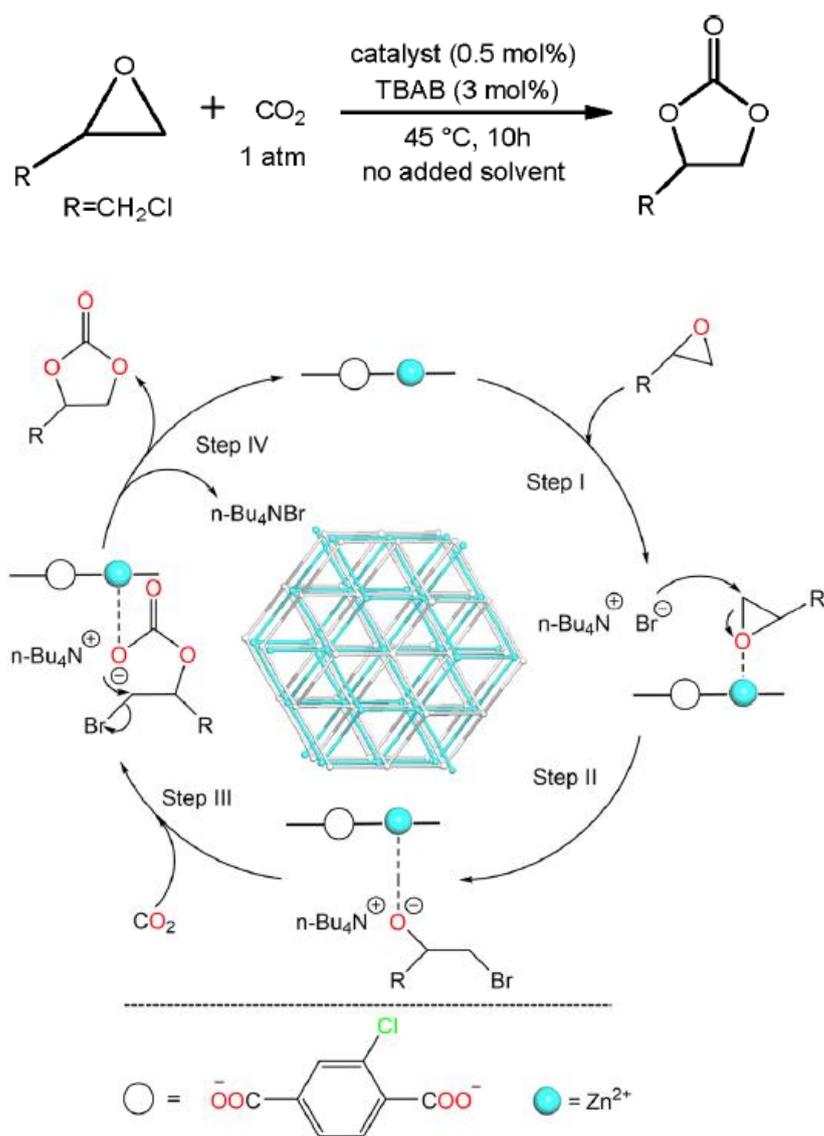


Рисунок 3. Оригинальная иллюстрация из вышеупомянутой статьи. Изучавшаяся реакция присоединения углекислого газа к эпихлоргидрину и предложенный механизм этого процесса. (*ТВАВ – бромид тетрабутиламмония)

Помимо высокой пористости и сорбирующей способности вышеописанных металл-органических каркасных структур в данной работе была также показана их каталитическая активность в процессе соединения эпихлоргидрина с CO₂ с образованием циклического карбоната (рис. 3), а также предложен возможный механизм этого процесса.

1.3 Реакция Зандмеера как метод синтеза замещённых бензолдикарбоновых кислот

В данной работе замещённые терефталевые кислоты получали из аминотерефталевой кислоты по реакции Зандмеера. Реакция Зандмеера – реакция замещения аминогруппы в ароматических соединениях на некоторые другие функциональные группы с промежуточным образованием диазониевой соли. Открыта в 1884-м году швейцарским химиком Трауготтом Зандмеером (нем. Traugott Sandmeyer).

Её неоспоримыми преимуществами являются разнообразие доступных субстратов, простота и скорость проведения, высокие выходы и малое число возможных побочных процессов.

Рассмотрим механизм более подробно (рис. 4). На первом этапе из нитрита натрия в кислой среде генерируется азотистая кислота, которая вступает в реакцию с аминогруппой, в результате чего образуется так называемая диазониевая соль (процесс диазотирования).

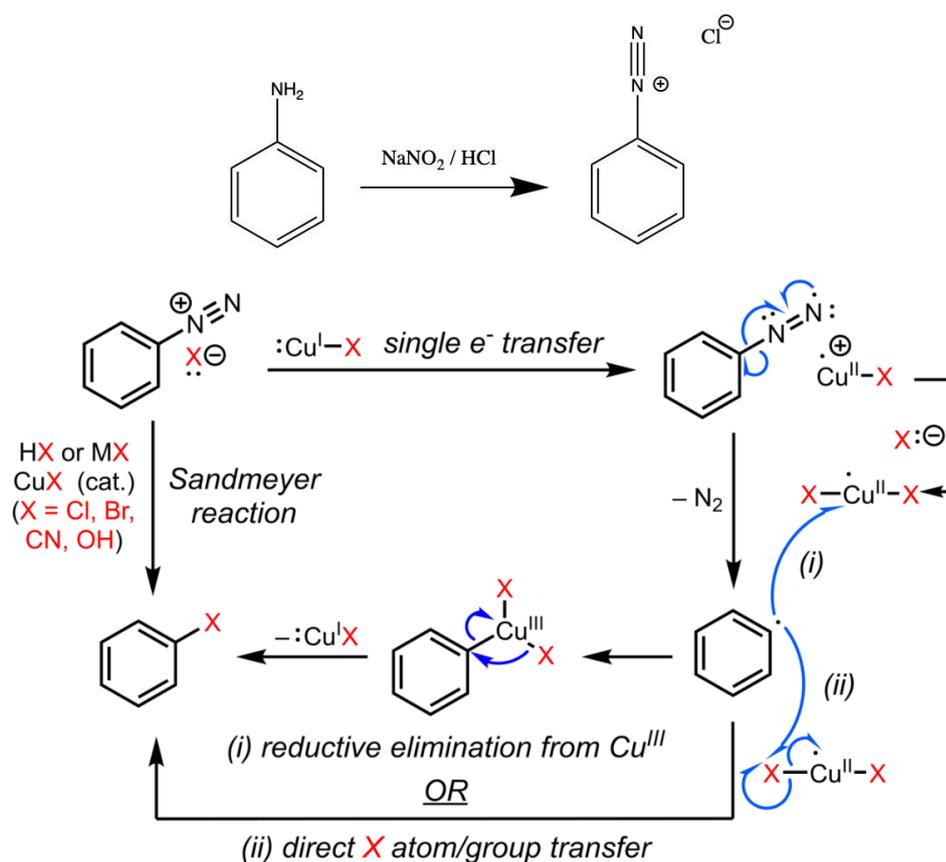


Рисунок 4. Механизм реакции Зандмеера

Далее diaзониевая соль вступает в реакцию с катализатором (галогенид одновалентной меди), при этом происходит окисление меди из одновалентного состояния до двухвалентного и сопряжённый с ним процесс деазотирования (отщепления молекулярного азота), в результате чего образуется ароматический радикал. На следующей стадии ароматический радикал присоединяет к себе производное двухвалентной меди. Результатом последующего перераспределения электронов в комплексе служит отщепления катализатора в виде исходного производного одновалентной меди и образования целевого продукта [74, 75].

1.4 Применяемые методы анализа

Метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (англ. Energy-dispersive X-ray spectroscopy, **EDX**)— аналитический метод элементного анализа твёрдого вещества, базирующийся на анализе энергии эмиссии его рентгеновского спектра, вариант рентгеноспектрального анализа. С помощью пучка рентгеновских лучей в рентгеновских флуоресцентных анализаторах атомы исследуемого образца возбуждаются, испуская характерное для каждого химического элемента рентгеновское излучение. Исходя из закона Мозли, можно связать порядковый номер элемента и измеренную частоту волны:

$$\nu = R(z - \sigma)^2 (1/m^2 - 1/n^2)$$

где ν -длина волны, z -порядковый номер элемента, R - постоянная Ридберга, σ - постоянная экранирования, n и m номера энергетических уровней.

Исследуя энергетический спектр такого излучения, можно сделать выводы о качественном и количественном составе образца. Его характеристические возможности во многом обусловлены фундаментальным принципом, согласно которому каждый элемент имеет уникальную атомную структуру, допускающую уникальный набор пиков в спектре электромагнитного излучения (что является основным принципом спектроскопии) [76, 77].

Термогравиметрия или термогравиметрический анализ (ТГА, TGA) — метод термического анализа, при котором регистрируется изменение массы образца в зависимости от температуры.

Этот метод анализа заключается в наблюдении массы исследуемой навески вещества при изменении её температуры. Результатом анализа являются ТГ-кривые — зависимости массы навески (или изменения массы навески) от температуры или времени. Для интерпретации результатов ТГ-анализа необходима обработка ТГ-кривых. В частности, производная от ТГ-сигнала (скорость изменения массы), представляемая кривой ДТГ, позволяет установить момент времени или температуру, при которой изменение веса происходит наиболее быстро.

Термоанализатор состоит из высокоточных весов с тиглями (как правило, платиновыми), которые размещаются в камере небольшой электропечи. В непосредственной близости от образца, например, под донышком тигля, находится контрольная термопара, с высокой точностью измеряющая температуру. Камера печи может заполняться инертным газом для предотвращения окисления или иных нежелательных реакций. Для управления измеряющей аппаратурой и снятия показаний используется компьютер.

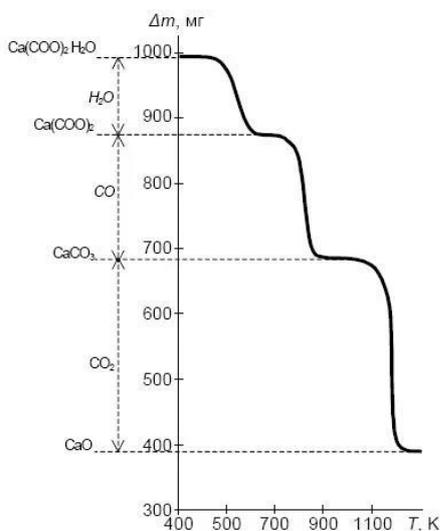


Рисунок 6. Термогравиметрическая кривая моногидрата ацетата кальция.

В процессе анализа температура поднимается с постоянной скоростью, и записывается изменение массы в зависимости от температуры. Верхний предел температуры ограничен только возможностями прибора, и может достигать 1500 °С и более.

В методе ТГ-анализа высокое разрешение достигается за счёт наличия петли обратной связи между весом образца и его температурой. Нагрев замедляется по

мере изменения веса образца, и, таким образом, температуру, при которой изменяется вес можно установить с большой точностью [78].

Инфракрасная спектроскопия (колебательная спектроскопия, ИК-спектроскопия, рентгеновская спектроскопия) - это раздел спектроскопии, изучающий взаимодействие инфракрасного излучения с веществами.

Когда инфракрасное излучение проходит через вещество, возбуждаются колебательные движения молекул или их отдельных фрагментов. В этом случае происходит ослабление интенсивности света, прошедшего через образец. Однако, поглощение происходит не во всем спектре падающего излучения, а только на тех длинах волн, энергия которых соответствует энергиям возбуждения колебаний в исследуемых молекулах. Следовательно, длины волн (или частоты), на которых наблюдается максимальное поглощение ИК-излучения, могут указывать на присутствие определенных функциональных групп или целых фрагментов в молекулах образца. Этот метод широко используется в самых различных областях для установления структуры исследуемых соединений.

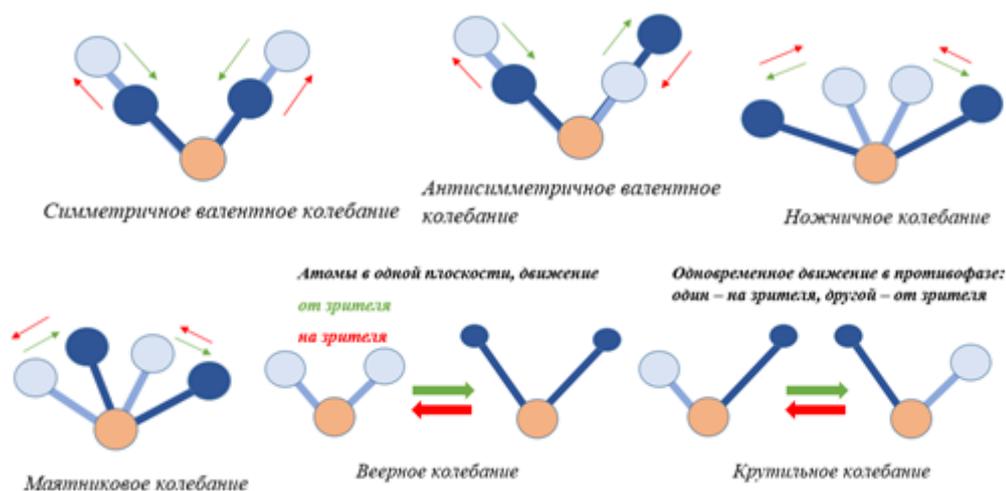


Рисунок 7. Виды колебаний молекул. Светло синим показаны атомы в состоянии А, темно синим - в состоянии Б, зелёная стрелка символизирует переход из А в Б, красная - из Б в А.

Экспериментальный результат в ИК-спектроскопии - инфракрасный спектр - функция интенсивности проходящего инфракрасного излучения от его частоты. Обычно инфракрасный спектр содержит ряд полос поглощения, по положению и относительной интенсивности которых делается вывод о структуре исследуемого

образца. Такой подход стал возможен благодаря большому количеству накопленной экспериментальной информации: существуют специальные таблицы, связывающие частоты поглощения с наличием определенных фрагментов молекул в образце. Также созданы базы данных ИК-спектров определенных классов соединений, которые позволяют автоматически сравнивать спектр неизвестного анализа с уже известными и таким образом идентифицировать это вещество [79].

Рентгенодифрактометрический метод основан на использовании рентгеновского дифрактометра — прибора для одновременной регистрации интенсивности и направления дифрагированных лучей. Рентгеновский дифрактометр состоит из источника рентгеновского излучения, рентгеновского гониометра, в который помещают исследуемый образец, детектора излучения и электронного измерительно-регистрирующего устройства.

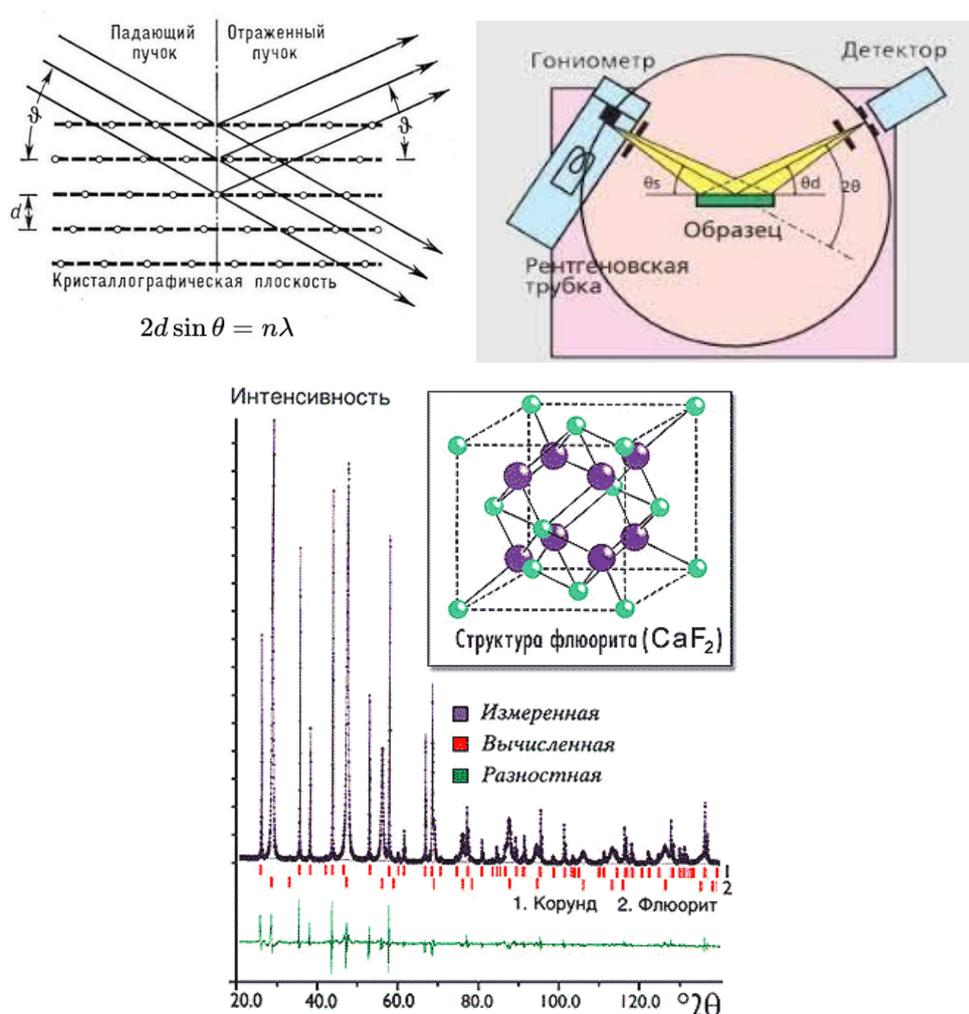


Рисунок 8. Закон Брэгга-Вульфа (сверху слева), схема устройства рентгенодифрактометра (сверху справа) и пример рентгенодифрактограммы для CaF_2 (снизу).

Детектором излучения служит счётчик квантов (ионизационная камера, пропорциональные счётчики и сцинтиляционные счётчики). На счётчик выводится последовательно каждый дифракционный луч, что достигается перемещением счётчика в процессе измерения. Рентгеновский дифрактометр позволяет измерять интенсивности дифрагированного в заданном направлении рентгеновского излучения и углы дифракции [80, 81].

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса, ЯМР-спектроскопия — спектроскопический метод исследования химических объектов, использующий явление ядерного магнитного резонанса. Явление ЯМР открыли в 1946 году американские физики Феликс Блох и Эдуард Пёрселл. Наиболее важными для химии и практических применений являются спектроскопия протонного магнитного резонанса (ПМР-спектроскопия, или ^1H ЯМР), а также спектроскопия ЯМР на ядрах углерода-13 (^{13}C ЯМР-спектроскопия), фтора-19 (^{19}F ЯМР-спектроскопия), фосфора-31 (^{31}P ЯМР-спектроскопия). Если элемент обладает нечетным порядковым номером или изотоп какого-либо (даже четного) элемента имеет нечетное массовое число, ядро такого элемента обладает спином, отличным от нуля. Образец вещества для ЯМР помещается в тонкостенную стеклянную трубку (ампулу). Когда её помещают в магнитное поле, ЯМР активные ядра (такие как ^1H или ^{13}C) поглощают электромагнитную энергию. Резонансная частота, энергия абсорбции и интенсивность испущенного сигнала пропорциональны силе магнитного поля. Наиболее полезную информацию для определения структуры в одномерном ЯМР-спектре даёт так называемое спин-спиновое взаимодействие между активными ЯМР ядрами. Это взаимодействие возникает в результате переходов между различными спиновыми состояниями ядер в химических молекулах, что приводит к расщеплению сигналов ЯМР. Это расщепление может быть простым и сложным и, как следствие, его либо просто интерпретировать, либо оно может запутать экспериментатора. Это связывание обеспечивает детальную информацию о связях атомов в молекуле [82, 83].

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Синтез монозамещённых 1,4-бензолдикарбоновых кислот

По реакции Зандмейера синтезированы 2-хлор-1,4-бензолдикарбоновая (2-Cl-1,4-bdc), 2-бром-1,4-бензолдикарбоновая (2-Br-1,4-bdc), 2-иод-1,4-бензолдикарбоновая (2-I-1,4-bdc) и 2-гидроксо-1,4-бензолдикарбоновая кислоты (2-OH-1,4-bdc) с достаточно высокими выходами (более 80%). Состав синтезированных кислот доказан рядом методов: спектроскопией ядерного магнитного резонанса на протонах (^1H ЯМР), методом инфракрасной спектроскопии, методом элементного (CHN) анализа. Полученные данные хорошо соотносятся со справочными данными для этих соединений, что подтверждает успешность проведенного синтеза и получение ожидаемых соединений.

Регистрацию спектров ^1H осуществляли при комнатной температуре на приборе «Bruker 400 МГц Avance» (ФРГ), элементный (CHN) анализ проводили на элементном анализаторе LECO TruSpec MICRO (США), ИК-спектры регистрировались на инфракрасном Фурье-спектрометре Shimadzu IRAffinity-1 (Япония).

2.1.1 Синтез 2-хлор-1,4-бензолдикарбоновой кислоты

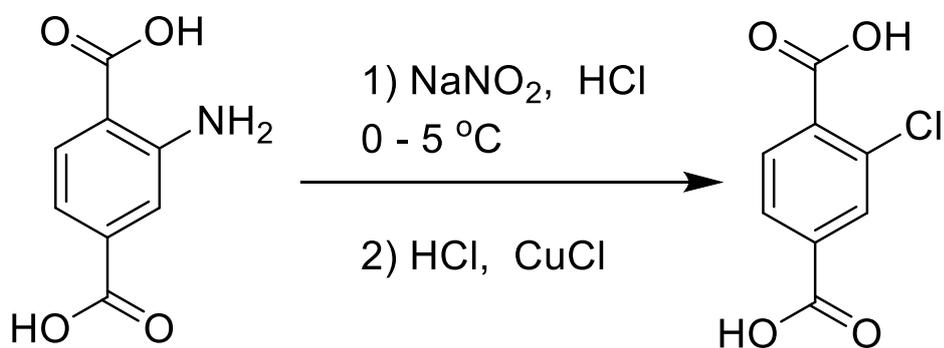


Рисунок 9. Схема синтеза 2-хлор-1,4-бензолдикарбоновой кислоты

К суспензии, приготовленной из 10 г 2-аминотерефталевой кислоты в смеси 14.3 мл концентрированной соляной кислоты и 59 мл воды при температуре 0-5°C и интенсивном перемешивании по каплям добавляли раствор, содержащий 3.8 г

нитрита натрия в 18 мл воды в течение примерно 15-20 минут (до обесцвечивания раствора). После этого раствор выдержали при перемешивании ещё 30 минут, затем добавили 12 г хлорида меди(I) и 60 мл концентрированной соляной кислоты. Полученную смесь оставили на 3 часа. Полученный после этого кристаллический продукт отфильтровывали и очищали методом перекристаллизации из этанола. Полученное соединение – белое кристаллическое вещество.

2.1.2 Синтез 2-бром-1,4-бензолдикарбоновой кислоты

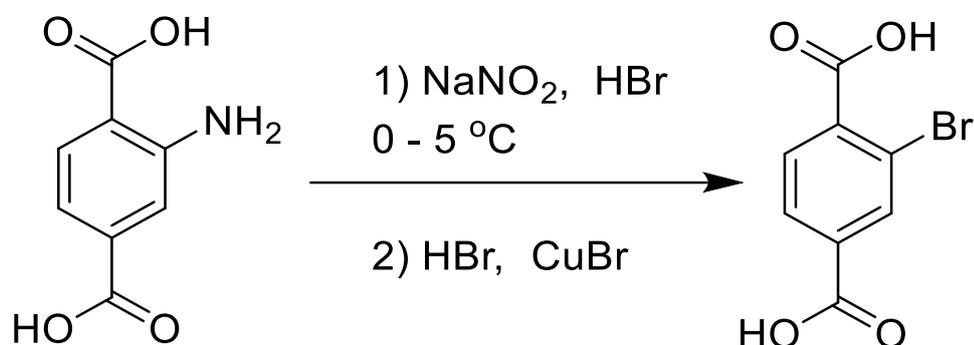


Рисунок 10. Схема синтеза 2-бром-1,4-бензолдикарбоновой кислоты

К суспензии 10 г 2-аминотерефталевой кислоты в смеси 15 мл концентрированной бромоводородной кислоты и 56 мл воды при температуре $0-5^\circ\text{C}$ и интенсивном перемешивании по каплям добавляли раствор, содержащий 3.8 г нитрита натрия в 18 мл воды в течение примерно 15-20 минут (пока раствор не становился прозрачным). После этого раствор выдержали при перемешивании ещё 30 минут, а затем добавили 17 г бромид меди(I) и 60 мл концентрированной соляной кислоты. Полученную смесь оставили на 3 часа. Полученный продукт отфильтровывали и перекристаллизовывали из этанола. Полученная кислота – белое кристаллическое соединение.

2.1.3 Синтез 2-иод-1,4-бензолдикарбоновой кислоты

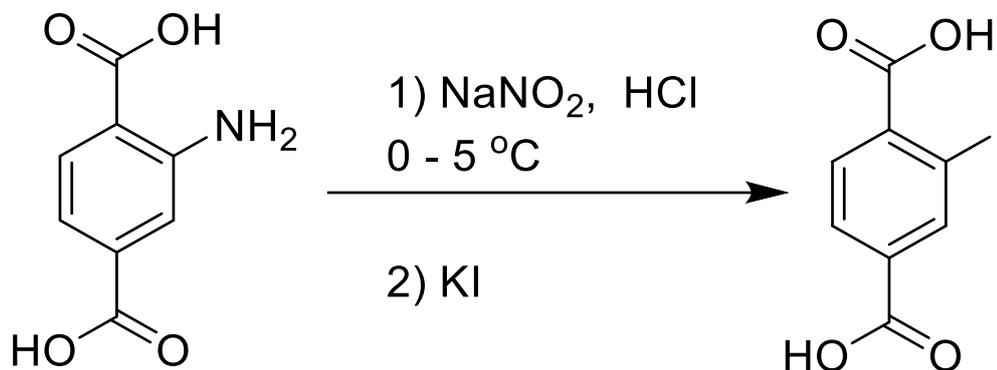


Рисунок 11. Схема синтеза 2-иод-1,4-бензолдикарбоновой кислоты

К суспензии 3 г аминотерефталевой кислоты в 100 мл смеси вода: концентрированная соляная кислота (1:1 по объёму) при температуре 0-5°C и интенсивном перемешивании по каплям добавляли раствор, содержащий 2.85 г нитрита натрия в воде в течение примерно 45 минут (пока раствор не стал прозрачным). Смесь интенсивно перемешивали ещё 30 минут и после этого медленно по каплям начинали добавлять раствор, содержащий 16.5 г иодида калия в 150 мл воды. Полученный раствор темного цвета оставляли перемешиваться при комнатной температуре на 18 часов. Затем к полученному раствору добавляли кристаллический гидросульфит натрия до исчезновения тёмной окраски и образования суспензии кристаллического соединения бурого цвета. Продукт отфильтровывали и несколько раз промывали водой до исчезновения окраски продукта и затем очищали методом перекристаллизации из этанола. Полученное соединение – белое кристаллическое вещество.

2.1.4 Синтез 2-гидрокси-1,4-бензолдикарбоновой кислоты

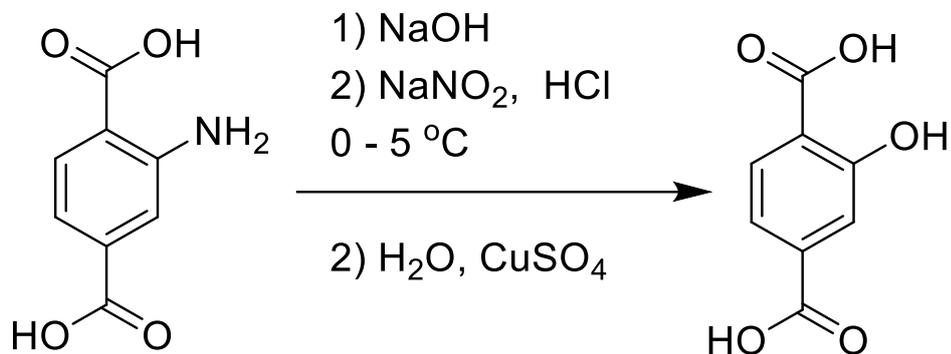


Рисунок 12. Схема синтеза 2-гидрокси-1,4-бензолдикарбоновой кислоты

К суспензии, содержащей 4 г аминотерефталевой кислоты в 50 мл воды, при перемешивании добавляли раствор, содержащий 2 г гидроксида натрия в 12 мл воды до образования прозрачного раствора бурого цвета. Далее смесь охлаждали до 0-5°C и начинали медленно по каплям при интенсивном перемешивании добавлять раствор, содержащий 2.3 г нитрита натрия в 5-10 мл воды и перемешивали около 10 минут. Затем к смеси добавляли 32 мл воды, выдерживали 10 минут и небольшими порциями добавляли 24 мл раствора HCl (1:1) (по каплям во избежание перегрева реакционной смеси) и перемешивали 4 часа при температуре 10-15°C. К полученной смеси добавляли 3 грамма CuSO₄•5H₂O и медленно доводили до комнатной температуры. Затем нагревали до 50°C на протяжении часа. После термостатировали при 85°C на 9 часов. Полученный продукт отфильтровывали и очищали методом перекристаллизации из этанола. Полученный продукт – белое кристаллическое соединение.

2.2 Синтез МОКС люминесцентных монозамещенных терефталатов иттрия, гадолиния, европия(III) и тербия(III)

В ходе данной работы оптимизирован и проведен синтез люминесцентных крупнокристаллических МОКС терефталатов редкоземельных элементов: (Ln)₂(2-X-1,4-bdc)₃•nH₂O (Ln = Eu, Tb, Gd, Y; X = H, NH₂, OH, Cl, Br, I; n =2-12). Замещенные терефталевые кислоты были переведены в соответствующие динатриевые соли путем растворения в растворе гидроксида натрия. Соединения получали из

растворов замещённого терефталата натрия $\text{Na}_2(2\text{-X-1,4-bdc})$ и хлоридов РЗЭ, где 1.5 мл раствора 0.2 М LnCl_3 быстро добавляли к 4 мл свежеприготовленного 0.125 М раствора замещённого терефталата натрия. После этого, растворы оставляли при интенсивном перемешивании в течение получаса, чтобы в системе установилось равновесие, после этого перемешивание отключали, осадок МОКС седиментировали, а затем декантировали жидкую фазу. Твёрдый остаток затем количественно переносили в пробирку для центрифуги, разбавляли водой до 15 мл и центрифугировали (4000 об/мин, 4 минуты). Затем жидкую фазу снова декантировали, добавляли 15 мл воды, осадок взбалтывали, чтобы удалить из него захваченные окклюзионные примеси, а затем снова центрифугировали при тех же условиях. Промывание необходимо проводить не менее 2-3 раз для получения чистых от примесей веществ. По окончании очистки осадка, высушивали его при 30°C в термостате в течение 7 дней до полного удаления сорбированной влаги.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 Характеризация синтезированных монозамещённых 1,4-бензолдикарбоновых кислот

Синтезированные монозамещённые 1,4-бензолдикарбоновые кислоты представляют собой мелкокристаллические вещества различной окраски. Хлортерефталевая и бромтерефталевая кислоты – белого цвета, иодтерефталевая – терракотового, гидроксотерефталевая – бежевого.

Состав синтезированных кислот доказан с помощью современных физико-химических методов: спектроскопией ядерного магнитного резонанса на протонах (^1H NMR) для подтверждения положения атомов водорода в полученных соединениях, что косвенно доказывает их структуру. Методом инфракрасной спектроскопии доказано наличие основных функциональных групп. Полученные обоими методами данные хорошо коррелируют с литературными [72, 85]. Методом элементного CHN анализа установлены массовые доли углерода и водорода в синтезированных кислотах; полученные значения в рамках погрешности соотносятся с теоретическими. Все инструментальные исследования проведены на приборах Научного парка СПбГУ.

Результаты исследований кратко представлены ниже.

2-хлор-1,4-бензолдикарбоновая кислота кристаллизуется в виде мизогидрата состава: $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{Cl}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6): δ 8.00 – 7.92 (m, 2H), 7.87 (d, J = 8.0 Гц, 1H).

ИК: 1051 С-Cl вал, 1411 О-Н деф. в СООН, 1559 вал. сим. (C=O), 1698 вал. ассим. (C=O), 2980, 3063 С-Н вал аромат., 3441 О-Н вал.

Элементный анализ (CHN): углерод 46.08% (45.85% теор.), водород 2.45% (2.87% теор.).

2-бром-1,4-бензолдикарбоновая кислота кристаллизуется в виде соединения состава: $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{Br}$, (не содержит кристаллизационной воды).

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6): δ 13.61 (s, 1H), 8.15 (d, J = 1.5 Гц, 7H), 7.98 (dd, J = 8.0, 1.6 Гц, 8H), 7.83 (d, J = 7.9 Гц, 8H).

ИК: 1042 C-Br вал, 1411 O-Н деф. в COOH, 1556 вал. сим. (C=O), 1697 вал. ассим. (C=O), 2976, 3061 C-Н вал аромат., 3422 O-Н вал.

Элементный анализ (*CHN*): углерод 38.97% (39.20% теор.), водород 2.08% (2.04% теор.).

2-иод-1,4-бензолдикарбоновая кислота кристаллизуется в виде соединения состава: $C_8H_5O_4I$, (не содержит кристаллизационной воды).

1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6): δ 8.42 (d, J = 1.6 Гц, 1H), 7.99 (dd, J = 8.0, 1.6 Гц, 1H), 7.76 (d, J = 8.0 Гц, 1H).

ИК: 1034 C-I вал, 1425 O-Н деф. в COOH, 1554 вал. сим. (C=O), 1690 вал. ассим. (C=O), 2965, 3070 C-Н вал аромат., 3443 O-Н вал.

Элементный анализ (*CHN*): углерод 32.98% (32.9% теор.), водород 1.76% (2.79% теор.).

2-гидрокси-1,4-бензолдикарбоновая кислота кристаллизуется в виде мизогидрата состава: $C_8H_6O_5 \cdot 0.5H_2O$.

1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6): δ 13.30 (s, 22H), 7.89 (d, J = 8.1 Гц, 14H), 7.49 – 7.41 (m, 22H).

ИК: 1211 C-ОН вал., 1425 O-Н деф. в COOH, 1570 вал. сим. (C=O), 1675 вал. ассим. (C=O), 3002, 3067 C-Н вал аромат., 3469 O-Н вал.

Элементный анализ (*CHN*): углерод 50.2% (50.3% теор.), водород 3.31% (3.69% теор.).

3.2 Характеризация полученных люминесцентных монозамещенных терефталатов иттрия, гадолиния, европия(III) и тербия(III)

Состав полученных соединений доказан различными методами: энергодисперсионный анализ использован для установления наличия ионов металлов и атомов галогенов, элементный (*CHN*) анализ для установления массовых долей углерода и водорода для определения числа молекул координационной воды

в составе формульной единицы. Для определения фазового состава частиц использован рентгенофазовый анализ (РФА).

На рисунках 13-18 представлены дифрактограммы образцов синтезированных МОКС. Терефталаты Eu, Tb, Gd и Y кристаллизуются в одинаковой фазе, содержащей 4 молекулы воды в формульной единице $\text{Ln}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, соответствующей литературным данным для $\text{Tb}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [84]. РФА остальных синтезированных соединений показывает зависимость фазового состава (содержания кристаллизационной воды) соединений как от природы лиганда, так и иона РЗЭ. Фазовую идентичность соединений в каждой серии определяли методом РФА, а состав различных фаз – с помощью элементного анализа (CHN). Результаты анализа занесены в таблицу 1. По результатам анализа можно заключить, что для каждого из этих соединений практическое значение доли элемента находится в соответствии с теоретическим (в рамках погрешности). Энергодисперсионный анализ подтвердил присутствие ионов металлов и (при наличии) соответствующих атомов галогенов (Cl, Br или I) в синтезированных МОКС. Проведен термогравиметрический анализ замещенных терефталатов указанных лантаноидов. Анализ кривых ТГА показал, что при нагревании происходит деструкция лиганда в температурном диапазоне до 200°C, что не позволяет определить число молекул кристаллизационной воды по аналогии с незамещёнными терефталатами.

Таблица 1. Результаты элементного анализа.

Соединение	C, % (эксп./теор.)	H, % (эксп./теор.)	N, % (эксп./теор.)
$\text{Tb}_2(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{Cl})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	32.05/30.4	1.73/1.38	-
$\text{Y}_2(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{Cl})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	33.13/33.38	1.84/2.2	-
$\text{Eu}_2(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{Br})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	24.1/25.6	1.56/1.7	-
$\text{Y}_2(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{Br})_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	25.62/25.66	1.54/2.96	-
$\text{Eu}_2(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{I})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	22.68/22.8	1.26/1.51	-
$\text{Y}_2(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{I})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	25.67/24.56	3.15/1.97	-
$\text{Gd}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_5)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	28.27/29.39	2.58/2.67	-
$\text{Y}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_5)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	32.01/32.09	3.24/3.59	-
$\text{Eu}_2(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4\text{N})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	27.68/28.56	3.2/3.89	3.6/4.16
$\text{Tb}_2(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4\text{N})_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	27.04/27.68	2.89/3.97	3.37/4.04

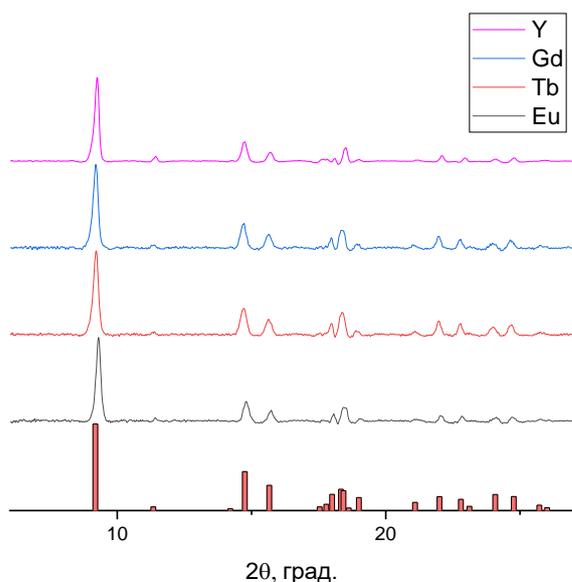


Рисунок 13. Порошковые дифрактограммы терефталатов $M_2(bdc)_3 \cdot 4H_2O$ ($M = Eu, Tb, Gd, Y$)

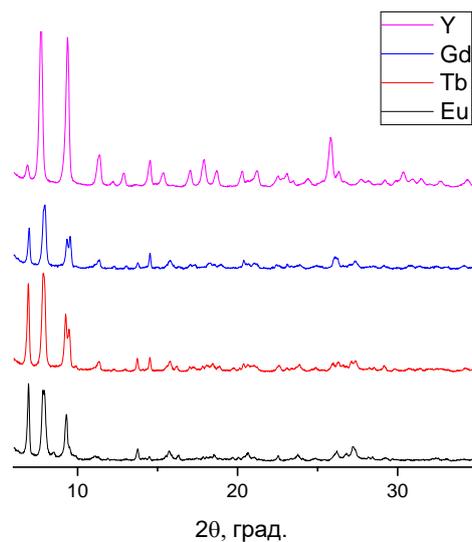


Рисунок 14. Порошковые дифрактограммы хлортерефталатов $M_2(Cl-bdc)_3 \cdot nH_2O$ ($M = Eu, Tb, Gd, Y$)

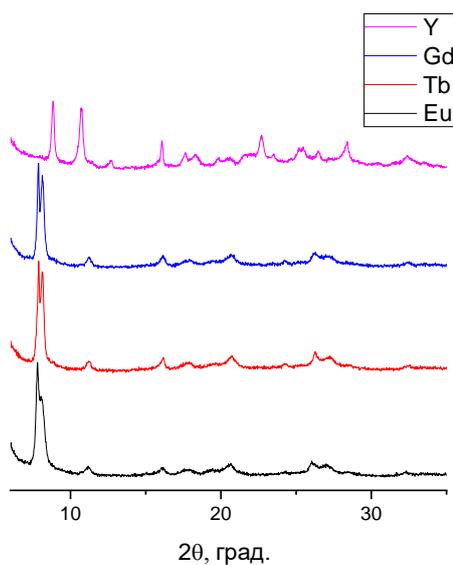


Рисунок 15. Порошковые дифрактограммы бромтерефталатов $M_2(Br-bdc)_3 \cdot nH_2O$ ($M = Eu, Tb, Gd, Y$)

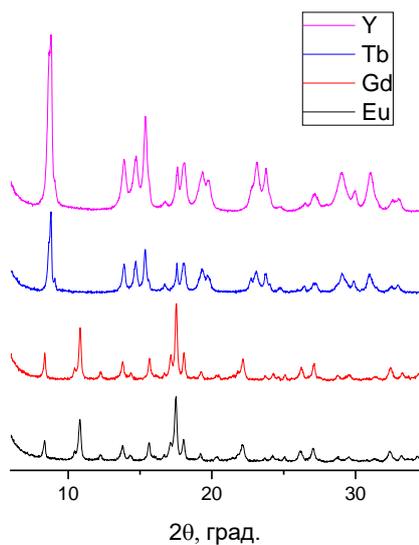


Рисунок 16. Порошковые дифрактограммы гидротерефталатов $M_2(OH-bdc)_3 \cdot nH_2O$ ($M = Eu, Tb, Gd, Y$)

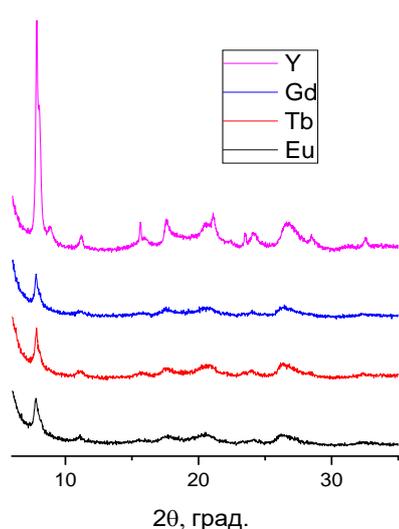


Рисунок 17. Порошковые дифрактограммы иодтерефталатов $M_2(I-bdc)_3 \cdot nH_2O$ ($M = Eu, Tb, Gd, Y$)

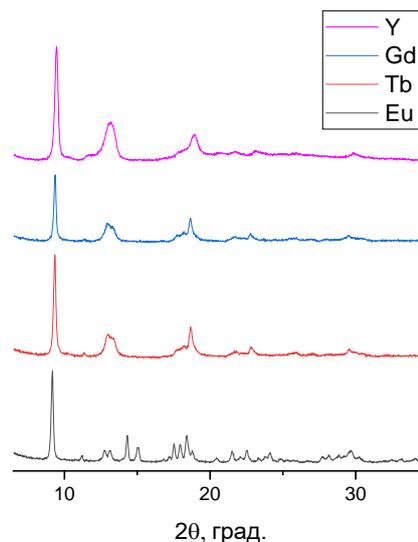


Рисунок 18. Порошковые дифрактограммы аминотерефталатов $M_2(NH_2-bdc)_3 \cdot nH_2O$ ($M = Eu, Tb, Gd, Y$)

По совокупности полученных результатов в этих двух методах синтезированные соединения можно характеризовать следующим образом. Соединения, содержащие хлорзамещенный лиганд и ионы европия, тербия и гадолиния образуют изоструктурные МОКС, содержащие 2 молекулы воды в формульной единице. МОКС на основе ионов иттрия с этим лигандом содержит в составе пять молекул воды на формульную единицу. Бром- и иодзамещенные терефталаты образуют идентичные между собой фазы также для соединений, содержащих европий, тербий и гадолиний, и содержат в своем составе пять молекул воды на формульную единицу. Но при этом, эти соединения, согласно результатам РФА, не идентичны по структуре указанным выше. Фазовый состав МОКС, содержащих иттрий в этих соединениях, также отличается в зависимости от лиганда: в случае бромзамещенного образуется соединение $Y_2(C_8H_5O_4Br)_3 \cdot 12H_2O$, в случае иодзамещенного - $Y_2(C_8H_5O_4I)_3 \cdot 7H_2O$. Иная картина наблюдается в случае гидроксо- и аминозамещенных терефталатов. Для МОКС на основе гидроксозамещенных терефталатов изоморфными между собой являются соединения, содержащие европий и гадолиний в одном случае и тербий и иттрий в другом. При этом, необходимо отметить, что содержание воды во всех этих соединениях одинаковое и составляет семь молекул воды на формульную единицу. В случае аминозамещенных

терефталатов идентичные фазы формируют МОКС на основе тербия, гадолиния и иттрия, все эти соединения кристаллизуются в форме декагидратов состава $\text{Ln}_2(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4\text{N})_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. МОКС на основе европия и аминзамещенного терефталата кристаллизуются в форме нонагидрата с формулой $\text{Eu}_2(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4\text{N})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

3.3 Люминесцентные свойства замещенных терефталатов европия(III) и тербия(III)

На рисунках 19 и 20 представлены нормализованные спектры люминесценции исследованных серий МОКС терефталатов европия и тербия $\text{Ln}_2(2\text{-X-1,4-bdc})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$; $\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{OH}, \text{NH}_2$) при возбуждении в полосу поглощения терефталат-иона светом длиной волны 280-350 нм (представленные здесь и далее спектры люминесценции и возбуждения люминесценции регистрировались при комнатной температуре и атмосферном давлении). Длина волны возбуждения была выбрана исходя из спектров возбуждения (указана на спектрах люминесценции, спектры возбуждения люминесценции представлены далее). В спектрах люминесценции присутствуют характерные узкие полосы люминесценции, соответствующие f-f переходам ионов Eu^{3+} (переходы ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$) или ионов Tb^{3+} (переходы ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_j$). Полосы спектров люминесценции соединений европия соответствуют следующим f-f переходам иона Eu^{3+} : ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (≈ 588 и 591 нм), ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (≈ 614 нм, наибольшая интенсивность), ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ (≈ 696 нм). Также в спектрах люминесценции галоген-терефталатов (Cl-, Br- и I-) наблюдается ярко выраженная полоса, соответствующая переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ (577.5 нм). Полосы спектров люминесценции соединений тербия соответствуют следующим f-f переходам иона Tb^{3+} : ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ (≈ 488 нм), ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ (≈ 543 нм, наибольшая интенсивность), ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ (≈ 583 нм), ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ (≈ 620 нм). Тонкая структура полос люминесценции и их относительная интенсивность практически совпадают для всех галоген-терефталатов европия. Это обстоятельство говорит о близости симметрии окружения ионов европия в галоген-терефталатах и, возможно, идентичности их фазового состава.

Действительно, анализ порошковых дифрактограмм выявил схожесть дифракционных максимумов, что позволяет предположить, что бром- и иодтерефталаты образуют идентичную фазу, а хлортерефталат – схожую с ними. Обнаружено, что аминотерефталаты как европия, так и тербия проявляют крайне слабую люминесценцию.

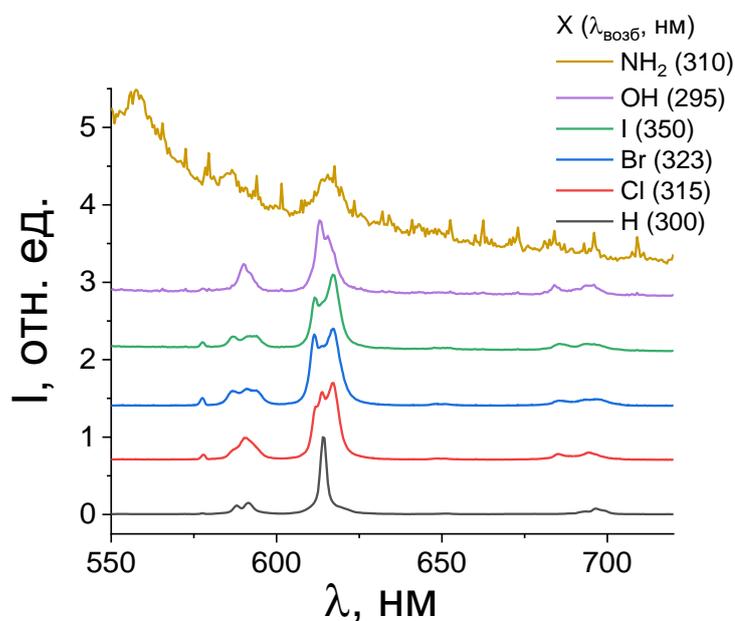


Рисунок 19. Спектры люминесценции терефталатов европия $\text{Eu}_2(2\text{-X-1,4-bdc})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{OH}, \text{NH}_2$) при УФ-возбуждении в полосу поглощения терефталат-иона. Длины волны возбуждения указаны на рисунке в подписях к спектрам.

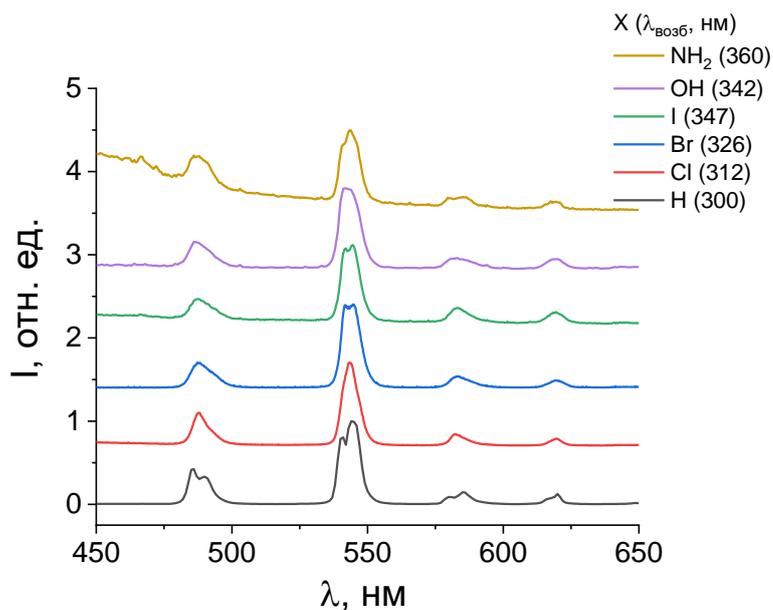


Рисунок 20. Спектры люминесценции терефталатов тербия $\text{Tb}_2(2\text{-X-1,4-bdc})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{OH}, \text{NH}_2$) при УФ-возбуждении в полосу поглощения терефталат-иона. Длины волны возбуждения указаны на рисунке в подписях к спектрам.

На рисунках 21 и 22 приведены спектры возбуждения люминесценции терефталатов европия и тербия на длине волны люминесценции, соответствующей наиболее интенсивным полосам люминесценции ионов Eu^{3+} (614 нм, ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$) и Tb^{3+} (543 нм, ${}^5\text{D}_4\text{-}{}^7\text{F}_5$).

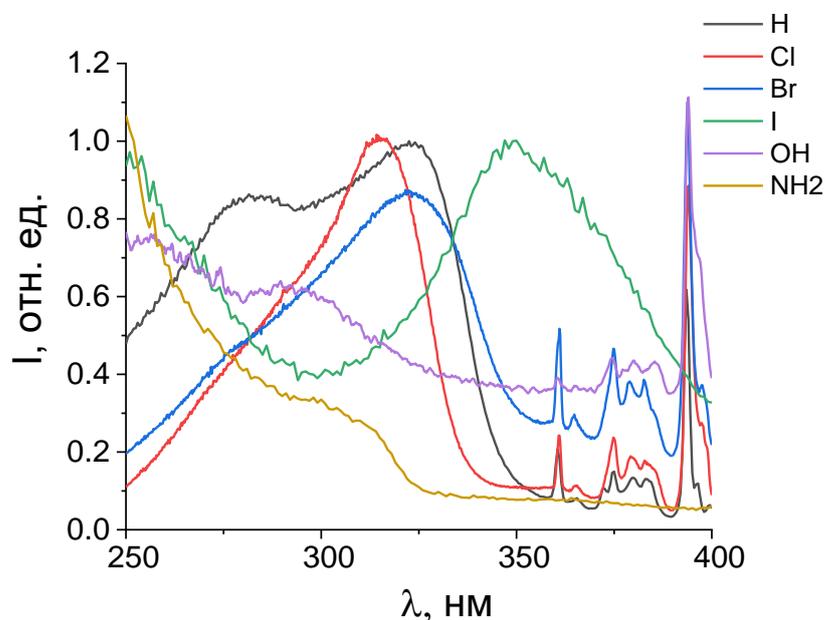


Рисунок 21. Спектры возбуждения люминесценции терефталатов европия $\text{Eu}_2(2\text{-X-1,4-bdc})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{OH}, \text{NH}_2$), измеренные на длине волны люминесценции 614 нм.

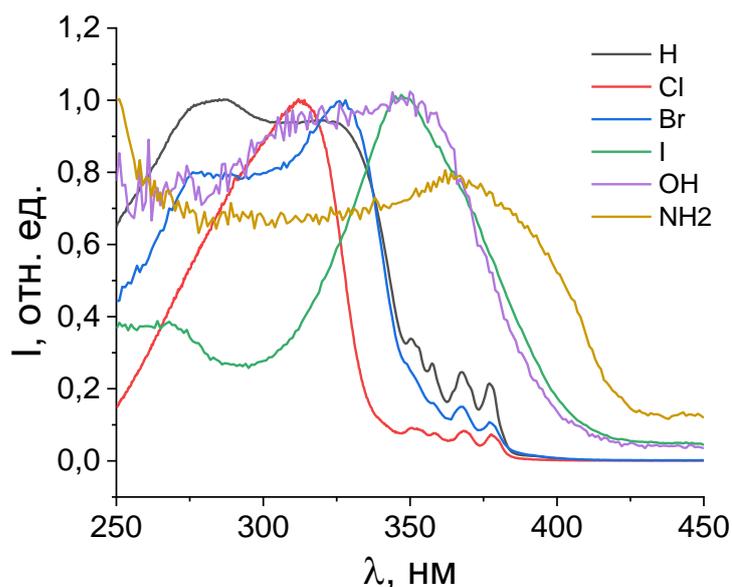


Рисунок 22. Спектры возбуждения люминесценции терефталатов тербия $\text{Tb}_2(2\text{-X-1,4-bdc})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{OH}, \text{NH}_2$), измеренные на длине волны люминесценции 543 нм.

В спектрах возбуждения люминесценции наблюдаются широкие полосы с максимумом на длине волны 290-360 нм в зависимости от заместителя, соответствующие полосам поглощения в $^1\pi\pi^*$ электронное состояние терефталат-иона и узкие полосы, соответствующие f-f переходам иона европия или тербия. Таким образом, форма спектров люминесценции и возбуждения люминесценции терефталатов европия и тербия свидетельствует о наличии антенного эффекта во всех синтезированных соединениях, который заключается в том, что переход в возбужденное состояние ионов европия и тербия в МОКС происходит не напрямую, а по механизму антенны, в роли которой выступает терефталат-ион. Замещённый терефталат-ион поглощает УФ-излучение и переходит в возбужденное состояние $S_n(^1\pi\pi^*)$, затем претерпевает внутреннюю конверсию в низшее возбужденное синглетное состояние терефталат-иона S_1 , после чего безызлучательно переходит в низшее триплетное электронно-возбужденное состояние T_1 путем интеркомбинационной конверсии, из которого энергия передается иону лантаноида с последующей характерной люминесценцией ионов европия(III) или тербия(III). Однако, в некоторых научных работах считается, что перенос энергии с органического лиганда на ион лантаноида может осуществляться и с синглетного возбужденного состояния.

Было исследовано влияние заместителя на фотофизические свойства терефталатов европия и тербия, таких как время жизни возбужденного состояния и квантовый выход люминесценции.

Кинетические кривые затухания люминесценции для синтезированных соединений представлены на рисунках 23 и 24. Кривые аппроксимированы одной (уравнение 1) или двумя экспоненциальными функциями (уравнение 2), в зависимости от заместителя.

$$I = I_1 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad \text{Уравнение 1}$$

$$I = I_1 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_1}} + I_2 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_2}} \quad \text{Уравнение 2}$$

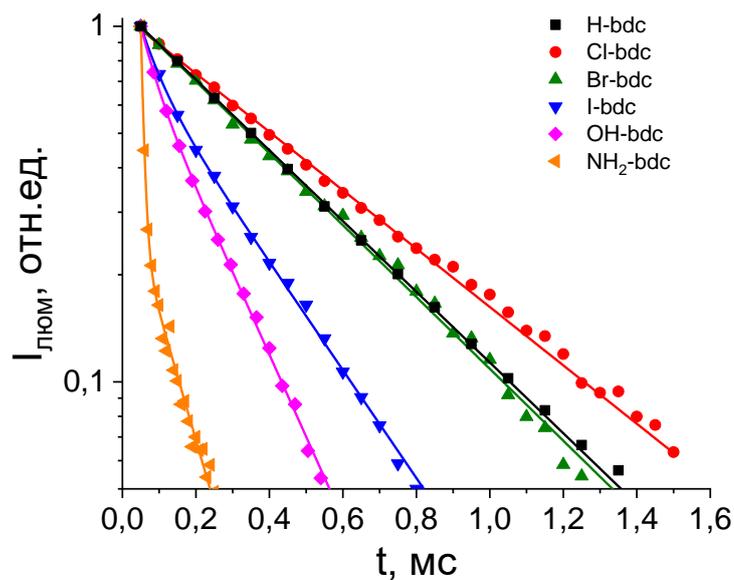


Рисунок 23. Кинетические кривые затухания люминесценции терефталатов европия $\text{Eu}_2(2\text{-X-1,4-bdc})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{OH}, \text{NH}_2$).

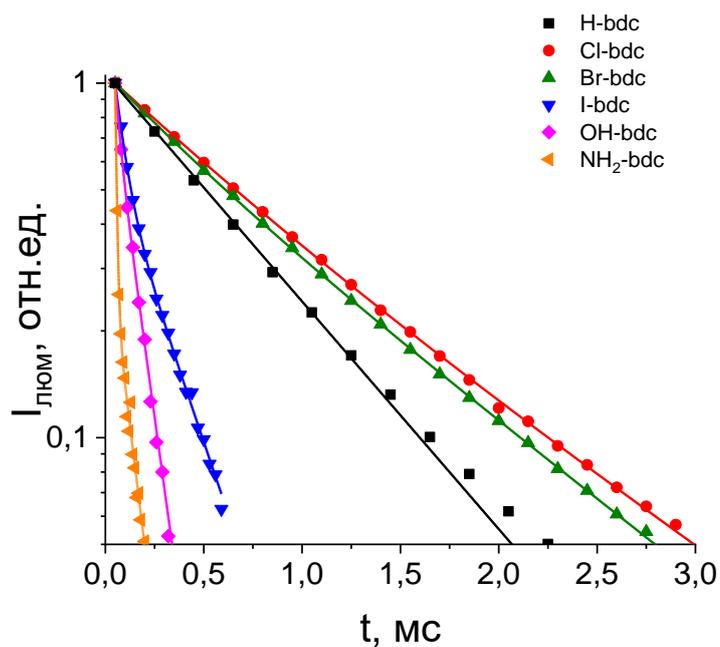


Рисунок 24. Кинетические кривые затухания люминесценции терефталатов тербия $\text{Tb}_2(2\text{-X-1,4-bdc})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{OH}, \text{NH}_2$).

Время жизни возбужденных состояний в МОКС всех исследованных серий представлены в таблице 2.

Таблица 2.1. Времена жизни (τ) квантовые выходы люминесценции (Φ_{PL}) терефталатов европия $\text{Eu}_2(2\text{-X-1,4-bdc})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{H, Cl, Br, I, OH, NH}_2$)

Eu				
Лиганд	Квантовый выход Φ_{PL} , %	τ_1 , мс	τ_2 , мс	τ_{av} , мс
H	10	0.44	-	0.44
Cl	11	0.53	-	0.53
Br	6	0.43	-	0.43
I	<1	0.057	0.286	0.26
OH	<1	0.045	0.188	0.17
NH ₂	<1	0.0084	0.121	0.010

Таблица 2.2. Времена жизни (τ) квантовые выходы люминесценции (Φ_{PL}) терефталатов тербия $\text{Tb}_2(2\text{-X-1,4-bdc})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{H, Cl, Br, I, OH, NH}_2$)

Tb				
Лиганд	Квантовый выход Φ_{PL} , %	τ_1 , мс	τ_2 , мс	τ_{av} , мс
H	46	0.68		0.68
Cl	41	0.606	1.146	1.01
Br	22	0.428	1.005	0.94
I	<1	0.056	0.267	0.24
OH	<1	0.029	0.108	0.10
NH ₂	<1	0.008	0.096	0.078

С целью сравнения кинетических кривых, аппроксимированных различными уравнениями, были вычислены значения средних времен жизни люминесценции τ_{av} (уравнение 3), которые соответствуют времени жизни уровня 5D_0 иона Eu^{3+} или уровня 5D_4 иона Tb^{3+} соответственно.

$$\tau_{av} = \frac{I_1\tau_1^2 + I_2\tau_2^2}{I_1\tau_1 + I_2\tau_2}. \quad \text{Уравнение 3}$$

Выявлено, что для терефталатов европия $\text{Eu}_2(2\text{-X-1,4-bdc})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{H, Cl, Br, I, OH, NH}_2$), среднее время жизни составляет 0.01-0.53 мс, убывая в ряду $\text{Cl} > \text{H} \approx \text{Br} > \text{I} > \text{OH} > \text{NH}_2$. Для терефталатов тербия $\text{Tb}_2(2\text{-X-1,4-bdc})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{H, Cl, Br, I, OH, NH}_2$), среднее время жизни составляет 0.078-1.01 мс, убывая в ряду $\text{H} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I} > \text{OH} > \text{NH}_2$.

Br, I, OH, NH₂), среднее время жизни составляет 0.078-1.01 мс, убывая в ряду Cl>Br>H>OH>I>NH₂. Измерены квантовые выходы люминесценции терефталатов европия и тербия. Показано, что квантовые выходы незамещенных терефталатов и хлор-замещенных терефталатов имеют близкие значения: около 40 % для МОКС тербия и около 10% для МОКС европия. Квантовый выход бром-терефталатов примерно в два раза меньше незамещенных терефталатов и хлор-замещенных терефталатов: 6 % для МОКС тербия и 22% для МОКС европия. Значительно меньшими квантовыми выходами (0.01-0.2%) фотолюминесценции характеризуются иод- и гидроксотерефталаты европия и тербия. Амино-терефталаты как европия, так и тербия проявляют крайне слабую люминесценцию и характеризуются квантовым выходом фотолюминесценции менее 0.01%. Гидроксотерефталат- и аминотерефталатионы имеют высокочастотные колебательные моды -ОН и -NH₂ группы (О-Н валентное колебание с частотой около 3000 см⁻¹ или N-Н валентное колебание около 3200-3400 см⁻¹) и, в принципе, могут образовывать координационную связь с европием этими группами, что может приводить к появлению дополнительного канала безызлучательной релаксации и тушения люминесценции ионов европия – уменьшению квантового выхода люминесценции и времени жизни люминесценции.

Вследствие уникальных спектральных особенностей иона европия(III), для терефталатов европия (кроме аминотерефталата вследствие крайне слабой люминесценции) были дополнительно рассчитаны эффективности люминесценции из уровня ⁵D₀, а также квантовые выходы образования электронно-возбужденного состояния ⁵D₀, которые отвечают за эффективность антенного эффекта – переноса энергии с терефталат-иона на ион европия (Таблица 3).

Переход ⁵D₀-⁷F₁ имеет магнитно-дипольную природу, в отличие от остальных переходов, наблюдаемых на спектре эмиссии европия, которые имеют электро-дипольную природу. Данное обстоятельство делает вероятность данного излучательного перехода независимым от кристаллического поля иона европия и, соответственно, от его локального окружения.

Таблица 3. Расширенные фотофизические свойства терефталатов европия $\text{Eu}_2(2\text{-X-1,4-bdc})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($L_n = \text{Eu, Tb}$; $X = \text{H, Cl, Br, I, OH, NH}_2$): средние времена жизни (τ_{av}), квантовые выходы люминесценции (Φ_{PL}), скорости безызлучательной (A_{nrad}), излучательной (A_{rad}) и общей (A_{total}) релаксации уровня ${}^5\text{D}_0$, эффективность люминесценции из возбужденного состояния ${}^5\text{D}_0$ ($\eta({}^5\text{D}_0)$), квантовый выход образования возбужденного состояния ${}^5\text{D}_0$ ($\Phi({}^5\text{D}_0)$)

	$\Phi_{\text{PL}}, \%$	$\tau_{\text{av}}, \text{мс}$	$A_{\text{rad}}, \text{с}^{-1}$	$A_{\text{nrad}}, \text{с}^{-1}$	$A_{\text{total}}, \text{с}^{-1}$	$\eta({}^5\text{D}_0), \%$	$\Phi({}^5\text{D}_0), \%$
H	10	0.44	280	1993	2273	12.3	81
Cl	11	0.53	263	1624	1887	13.9	79
Br	6	0.43	278	2048	2326	11.9	50
I	<1	0.26	260	3586	3846	6.8	0.9
OH	<1	0.17	208	5674	5882	3.6	0.3

На затухание люминесценции влияет сочетание излучательных и безызлучательных процессов. Скорость затухания излучательных определяется величиной дипольного перехода и коррекцией локального поля. Вероятность магнит-дипольного ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ перехода, рассчитанная согласно уравнению 4 равна 49с^{-1}

$$A_{0-1} = A_{\text{MD},0} \cdot n_0^3 = 14,65 \cdot 1,5^3 = 49 \text{ с}^{-1} \quad \text{Уравнение 4}$$

где: $A_{\text{MD},0}$ — скорость излучательного перехода, которая постоянна, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, $14,65 \text{ с}^{-1}$, n_0 — показатель преломления, составляющий около 1.5 для терефталатов лантаноидов.

Скорость электрон-дипольных излучательных переходов ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_\lambda$ - $A_{0-\lambda}$ ($\lambda = 0, 2, 4$) перехода можно рассчитать согласно уравнению 5 исходя из относительных интенсивностей данных переходов:

$$A_{0-j} = A_{0-1} \frac{\nu_{0-1} F_{0-j}}{\nu_{0-j} F_{0-1}}, \quad \text{Уравнение 5}$$

где $F_{0-\lambda}$ и $\nu_{0-\lambda}$ — интегральная интенсивность и волновое число полос люминесценции, соответствующих переходам ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_\lambda$. Суммарная скорость излучательных переходов A_{rad} равняется сумме скоростей переходов $A_{0-\lambda}$ ($\lambda = 0, 1, 2, 4$) (Уравнение 6):

$$A_{\text{rad}} = A_{0-0} + A_{0-1} + A_{0-2} + A_{0-4} \quad \text{Уравнение 6}$$

Общая скорость релаксации состояния ${}^5\text{D}_0$ равна обратному времени жизни возбужденного состояния ${}^5\text{D}_0$ (Уравнение 7):

$$A_{total} = 1/\tau_{av}$$

Уравнение 7

Скорость безызлучательной релаксации A_{nr} может быть рассчитана как:

$$A_{nr} = A_{total} - A_r.$$

Эффективность люминесценции из возбужденного состояния 5D_0 $\eta({}^5D_0)$ определяется как отношение скорости излучательной релаксации к общей скорости релаксации состояния 5D_0 (Уравнение 8):

$$\eta({}^5D_0) = \frac{A_{rad}}{A_{total}} * 100\%$$

Уравнение 8

Выявлено, что все анализируемые замещённые терефталаты европия характеризуются близкими значениями скоростей излучательной релаксации уровня 5D_0 иона Eu^{3+} . Скорость безызлучательной релаксации уровня квантовой эффективности 5D_0 иона Eu^{3+} незамещённого терефталата, хлор- и бром-терефталатов близки и составляют 270 с^{-1} и 12%, соответственно. Скорость безызлучательной релаксации состояния 5D_0 гораздо выше у иод- и гидроксо-терефталата (соответственно, квантовая эффективность ниже). Гидроксотерефталат ион содержит высокочастотную колебательную О-Н моду (О-Н валентное колебание с частотой около 3000 см^{-1}), что, приводит появления дополнительного канала безызлучательной релаксации и её ускорению вследствие эффективного преобразования электронной энергии уровня 5D_0 в колебательную энергию гидроксидной группы, что, в конечном итоге, уменьшает, квантовую эффективность уровня 5D_0 и квантовый выход фотолюминесценции. Не совсем ясным является причина ускорения безызлучательной релаксации в иод-терефталате. Предполагается, что возможно образование галогенной связи $I \cdots O$ с атомами кислорода координированной к атому металла воды и/или атомами кислорода карбоксильных групп, что и приводит к данному эффекту. Квантовый выход может быть рассчитан как произведение квантового выхода образования возбужденного состояния 5D_0 на эффективность люминесценции из этого состояния. Из данного соотношения может быть выражен квантовый выход образования возбужденного состояния 5D_0 $\Phi({}^5D_0)$ по Уравнению 9:

$$\Phi({}^5D_0) = \frac{\Phi_{PL}}{\eta({}^5D_0)}$$

Уравнение 9

Рассчитанные квантовые выходы образования возбужденного состояния 5D_0 примерно равны для незамещенного и хлор-замещенного терефталата европия

(80 %), в полтора раза меньше для бром-замещенного терефталата европия (50%) и гораздо ниже для иод- и гидроксо-замещенных терефталатов европия (менее 1%), что свидетельствует о крайне неэффективном переносе энергии с терефталат-иона на ион европия для иод- и гидроксо-замещенных терефталатов.

Согласно литературным данным [14], эффективность переноса энергии с лиганда-сенситизатора на ион лантаноида-активатора связана с положением триплетных возбужденных состояний лиганда относительно уровней лантаноида. Были сопоставлены энергии низших триплетных T_1 возбужденных состояний терефталат-ионов с уровнями ионов европия и тербия. В связи с предположенной возможностью переноса энергии с синглетного возбужденного состояния, также было проанализировано положение по энергии низших синглетных S_1 возбужденных состояний терефталат-ионов относительно уровней ионов европия и тербия. Анализ спектров люминесценции терефталатов иттрия $Y_2(2-X-1,4-bdc)_3 \cdot nH_2O$ ($X = H, NH_2, OH, Cl, Br, I$), рисунок 25, позволил определить энергию первого синглетного состояния (S_1) терефталат-иона относительно основного электронного состояния. Вследствие того, что иттрий является относительно легким элементом и, вероятно, не способствует интеркомбинационной конверсии, предполагается, что наиболее интенсивным излучательным переходом, наблюдаемом в спектре его люминесценции, является переход S_1-S_0 терефталат-иона (флуоресценция). Анализ спектров люминесценции терефталатов гадолиния $Gd_2(2-X-1,4-bdc)_3 \cdot nH_2O$ ($X = H, NH_2, OH, Cl, Br, I$), рисунок 26, позволил определить энергию первого триплетного состояния (T_1) терефталат-иона относительно основного электронного состояния.

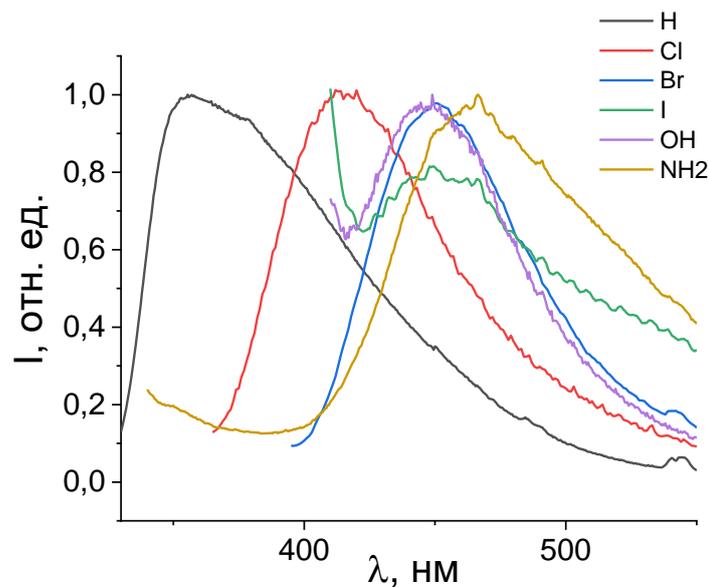


Рисунок 25. Спектры люминесценции терефталатов иттрия $Y_2(2-X-1,4-bdc)_3 \cdot nH_2O$ ($X = H, Cl, Br, I, OH, NH_2$).

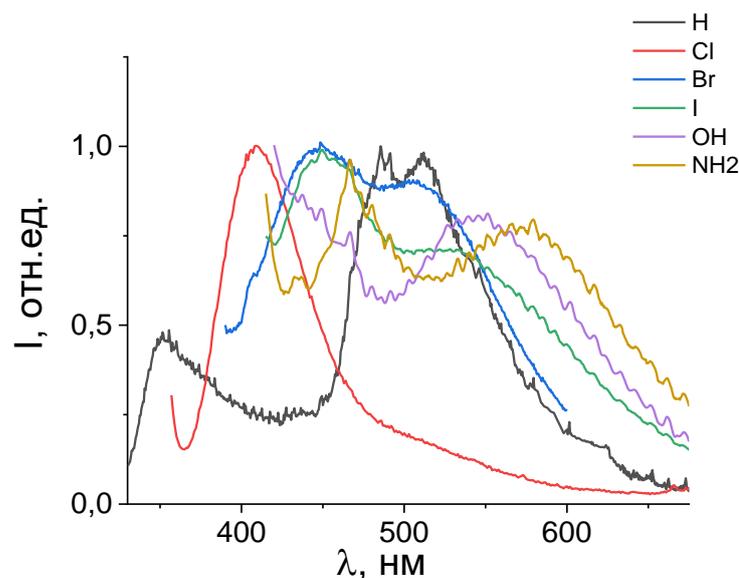


Рисунок 26. Спектры люминесценции терефталатов гадолиния $Gd_2(2-X-1,4-bdc)_3 \cdot nH_2O$ ($X = H, Cl, Br, I, OH, NH_2$).

Вследствие того, что гадолиний является тяжелым элементом и при этом не имеет уровней, близких по энергии к синглетным или триплетным состояниям, вероятно, квантовые выходы интеркомбинационной конверсии и фосфоресценции в терефталатах гадолиния являются значительными. Таким образом, в спектрах терефталатов гадолиния помимо полосы флуоресценции (переход S_1-S_0) наблюдается интенсивная полоса фосфоресценции, соответствующая T_1-S_0

переходу терефталат-иона, которая значительно смещена в длинноволновую область относительно полосы флуоресценции. Положение наиболее длинноволновых полос флуоресценции и фосфоресценции терефталатов иттрия и гадолиния $M_2(2-X-1,4-bdc)_3 \cdot nH_2O$ ($M=Y, Gd$; $X = H, NH_2, OH, Cl, Br, I$) и соответствующие энергии состояний S_1 и T_1 терефталат-ионов приведены в таблице 4 и на рисунках 27 и 28. Так, энергии уровня S_1 для заместителей $X= H, Cl, Br, I, OH, NH_2$ составляют 28011, 24038, 22272, 22124, 22371 и 21505 cm^{-1} , энергии уровня T_1 для заместителей $X= H, Cl, Br, I, OH, NH_2$ - 19569, 19305, 19685, 18762, 18382 и 17301 cm^{-1} . К триплетному уровню T_1 наиболее близки по энергии атомные состояния европия 5D_1 (18973 cm^{-1}) и 5D_0 (17227 cm^{-1}) [47] и тербия 5D_4 (20634 cm^{-1}) [48]. К синглетному уровню S_1 наиболее близки по энергии атомные состояния европия 5L_9 (28341 cm^{-1}), 5D_4 (27583 cm^{-1}), 5L_8 (27095 cm^{-1}), $^5G_{5,6}$ (26642 cm^{-1}), 5G_4 (26611 cm^{-1}), 5G_3 (26493 cm^{-1}), 5G_2 (26269 cm^{-1}), 5L_7 (26177 cm^{-1}), 5L_6 (25125 cm^{-1}), 5D_3 (24335 cm^{-1}) и 5D_2 (21445 cm^{-1}) [47] и тербия 5G_5 (27834 cm^{-1}), $^5L_{10}$ (26920 cm^{-1}), 5G_6 (26456 cm^{-1}), 5D_3 (26383 cm^{-1}), 5D_4 (20634 cm^{-1}) [48].

Таблица 4. Максимумы полос люминесценции терефталатов иттрия (флуоресценция, λ_1) и гадолиния (фосфоресценция, λ_2) $M_2(2-X-1,4-bdc)_3 \cdot nH_2O$ ($M=Y, Gd$; $X = H, Cl, Br, I, OH, NH_2$) и энергии низших синглетных ($E(S_1)$) и триплетных ($E(T_1)$) возбужденных состояний терефталат-ионов

	λ_1 (Y), нм	λ_2 (Gd), нм	$E(S_1)$, cm^{-1}	$E(T_1)$, cm^{-1}
H	357	511	28011	19569
Cl	416	518	24038	19305
Br	449	508	22272	19685
I	452	533	22124	18762
OH	447	544	22371	18382
NH ₂	465	578	21505	17301

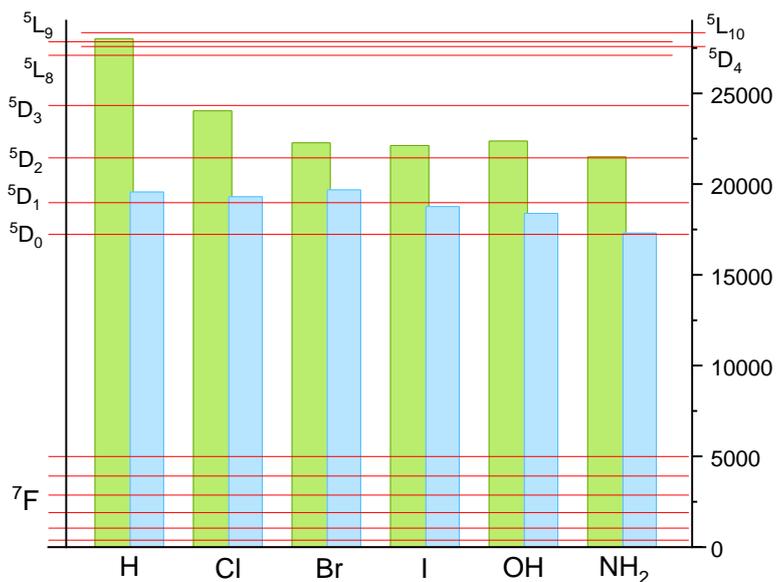


Рисунок 27. Схема, иллюстрирующая сопоставление энергий первого синглетного S_1 (зелёные столбцы) и первого триплетного T_1 (синие столбцы) состояний замещённых терефталатных лигандов с энергиями атомных уровней иона европия(III).

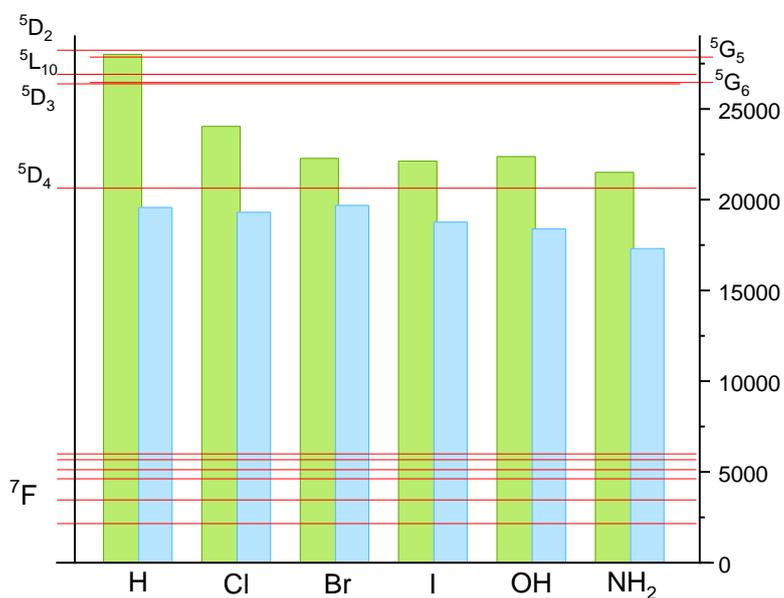


Рисунок 28. Схема, иллюстрирующая сопоставление энергий первого синглетного S_1 (зелёные столбцы) и первого триплетного T_1 (синие столбцы) состояний замещённых терефталатных лигандов с энергиями атомных уровней иона тербия(III).

Как видно из представленных данных, эффективность переноса энергии с терефталат-иона на ион европия, которая определяется квантовым выходом образования возбужденного состояния 5D_0 $\Phi({}^5D_0)$, хорошо коррелирует с положением уровня T_1 относительно ближайшего по энергии уровня европия 5D_1 . Так, уровень T_1 незамещенного терефталат-иона, хлор и бром-замещенных терефталат-ионов лежит слегка выше уровня европия 5D_1 , что приводит к эффективному переносу энергии с терефталат-иона на 5D_1 атомный уровень иона Eu^{3+} обуславливает высокие квантовые выходы люминесценции данных МОКС. Уровень T_1 иод- и гидроксо-замещенных и терефталат-ионов лежит немного ниже уровня европия 5D_1 , но значительно выше уровня 5D_0 , что приводит к низкой эффективности переноса энергии с терефталат-иона на 5D_0 атомный уровень иона Eu^{3+} обуславливает низкие квантовые выходы люминесценции данных МОКС. Уровень T_1 amino-замещенных терефталат-ионов расположен даже ниже уровня 5D_0 , поэтому в случае amino-терефталата европия перенос энергии с терефталат-иона ион Eu^{3+} практически не происходит и amino-терефталат европия характеризуется крайне слабой люминесценцией. У терефталатов тербия, за исключением незамещенного терефталата, энергии низших триплетных T_1 возбужденных состояний лежат ниже уровня 5D_4 , из которого происходит люминесценция. Поэтому, предполагается, что в терефталатах тербия механизм сенсбилизации иона Tb^{3+} отличается от механизма переноса энергии в терефталатах европия и включает, например, перенос энергии с синглетного возбужденного состояния, находящегося выше по энергии уровня 5D_4 (20634 см^{-1}) иона тербия или с более высоких по энергии триплетных состояний T_2 и T_3 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Основные результаты, достигнутые в ходе данной работы, представлены ниже:

Проведён и оптимизирован синтез замещённых 1,4-бензолдикарбоновых (терефталевых) кислот и люминесцентных крупнокристаллических МОКС терефталатов редкоземельных элементов на их основе. Полученные соединения охарактеризованы современными физико-химическими методами анализа.

Анализ фотофизических свойств МОКС терефталатов исследованных РЗЭ с различными заместителями показал, что для терефталатов европия и терефталатов тербия квантовый выход люминесценции обуславливается двумя факторами:

- 1) наличие или отсутствия тушения люминесценции самим лигандом за счёт наличия высокочастотных колебательных групп у функциональных групп лиганда;
- 2) эффективность переноса энергии с терефталат-иона на ионы европия или тербия.

Для МОКС европия эффективность переноса энергии с терефталат-иона на ион Eu^{3+} коррелирует с относительным положением низшего по энергии триплетного возбужденного состояния терефталат-иона T_1 относительно возбужденных уровней европия 5D_0 и 5D_1 , что, вероятно, свидетельствует, что основной перенос энергии на ион европия происходит из триплетного состояния терефталат-иона. В терефталатах тербия механизм сенсбилизации иона Tb^{3+} отличается от механизма переноса энергии в терефталатах европия и включает, например, перенос энергии из синглетного возбужденного состояния, находящегося выше по энергии уровня 5D_4 иона тербия или с более высоких по энергии триплетных состояний T_2 и T_3 .

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор работы выражает благодарность ресурсным центрам Научного парка СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования» и «Оптические и лазерные методы исследования». Работа выполнена при поддержке гранта Российского Научного Фонда.

Автор выражает признательность своему научному руководителю Мерещенко Андрею Сергеевичу за разностороннюю поддержку и помощь в работе и обсуждении полученных результатов. Также автор приносит благодарность членам коллектива научной группы: Скрипкину Михаилу Юрьевичу, Богачеву Никите Александровичу, Тойкка Юлии Николаевне за понимание и содержательную критику выполненной работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xia, T.; Zhang, J. Our Journey of Developing Dual-emitting Metal-organic Framework-based Fluorescent Sensors. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2022, 648, e202100355. [CrossRef]
2. Han, X.; Liu, J.; Yu, K.; Lu, Y.; Xiang, W.; Zhao, D.; He, Y. Water-Stable Eu 6 - Cluster-Based Fcu-MOF with Exposed Vinyl Groups for Ratiometric and Fluorescent Visual Sensing of Hydrogen Sulfide. *Inorg. Chem.* 2022, 61, 5067–5075. [CrossRef]
3. Zhao, D.; Yu, K.; Han, X.; He, Y.; Chen, B. Recent Progress on Porous MOFs for Process-Efficient Hydrocarbon Separation, Luminescent Sensing, and Information Encryption. *Chem. Commun.* 2022, 58, 747–770. [CrossRef] [PubMed]
4. Bryleva, Y.A.; Artem'ev, A.V.; Glinskaya, L.A.; Rakhmanova, M.I.; Samsonenko, D.G.; Komarov, V.Y.; Rogovoy, M.I.; Davydova, M.P. Bright Photo- and Triboluminescence of Centrosymmetric Eu(III) and Tb(III) Complexes with Phosphine Oxides Containing Azaheterocycles. *New J. Chem.* 2021, 45, 13869–13876. [CrossRef]
5. Zhang, Y.; Li, G.; Geng, D.; Shang, M.; Peng, C.; Lin, J. Color-tunable emission and energy transfer in Ca₃Gd₇(PO₄)(SiO₄)₅O₂: Ce³⁺/Tb³⁺/Mn²⁺ phosphors. *Inorg. Chem.* 2012, 51, 11655–11664. [CrossRef] [PubMed]
6. Zhang, Y.; Geng, D.; Kang, X.; Shang, M.; Wu, Y.; Li, X.; Lian, H.; Cheng, Z.; Lin, J. Rapid, large-scale, morphology-controllable synthesis of YOF:Ln³⁺ (Ln = Tb, Eu, Tm, Dy, Ho, Sm) nano-/microstructures with multicolor-tunable emission properties. *Inorg. Chem.* 2013, 52, 12986–12994. [CrossRef] [PubMed]
7. Zhang, Y.; Li, X.; Li, K.; Lian, H.; Shang, M.; Lin, J. Crystal-site engineering control for the reduction of Eu³⁺ to Eu²⁺ in CaYAlO₄: Structure refinement and tunable emission properties. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2015, 7, 2715–2725. [CrossRef] [PubMed]
8. Mao, J. Structures and luminescent properties of lanthanide phosphonates. *Coord. Chem. Rev.* 2007, 251, 1493–1520. [CrossRef]

9. Song, J.L.; Mao, J.G. New types of blue, red or near IR luminescent phosphonate-decorated lanthanide oxalates. *Chem. Eur. J.* 2005, 11, 1417–1424. [CrossRef] [PubMed]
10. Parmentier, A.B.; Smet, P.F.; Poelman, D. Broadband Luminescence in Rare Earth Doped Sr₂SiS₄: Relating Energy Levels of Ce³⁺ and Eu²⁺. *Materials* 2013, 6, 3663–3675. [CrossRef] [PubMed]
11. Zhao, Shu-Na; Wang, Guangbo; Poelman, Dirk; Voort, Pascal (2018). Luminescent Lanthanide MOKCs: A Unique Platform for Chemical Sensing. *Materials*, 11(4), 572–. doi:10.3390/ma11040572 [CrossRef] [PubMed]
12. Wang, C.; Zhang, T.; Lin, W. Rational synthesis of noncentrosymmetric metal-organic frameworks for second-order nonlinear optics. *Chem. Rev.* 2012, 112, 1084–1104. [CrossRef] [PubMed]
13. Sato, Susumu; Wada, Masanobu (1970). Relations between Intramolecular Energy Transfer Efficiencies and Triplet State Energies in Rare Earth β-diketone Chelates. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 43(7), 1955–1962. doi:10.1246/bcsj.43.1955
14. Martti Latva; Harri Takalo; Veli-Matti Mikkala; Cristina Matachescu; Juan C. Rodríguez-Ubis; Jouko Kankare (1997). Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield. 75(2), 149–169. doi:10.1016/s0022-2313(97)00113-0
15. Binnemans, K. Lanthanide-based luminescent hybrid materials. *Chem. Rev.* 2009, 109, 4283–4374. [CrossRef] [PubMed]
16. Choppin, G.R.; Peterman, D.R. Applications of lanthanide luminescence spectroscopy to solution studies of coordination chemistry. *Coord. Chem. Rev.* 1998, 174, 283–299. [CrossRef]
17. Moore, E.G.; Samuel, A.P.S.; Raymond, K.N. From Antenna to Assay: Lessons Learned in Lanthanide Luminescence. *Acc. Chem. Res.* 2009, 42, 542–552. [CrossRef] [PubMed]
18. Bünzli, J.-C.G. Lanthanide Luminescence for Biomedical Analyses and Imaging. *Chem. Rev.* 2010, 110, 2729–2755. [CrossRef] [PubMed]
19. Eliseeva, S.V.; Bünzli, J.C. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences. *Chem. Soc. Rev.* 2010, 39, 189–227. [CrossRef] [PubMed]

20. Driesen, Kris; Vaes, Caroline; Cardinaels, Thomas; Goossens, Karel; Görller-Walrand, Christiane; Binnemans, Koen (2009). Polarized Luminescence of Non-mesogenic Europium(III) Complexes Doped into a Nematic Liquid Crystal. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(31), 10575–10579. doi:10.1021/jp901145z
21. Kozlov, M.I.; Aslandukov, A.N.; Vashchenko, A.A.; Medvedko, A.V.; Aleksandrov, A.E.; Grzibovskis, R.; Goloveshkin, A.S.; Lepnev, L.S.; Tameev, A.R.; Vembris, A.; et al. On the Development of a New Approach to the Design of Lanthanide-Based Materials for Solution-Processed OLEDs. *Dalton Trans.* 2019, 48, 17298–17309. [CrossRef]
22. Shurygin, A.V.; Vovna, V.I.; Korochentsev, V.V.; Mirochnik, A.G.; Kalinovskaya, I.V.; Sergienko, V.I. Optical Properties and Electronic Structure of Eu(III) Complexes with HMPA and TPPO. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2021, 250, 119397. [CrossRef]
23. Khudoleeva, V.; Tcelykh, L.; Kovalenko, A.; Kalyakina, A.; Goloveshkin, A.; Lepnev, L.; Utochnikova, V. Terbium-Europium Fluorides Surface Modified with Benzoate and Terephthalate Anions for Temperature Sensing: Does Sensitivity Depend on the Ligand? *J. Lumin.* 2018, 201, 500–508. [CrossRef]
24. Zhou, X.; Wang, H.; Jiang, S.; Xiang, G.; Tang, X.; Luo, X.; Li, L.; Zhou, X. Multifunctional Luminescent Material Eu(III) and Tb(III) Complexes with Pyridine-3,5-Dicarboxylic Acid Linker: Crystal Structures, Tunable Emission, Energy Transfer, and Temperature Sensing. *Inorg. Chem.* 2019, 58, 3780–3788. [CrossRef]
25. Liu, D.; Lu, K.; Poon, C.; Lin, W. Metal-Organic Frameworks as Sensory Materials and Imaging Agents. *Inorg. Chem.* 2014, 53, 1916–1924. [CrossRef]
26. Panikar, S.S.; Ramírez-García, G.; Vallejo-Cardona, A.A.; Banu, N.; Patrón-Soberano, O.A.; Cialla-May, D.; Camacho-Villegas, T.A.; de La Rosa, E. Novel Anti-HER2 Peptide-Conjugated Theranostic Nanoliposomes Combining NaYF₄:Yb,Er Nanoparticles for NIR-Activated Bioimaging and Chemo-Photodynamic Therapy against Breast Cancer. *Nanoscale* 2019, 11, 20598–20613. [CrossRef]
27. Liu, H.; Lu, W.; Wang, H.; Rao, L.; Yi, Z.; Zeng, S.; Hao, J. Simultaneous Synthesis and Amine-Functionalization of Single-Phase BaYF₅:Yb/Er Nanoprobe for Dual-

- Modal In Vivo Upconversion Fluorescence and Long-Lasting X-ray Computed Tomography Imaging. *Nanoscale* 2013, 5, 6023–6029. [CrossRef] [PubMed]
28. Shen, T.; Zhang, Y.; Kirillov, A.M.; Hu, B.; Shan, C.; Liu, W.; Tang, Y. Versatile Rare-Earth Oxide Nanocomposites: Enhanced Chemo/Photothermal/Photodynamic Anticancer Therapy and Multimodal Imaging. *J. Mater. Chem. B* 2016, 4, 7832–7844. [CrossRef] [PubMed]
29. Liu, W.; Yin, R.; Xu, X.; Zhang, L.; Shi, W.; Cao, X. Structural Engineering of Low-Dimensional Metal–Organic Frameworks: Synthesis, Properties, and Applications. *Adv. Sci.* 2019, 6, 1802373. [CrossRef] [PubMed]
30. Ryu, U.J.; Jee, S.; Rao, P.C.; Shin, J.; Ko, C.; Yoon, M.; Park, K.S.; Choi, K.M. Recent Advances in Process Engineering and Upcoming Applications of Metal–Organic Frameworks. *Coord. Chem. Rev.* 2021, 426, 213544. [CrossRef] [PubMed]
31. Cook, T.R.; Zheng, Y.R.; Stang, P.J. Metal-Organic Frameworks and Self-Assembled Supramolecular Coordination Complexes: Comparing and Contrasting the Design, Synthesis, and Functionality of Metal-Organic Materials. *Chem. Rev.* 2013, 113, 734–777. [CrossRef] [PubMed]
32. Puglisi, R.; Pellegrino, A.L.; Fiorenza, R.; Scirè, S.; Malandrino, G. A Facile One-Pot Approach to the Synthesis of Gd-Eu Based Metal-Organic Frameworks and Applications to Sensing of Fe³⁺ and Cr₂O₇²⁻ Ions. *Sensors* 2021, 21, 1679. [CrossRef]
33. Lustig, W.P.; Mukherjee, S.; Rudd, N.D.; Desai, A.V.; Li, J.; Ghosh, S.K. Metal-Organic Frameworks: Functional Luminescent and Photonic Materials for Sensing Applications. *Chem. Soc. Rev.* 2017, 46, 3242–3285. [CrossRef]
34. Liu, D.; Dong, G.; Wang, X.; Nie, F.; Li, X. A Luminescent Eu Coordination Polymer with Near-Visible Excitation for Sensing and Its Homologues Constructed from 1,4-Benzenedicarboxylate and 1: H-Imidazo[4,5-f] [1,10]-Phenanthroline. *CrystEngComm* 2020, 22, 7877–7887. [CrossRef]
35. Ding, S.B.; Wang, W.; Qiu, L.G.; Yuan, Y.P.; Peng, F.M.; Jiang, X.; Xie, A.J.; Shen, Y.H.; Zhu, J.F. Surfactant-Assisted Synthesis of Lanthanide Metal-Organic Framework Nanorods and Their Fluorescence Sensing of Nitroaromatic Explosives. *Mater. Lett.* 2011, 65, 1385–1387. [CrossRef]

36. Zhao, J.J.; Liu, P.Y.; Dong, Z.P.; Liu, Z.L.; Wang, Y.Q. Eu(III)-Organic Framework as a Multi-Responsive Photoluminescence Sensor for Efficient Detection of 1-Naphthol, Fe³⁺ and MnO₄⁻ in Water. *Inorg. Chim. Acta* 2020, 511, 119843. [CrossRef]
37. Han, X.; Gu, C.; Ding, Y.; Yu, J.; Li, K.; Zhao, D.; Chen, B. Stable Eu³⁺/Cu²⁺-Functionalized Supramolecular Zinc(II) Complexes as Fluorescent Probes for Turn-On and Ratiometric Detection of Hydrogen Sulfide. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2021, 13, 20371–20379. [CrossRef] [PubMed]
38. Dong, C.L.; Li, M.F.; Yang, T.; Feng, L.; Ai, Y.W.; Ning, Z.L.; Liu, M.J.; Lai, X.; Gao, D.J. Controllable Synthesis of Tb-Based Metal–Organic Frameworks as an Efficient Fluorescent Sensor for Cu²⁺ Detection. *Rare Met.* 2021, 40, 505–512. [CrossRef]
39. Nguyen, L.H.; Oveissi, F.; Chandrawati, R.; Dehghani, F.; Naficy, S. Naked-Eye Detection of Ethylene Using Thiol-Functionalized Polydiacetylene-Based Flexible Sensors. *ACS Sens.* 2020, 5, 1921–1928. [CrossRef]
40. Feng, L.; Dong, C.; Li, M.; Li, L.; Jiang, X.; Gao, R.; Wang, R.; Zhang, L.; Ning, Z.; Gao, D.; et al. Terbium-Based Metal-Organic Frameworks: Highly Selective and Fast Respond Sensor for Styrene Detection and Construction of Molecular Logic Gate. *J. Hazard. Mater.* 2020, 388, 121816. [CrossRef]
41. Bunzli, J.C.; Piguet, C. Taking advantage of luminescent lanthanide ions. *Chem. Soc. Rev.* 2005, 34, 1048–1077. [CrossRef] [PubMed]
42. Xu, L.-J.; Xu, G.-T.; Chen, Z.-N. Recent advances in lanthanide luminescence with metal-organic chromophores as sensitizers. *Coord. Chem. Rev.* 2014, 273–274, 47–62. [CrossRef]
43. Weng, H.; Yan, B. N-GQDs and Eu³⁺ co-encapsulated anionic MOKCs: Two-dimensional luminescent platform for decoding benzene homologues. *Dalton Trans.* 2016, 45, 8795–8801. [CrossRef] [PubMed]
44. Cao, W.; Tang, Y.; Cui, Y.; Qian, G. Energy Transfer in Metal–Organic Frameworks and Its Applications. *Small Struct.* 2020, 1, 2000019. [CrossRef]
45. Yin, H.Q.; Wang, X.Y.; Yin, X.B. Rotation Restricted Emission and Antenna Effect in Single Metal-Organic Frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* 2019, 141, 15166–15173. [CrossRef]

46. Parker, D. Luminescent lanthanide sensors for pH, pO₂ and selected anions. *Coord. Chem. Rev.* 2000, 205,109–130. [CrossRef]
47. Binnemans, Koen (2015). Interpretation of europium(III) spectra. *Coordination Chemistry Reviews*, 295, 1–45. doi:10.1016/j.ccr.2015.02.015
48. I Couwenberg; K Binnemans; H De Leebeeck; C Görrler-Walrand (1998). Spectroscopic properties of the trivalent terbium ion in the huntite matrix TbAl₃(BO₃)₄. , 274(1-2), 0–163. doi:10.1016/s0925-8388(98)00549-0
49. Förster, T., Excitation transfer and internal conversion. *Chemical Physics Letters* 1971, 12 (2), 422-424.
50. Dexter, D. L., A Theory of Sensitized Luminescence in Solids. *The Journal of Chemical Physics* 1953, 21(5), 836-850.
51. de Sá, G. F.; Malta, O. L.; de Mello Donegá, C.; Simas, A. M.; Longo, R. L.; Santa-Cruz, P. A.; da Silva, E. F., Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. *Coordination Chemistry Reviews* 2000, 196 (1), 165-195.
52. Mara, Michael William; Tatum, David S.; March, Anne-Marie; Doumy, Gilles; Moore, Evan G.; Raymond, Kenneth N. (2019). Energy Transfer From Antenna Ligand to Europium(III) Followed Using Ultrafast Optical and X-ray Spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society*, (), jacs.9b02792–. doi:10.1021/jacs.9b02792
53. Hebbink, G. A.; Klink, S. I.; Grave, L.; Oude Alink, P. G. B.; van Veggel, F. C. J. M., Singlet Energy Transfer as the Main Pathway in the Sensitization of Near-Infrared Nd³⁺ Luminescence by Dansyl and Lissamine Dyes. *ChemPhysChem* 2002, 3 (12), 1014-1018.
54. D'Aléo, A.; Picot, A.; Beeby, A.; Gareth Williams, J. A.; Le Guennic, B.; Andraud, C.; Maury, O., Efficient Sensitization of Europium, Ytterbium, and Neodymium Functionalized Tris-Dipicolinate Lanthanide Complexes through Tunable Charge-Transfer Excited States. *Inorganic Chemistry* 2008, 47 (22), 10258-10268.
55. H. V. Werts, M.; A. Duin, M.; W. Hofstraat, J.; W. Verhoeven, J., Bathochromicity of Michler's ketone upon coordination with lanthanide(III) β-diketonates enables efficient sensitisation of Eu³⁺ for luminescence under visible light excitation†. *Chemical Communications* 1999, (9), 799-800.

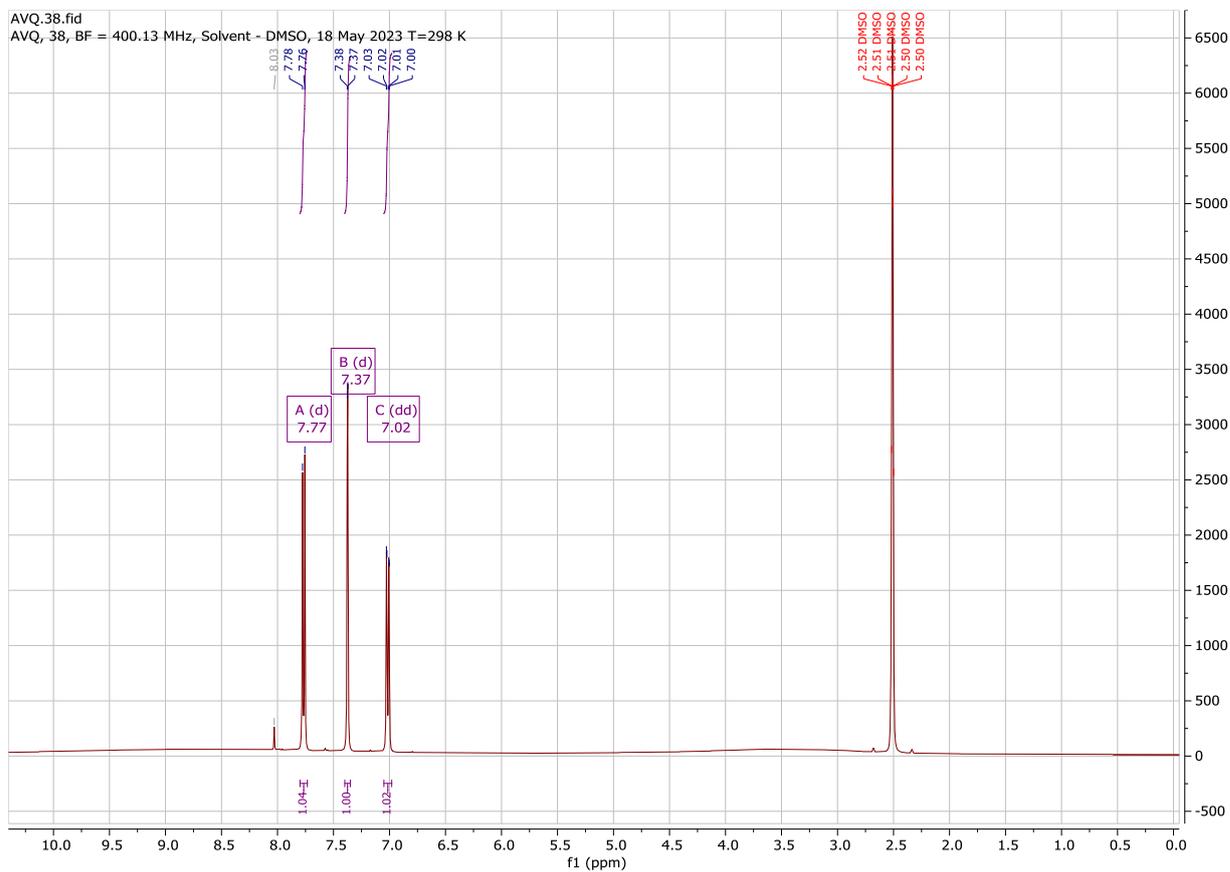
56. Vögtle, F.; Gorka, M.; Vicinelli, V.; Ceroni, P.; Maestri, M.; Balzani, V., A Dendritic Antenna for Near-Infrared Emission of Nd³⁺ Ions. *ChemPhysChem* 2001, 2 (12), 769-773.
57. Klink, S. I.; Alink, P. O.; Grave, L.; Peters, F. G. A.; Hofstraat, J. W.; Geurts, F.; van Veggel, F. C. J. M., Fluorescent dyes as efficient photosensitizers for near-infrared Nd³⁺ emission. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* 2001, (3), 363-372.
58. Archer, R. D.; Chen, H.; Thompson, L. C., Synthesis, Characterization, and Luminescence of Europium(III) Schiff Base Complexes^{1a}. *Inorganic Chemistry* 1998, 37 (8), 2089-2095.
59. Malta, O. L., Mechanisms of non-radiative energy transfer involving lanthanide ions revisited. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2008, 354 (42), 4770-4776.
60. Faustino, W. M.; Nunes, L. A.; Terra, I. A. A.; Felinto, M. C. F. C.; Brito, H. F.; Malta, O. L., Measurement and model calculation of the temperature dependence of ligand-to-metal energy transfer rates in lanthanide complexes. *Journal of Luminescence* 2013, 137, 269-273.
61. Moore, E. G.; Grilj, J.; Vauthey, E.; Ceroni, P., A comparison of sensitized Ln(III) emission using pyridine and pyrazine-2,6-dicarboxylates - part II. *Dalton Transactions* 2013, 42 (6), 2075-2083.
62. Alpha, B.; Ballardini, R.; Balzani, V.; Lehn, J.-M.; Perathoner, S.; Sabbatini, N., ANTENNA EFFECT IN LUMINESCENT LANTHANIDE CRYPTATES: A PHOTOPHYSICAL STUDY. *Photochemistry and Photobiology* 1990, 52 (2), 299-306.
63. Chong, B. S. K.; Moore, E. G., Quantitative Sensitization Efficiencies in NIR-Emissive Homoleptic Ln(III) Complexes Using 2-(5-Methylpyridin-2-yl)-8-hydroxyquinoline. *Inorganic Chemistry* 2018, 57 (22), 14062-14072.
64. Andres, J.; Chauvin, A.-S., Energy transfer in coumarin-sensitised lanthanide luminescence: investigation of the nature of the sensitiser and its distance to the lanthanide ion. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2013, 15 (38), 15981-15994.
65. Pacold, J. I.; Tatum, D. S.; Seidler, G. T.; Raymond, K. N.; Zhang, X.; Stickrath, A. B.; Mortensen, D. R., Direct Observation of 4f Intrashell Excitation in Luminescent

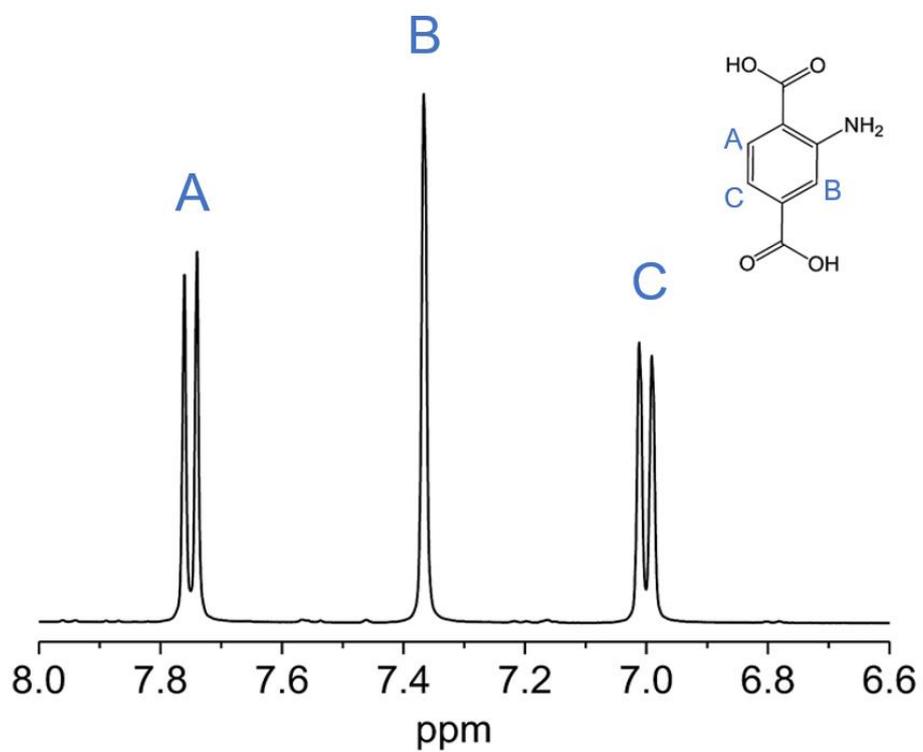
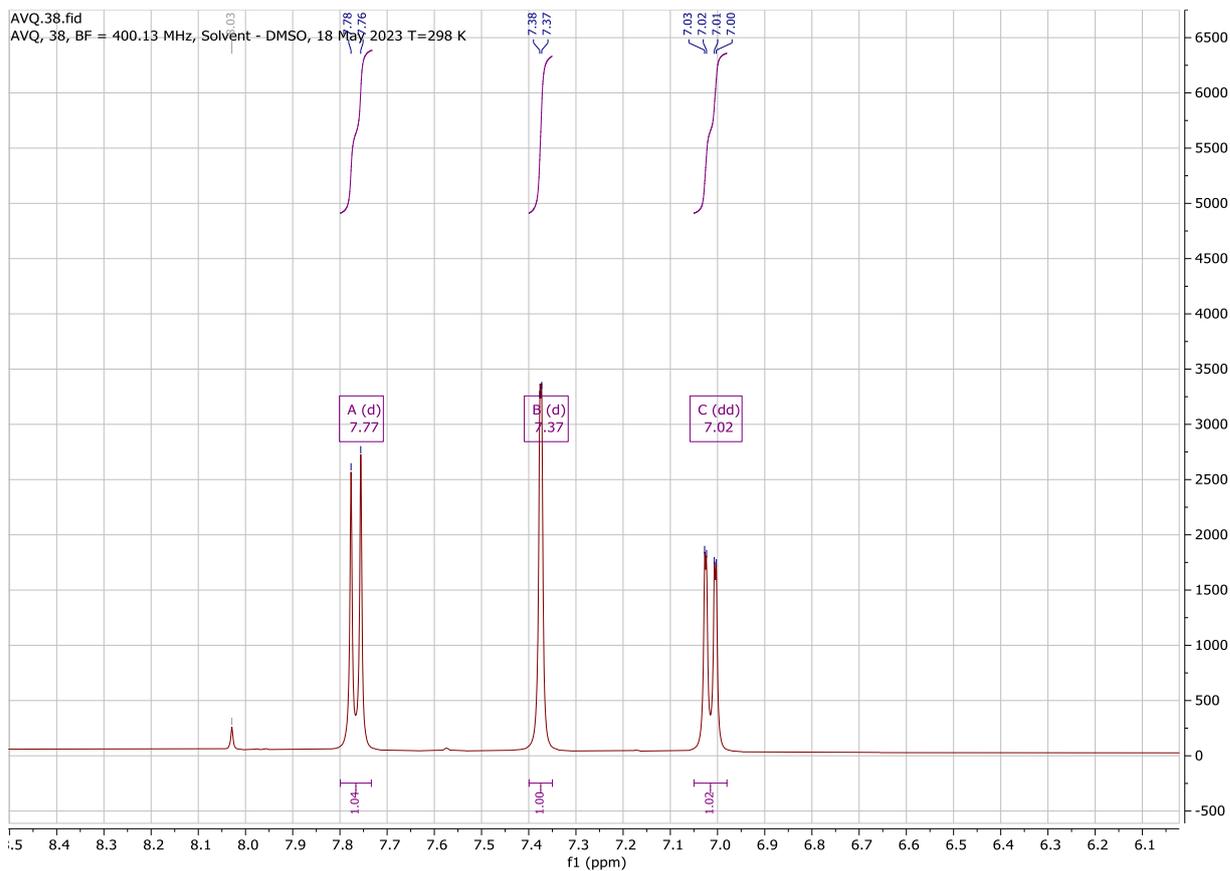
- Eu Complexes by Time-Resolved X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society* 2014, 136 (11), 4186-4191.
66. Do Nascimento, J.F.S.; Barros, B.S.; Kulesza, J.; de Oliveira, J.B.L.; Pereira Leite, A.K.; de Oliveira, R.S. Influence of Synthesis Time on the Microstructure and Photophysical Properties of Gd-MOFs Doped with Eu³⁺. *Mater. Chem. Phys.* 2017, 190, 166–174. [CrossRef]
67. Kolesnik, S.S.; Nosov, V.G.; Kolesnikov, I.E.; Khairullina, E.M.; Tumkin, I.I.; Vidyakina, A.A.; Sysoeva, A.A.; Ryazantsev, M.N.; Panov, M.S.; Khripun, V.D.; et al. Ultrasound-Assisted Synthesis of Luminescent Micro- and Nanocrystalline Eu-Based Mofs as Luminescent Probes for Heavy Metal Ions. *Nanomaterials* 2021, 11, 2448. [CrossRef] [PubMed]
68. Janicki, R.; Mondry, A.; Starynowicz, P. Carboxylates of Rare Earth Elements. *Coord. Chem. Rev.* 2017, 340, 98–133. [CrossRef]
69. Utochnikova, V.V.; Kuzmina, N.P. Photoluminescence of Lanthanide Aromatic Carboxylates. *Russ. J. Coord. Chem.* 2016, 42, 679–694. [CrossRef]
70. Haitao Xu, Jiahe Liang, Jing Zhuang, Huizhong Kou, Ruji Wang, Yadong Li. Microporous-structural rare-earth coordination polymers constructed by 2-bromoterephthalate. *Journal of Molecular Structure* 2004, 689, 177–181 [CrossRef]
71. Johannes Bitzera, Alba Titze-Alonsoa, Abdelkarim Roshdya, Wolfgang Kleist. The introduction of functional side groups and the application of the mixed-linker concept in divalent MIL-53(Ni) materials. *Dalton Transactions*, 2020, 49, 9148-9154 [CrossRef]
72. Kazuhiro Uemura, Yukari Yamasaki, Fumiaki Onishi, Hidetoshi Kita and Masahiro Ebihara. Two-Step Adsorption on Jungle-Gym-Type Porous Coordination Polymers: Dependence on Hydrogen-Bonding Capability of Adsorbates, Ligand-Substituent Effect, and Temperature. *Inorganic Chemistry* 2010, 49, 10133–10143 [CrossRef]
73. Jinzhong Gu, Shimao Wan, Xiaoyan Cheng, Marina V. Kirillova and Alexander M. Kirillov. Coordination Polymers from 2-Chloroterephthalate Linkers: Synthesis, Structural Diversity, and Catalytic CO₂ Fixation. *Crystal Growth and Design* 2021, 21, 2876–2888 [CrossRef]

74. Traugott Sandmeyer (1884). "Ueber die Ersetzung der Amidgruppe durch Chlor in den aromatischen Substanzen". *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*. 17 (3): 1633–1635. doi:10.1002/cber.18840170219.
75. Smith, Michael B.; March, Jerry (2007), *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure* (6th ed.), New York: Wiley-Interscience, pp. 984–985, ISBN 978-0-471-72091-1
76. Joseph Goldstein (2003). *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Springer. ISBN 978-0-306-47292-3. Retrieved 26 May 2012.
77. Jenkins, R. A.; De Vries, J. L. (1982). *Practical X-Ray Spectrometry*. Springer. ISBN 978-1-468-46282-1.
78. Coats, A. W.; Redfern, J. P. (1963). "Thermogravimetric Analysis: A Review". *Analyst*. 88 (1053): 906–924.
79. Derrick MR, Stulik D, Landry JM (1999). *Infrared Spectroscopy in Conservation Science. Scientific Tools for Conservation*. Getty Publications. ISBN 0-89236-469-6.
80. Hessel JF (1831). *Kristallometrie oder Kristallonomie und Kristallographie*. Leipzig.
81. Bragg WH (1912). "On the direct or indirect nature of the ionization by X-rays". *Phil. Mag.* 23 (136): 647. doi:10.1080/14786440408637253.
82. Charles P. Slichter (1963). *Principles of magnetic resonance: with examples from solid state physics*. Harper & Row. ISBN 9783540084761.
83. Paudler, William (1974). *Nuclear Magnetic Resonance*. Boston: Allyn and Bacon Chemistry Series. pp. 9–11.
84. Reineke, T.M.; Eddaoudi, M.; Fehr, M.; Kelley, D.; Yaghi, O.M. From Condensed Lanthanide Coordination Solids to Microporous Frameworks Having Accessible Metal Sites. *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 1651–1657, doi:10.1021/ja983577d
85. Kalaj, Mark; Momeni, Mohammad; Bentz, Kyle C; Barcus, Kyle S; Palomba, Joseph M.; Paesani, Francesco; Cohen, Seth M (2019). Halogenated UiO-66 Frameworks Display Superior Ability for Chemical Warfare Agent Simulant Degradation. *Chemical Communications*. doi:10.1039/C9CC00642G [Electronic Supplementary Material (ESI)]

ПРИЛОЖЕНИЕ

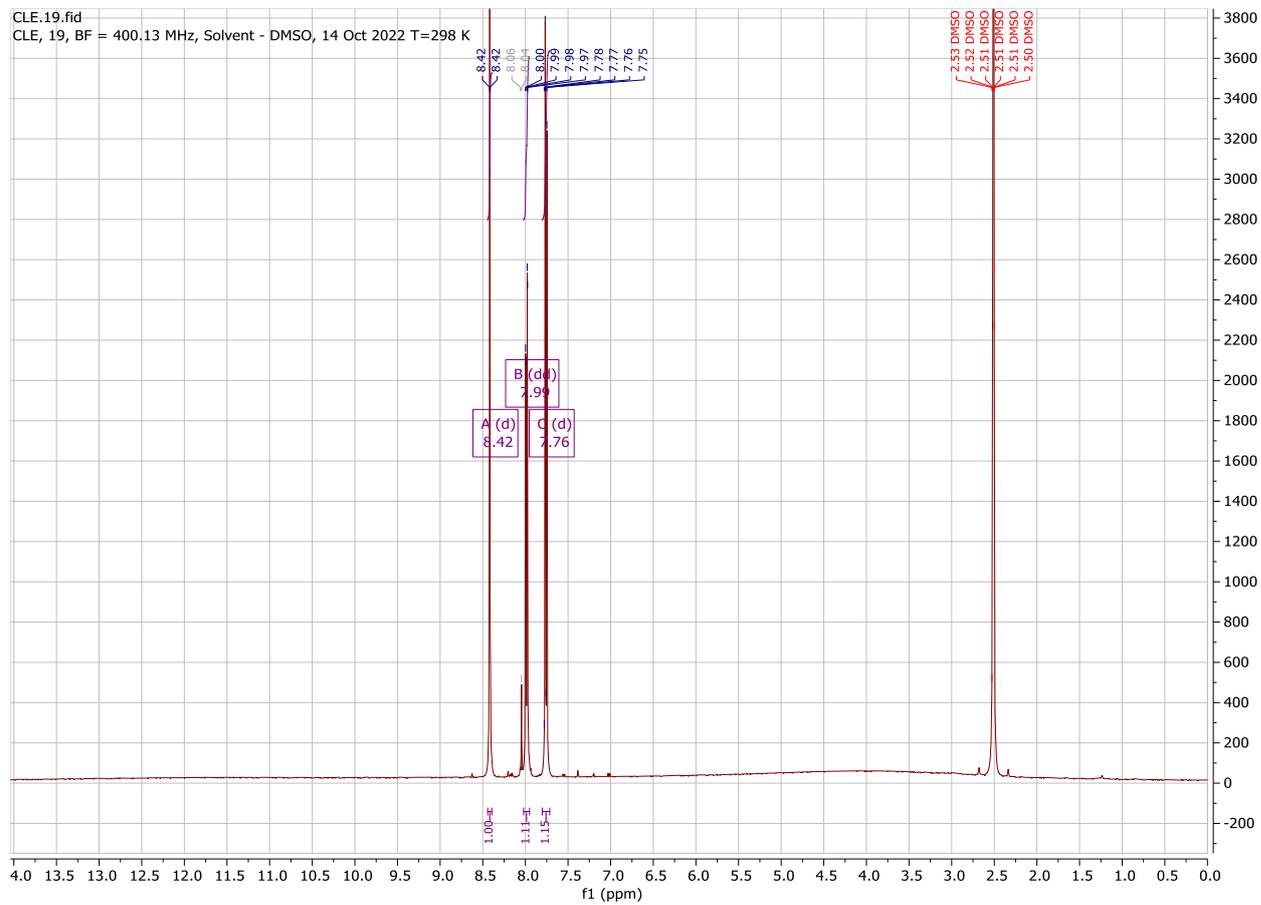
Приложение 1. ^1H ЯМР-спектр 2-амино-1,4-бензолдикарбоновой кислоты



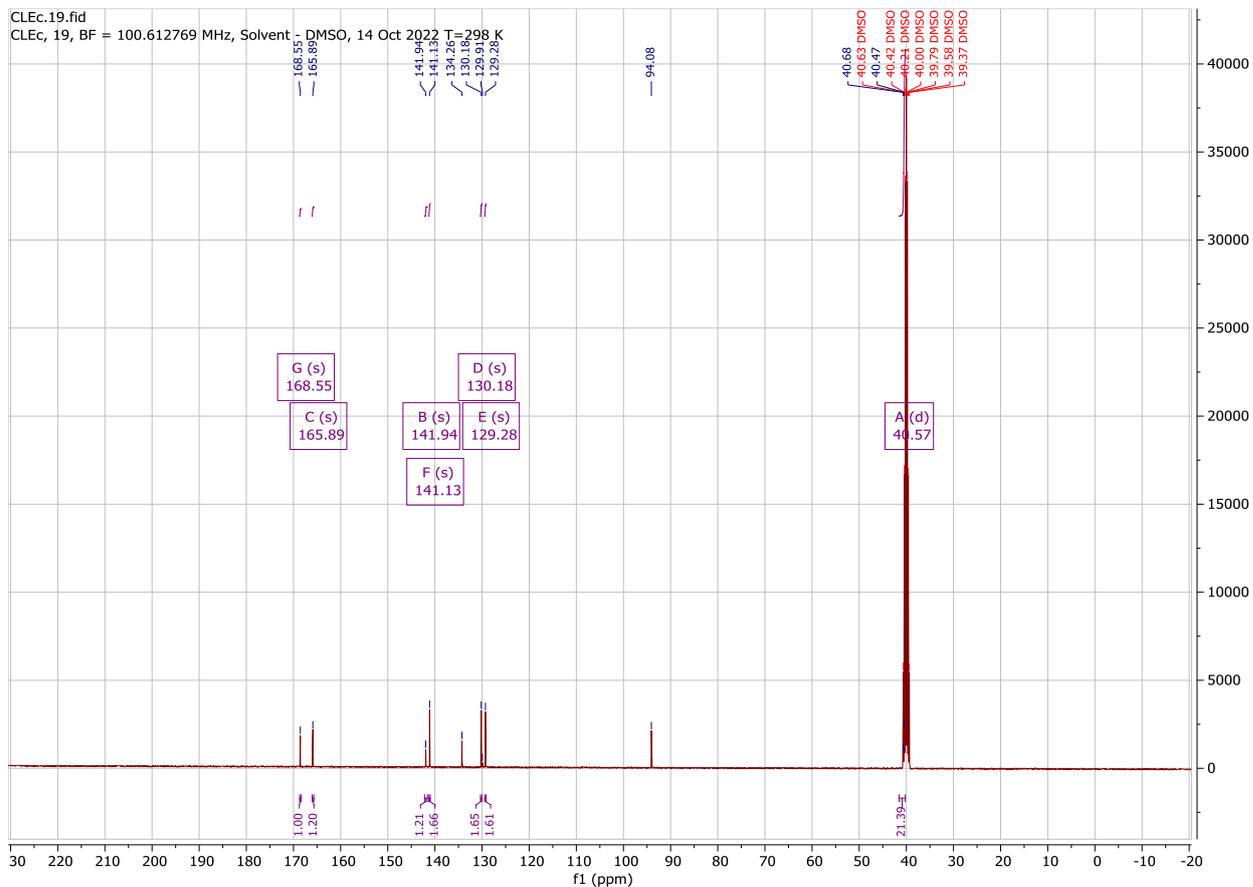


[16]

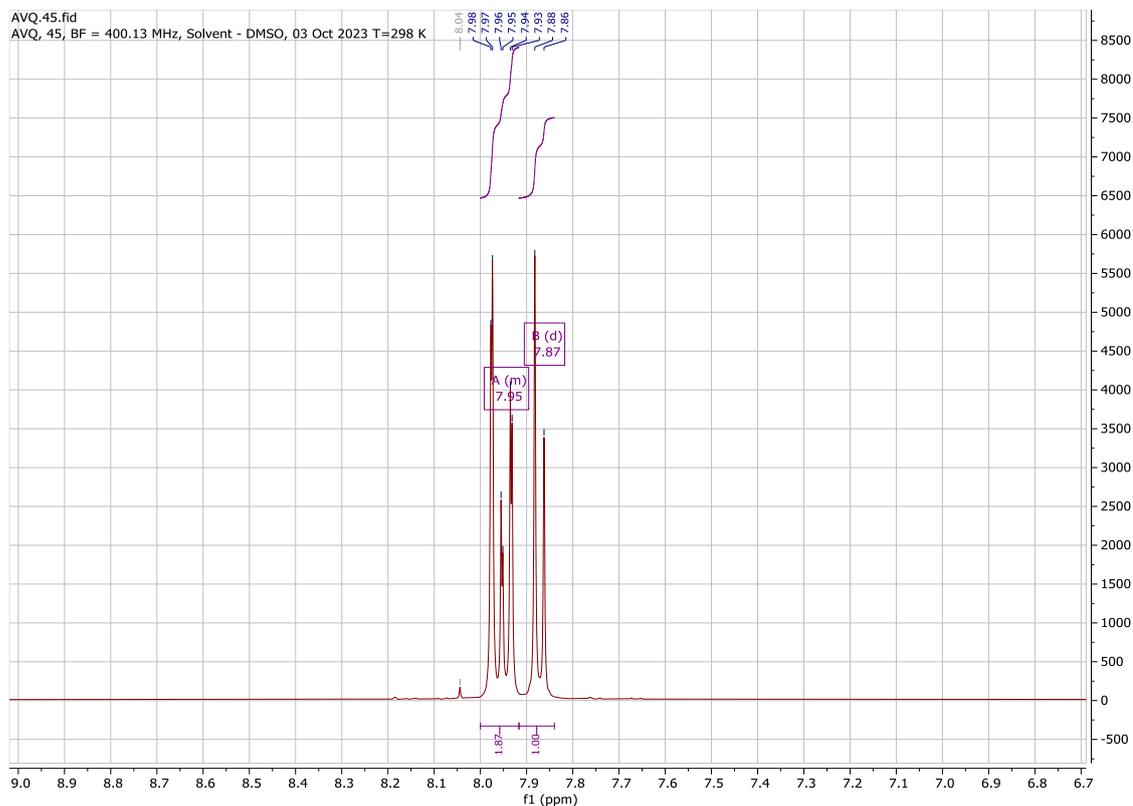
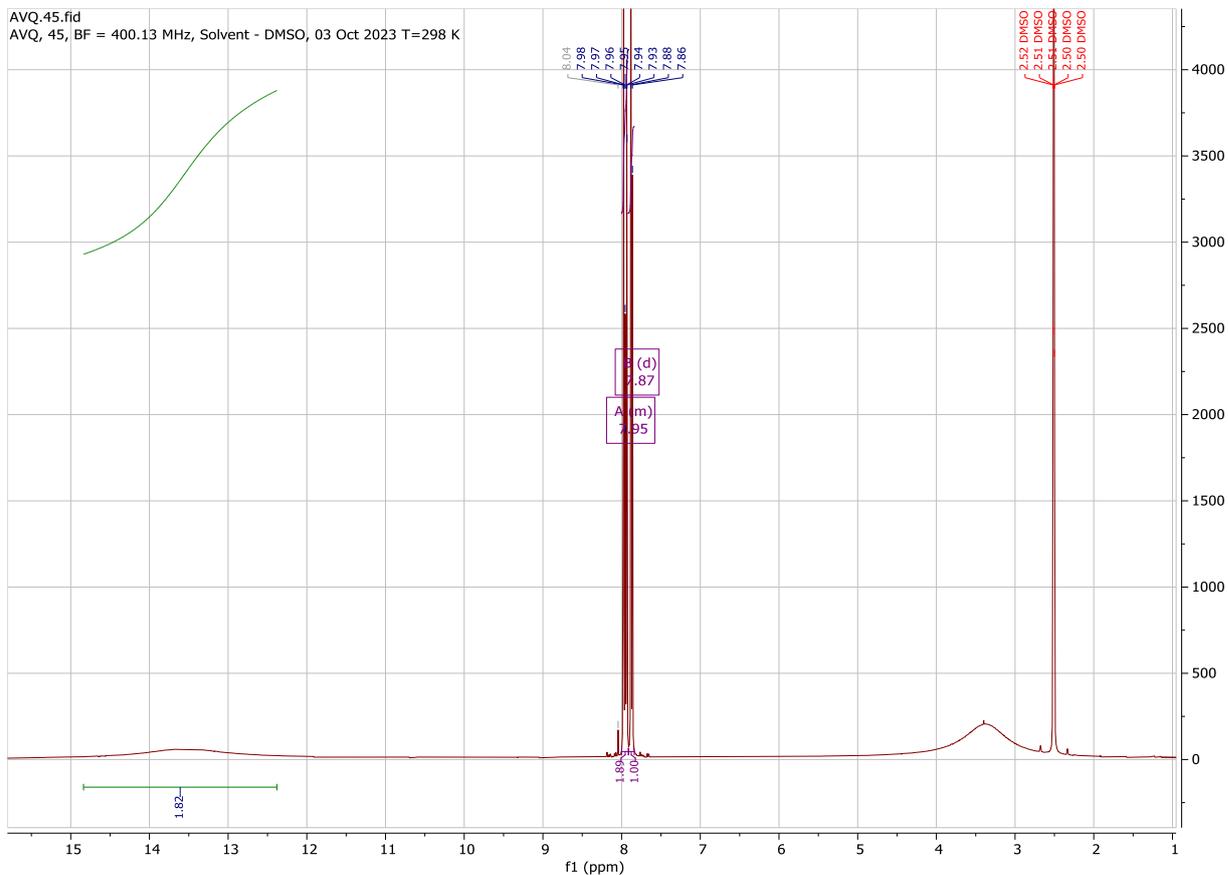
Приложение 2. ^1H ЯМР-спектр 2-иод-1,4-бензолдикарбоновой кислоты



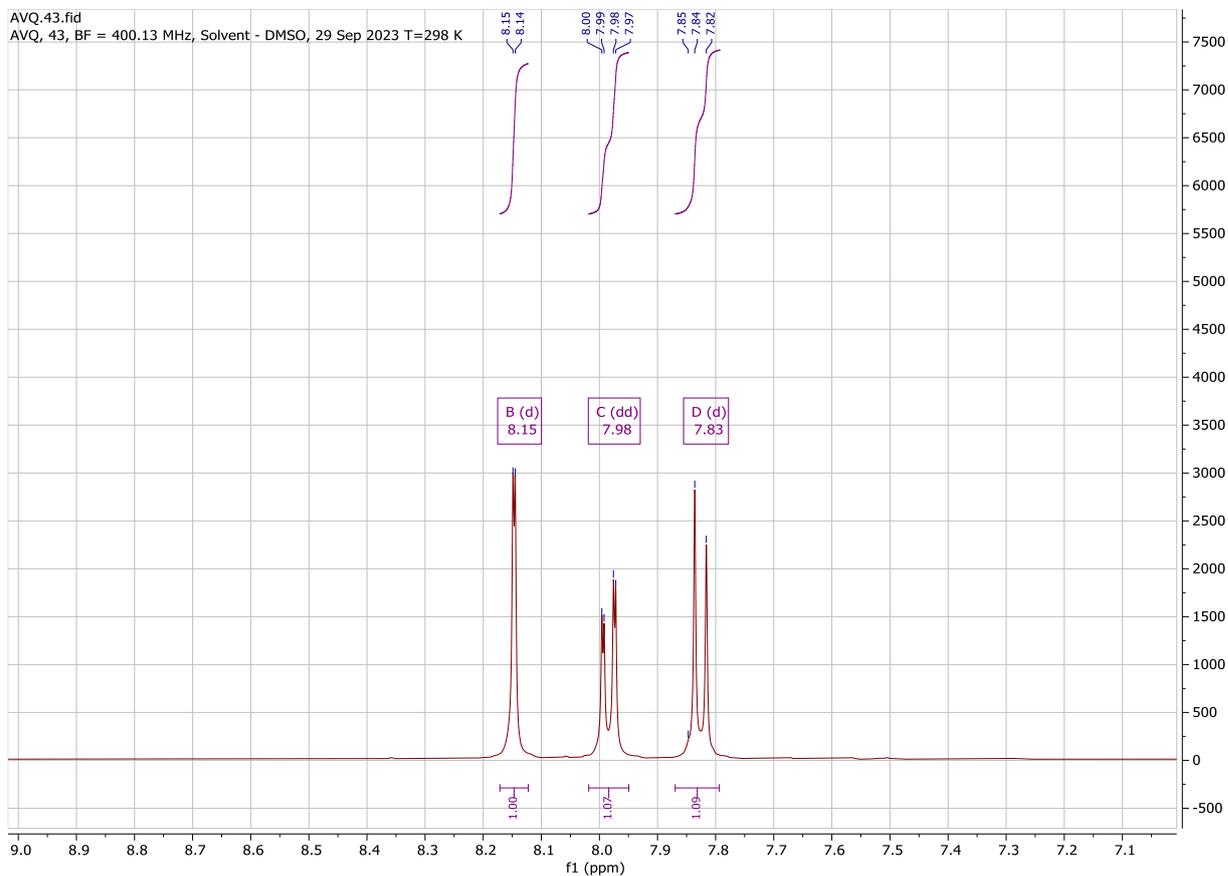
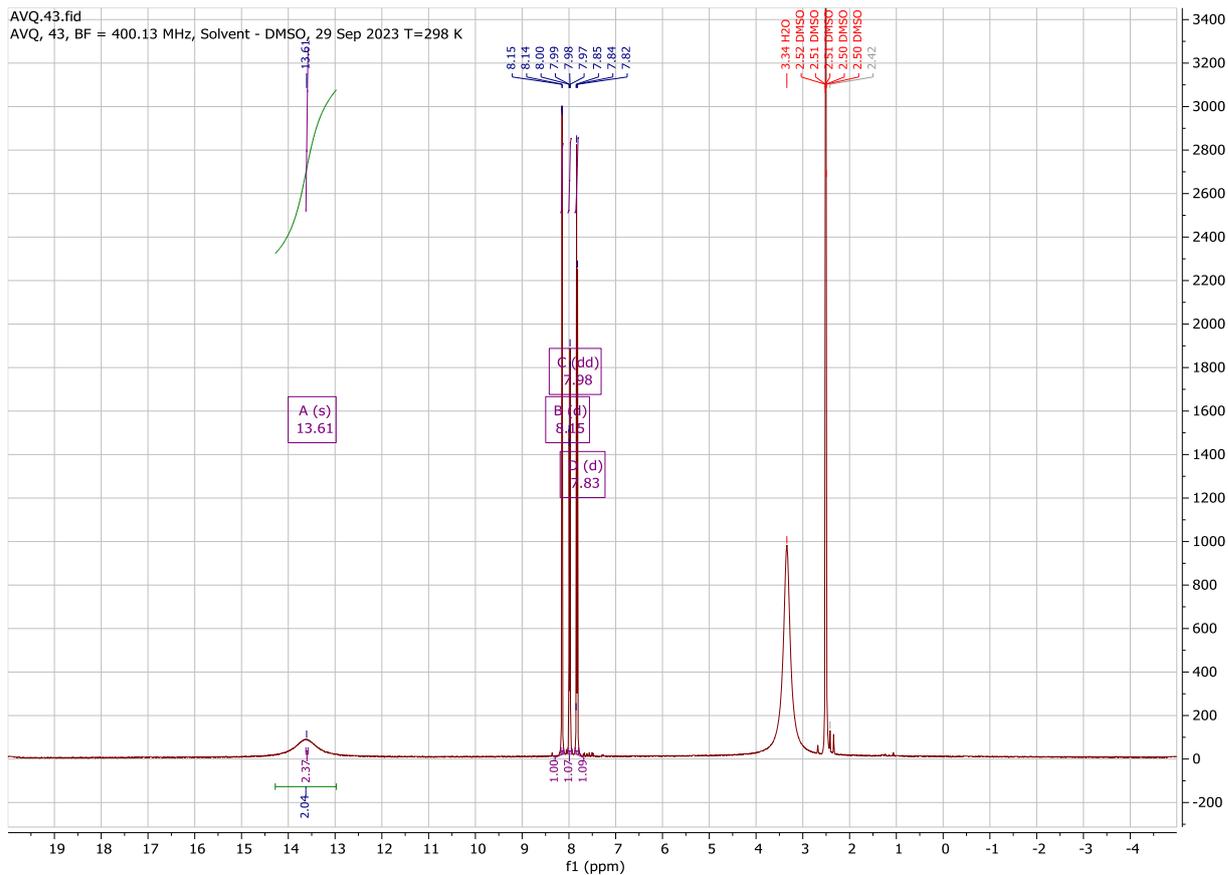
Приложение 3. ^{13}C ЯМР-спектр 2-иод-1,4-бензолдикарбоновой кислоты



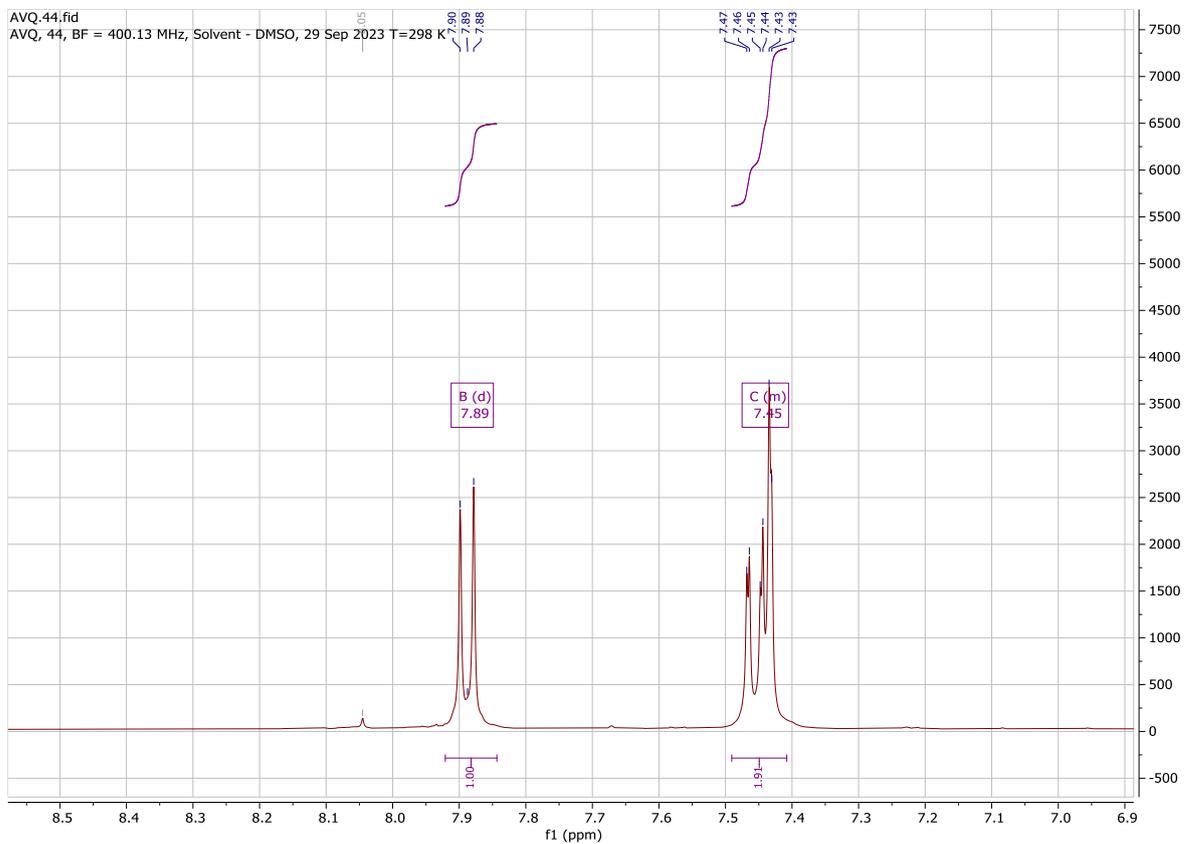
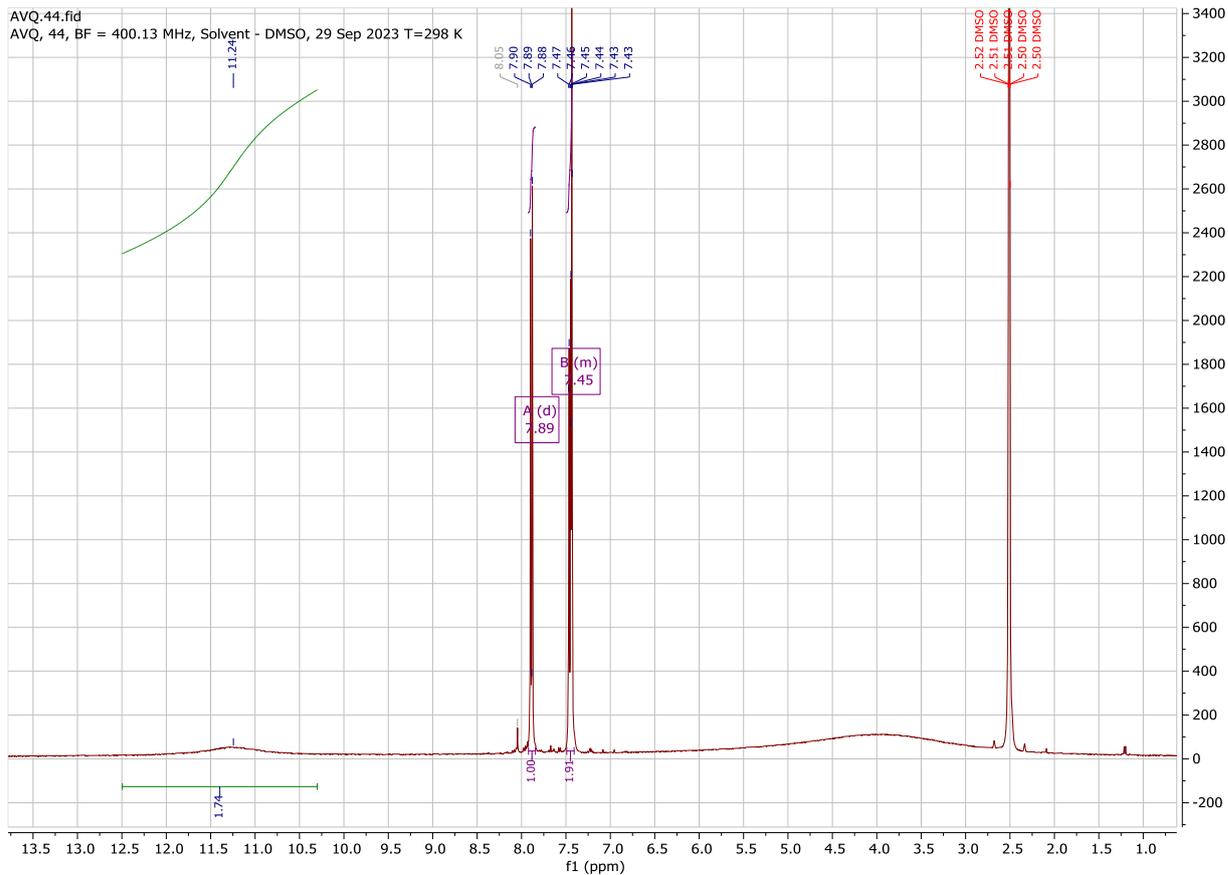
Приложение 4. ^1H ЯМР-спектр 2-хлор-1,4-бензолдикарбоновой кислоты



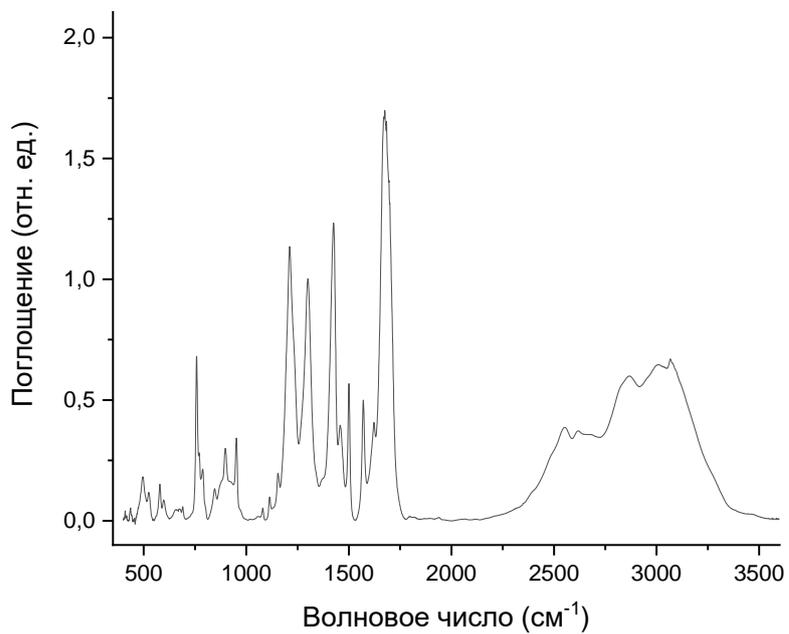
Приложение 5. ¹H ЯМР-спектр 2-бром-1,4-бензолдикарбоновой кислоты



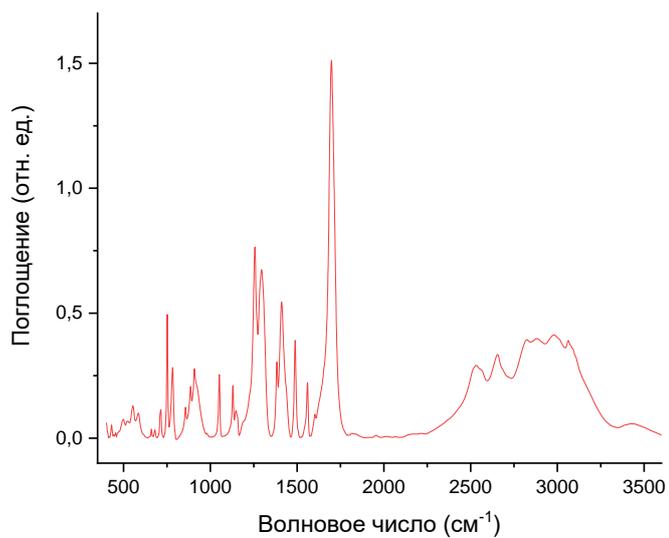
Приложение 6. ^1H ЯМР-спектр 2-гидрокси-1,4-бензолдикарбоновой кислоты



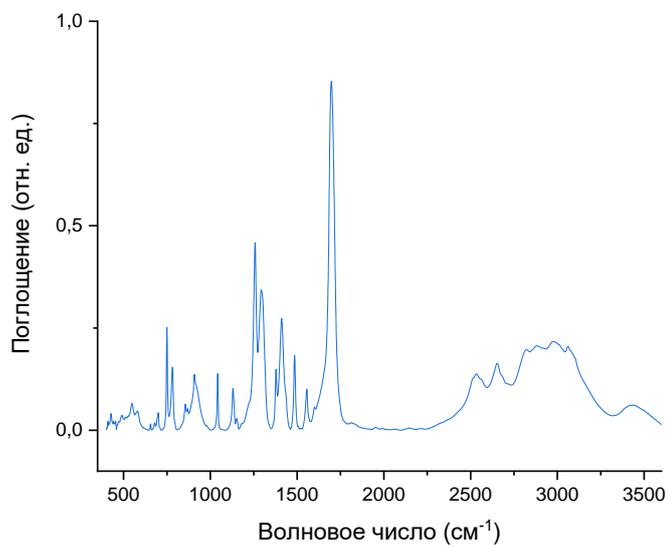
Приложение 7. ИК-спектр 2-гидрокси-1,4-бензолдикарбоновой кислоты



Приложение 8. ИК-спектр 2-хлор-1,4-бензолдикарбоновой кислоты



Приложение 9. ИК-спектр 2-бром-1,4-бензолдикарбоновой кислоты



Приложение 10. ИК-спектр 2-иод-1,4-бензолдикарбоновой кислоты

