

УДК 544.523.2, 544.525.2

## Металл-центрированная фотолюминесценция в координационных полимерах $\text{Eu}^{3+}$ и $\text{Tb}^{3+}$ с дианионами камфорной и тетрафтортерефталевой кислот

Е. А. Михалева<sup>1</sup>, С. С. Смола<sup>2</sup>, К. С. Гавриленко<sup>3</sup>,  
В. П. Доценко<sup>2</sup>, И. Л. Еременко<sup>4</sup>, В. В. Павлищук<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины  
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: shchuk@inphyschem-nas.kiev.ua

<sup>2</sup> Физико-химический институт им. А. В. Богатского НАН Украины  
Люстдорфская дорога, 86, Одесса 65080, Украина

<sup>3</sup> Научно-производственный химико-биологический центр Киевского национального университета имени Тараса Шевченко  
ул. Красноткацкая, 61, Киев 03022, Украина

<sup>4</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН  
Ленинский просп., 31, Москва 119991, Российская Федерация. E-mail: ileremenko@yandex.ru

*Показано, что при УФ-облучении координационные полимеры  $[\text{Ln}(\text{Camph})(\text{NO}_3)(\text{MeOH})_2]_n$  (**1Ln**, Ln — Eu, Tb; Camph<sup>2-</sup> — камфорат-дианион) и  $[\text{Ln}_2(\text{tFbdc})_3(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  (**2Ln**, Ln — Eu, Tb; tFbdc<sup>2-</sup> — тетрафтортерефталат-дианион) проявляют металл-центрированную люминесценцию с квантовыми выходами эмиссии до 40 %. Найдено, что дианион тетрафтортерефталевой кислоты представляет собой более эффективный лиганд-антенну по сравнению с камфорат-дианионом. Предположено, что для изученных комплексов определяющее влияние на люминесцентные характеристики оказывает не энергия триплетных уровней лигандов, а безызлучательная дезактивация их возбужденных состояний вследствие процессов колебательной релаксации.*

**Ключевые слова:** фотолюминесценция, сенсбилизация, лиганды-антенны, координационные полимеры лантаноидов, карбоксилатные комплексы.

Интерес к координационным соединениям ионов лантаноидов связан с широким спектром потенциальных областей применения этих веществ. Они рассматриваются в качестве перспективных компонентов эмитирующих слоев светодиодов, лазеров, защитных элементов документов, маркеров для биологических объектов и др. Такое разнообразие применений обусловлено наличием в спектрах люминесценции соединений  $\text{Ln}^{3+}$  узких линий эмиссии, которые обеспечивают высокую чистоту излучаемого света, а неизменность положения этих линий в спектре — точную воспроизводимость его цвета [1—3].

Целесообразность использования комплексов лантаноидов в светоизлучающих устройствах определяется их квантовым выходом люминесценции, который зависит от ряда факторов, в частности эффективности передачи энергии возбуждения на из-

лучательные уровни ионов  $\text{Ln}^{3+}$ , а также наличия путей безызлучательной дезактивации возбужденных состояний [2, 4]. Поскольку собственная абсорбция света ионами лантаноидов обусловлена запрещенными по четности, и следовательно, малоинтенсивными  $f-f$ -переходами [3, 5], для ее увеличения используют органические лиганды-антенны, способные гораздо более эффективно поглощать возбуждающее излучение и передавать энергию на уровни  $\text{Ln}^{3+}$  [2, 5, 6]. Эффективность указанных процессов, а также возможность безызлучательной дезактивации возбужденных состояний зависят от химического строения лиганда (наличие системы сопряженных кратных связей, O—H-, N—H- и C—H-связей, энергии триплетного уровня), влияние которого на характеристики люминесценции комплексов лантаноидов неоднозначно и может изменяться в ряду схожих построений веществ [7], что ограничивает возможность

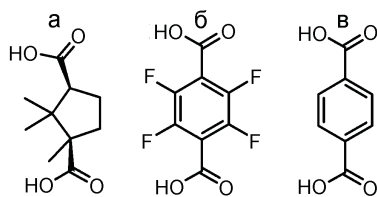


Рис. 1. Структурные формулы  $H_2Camph$  (а),  $H_2tFbdc$  (б) и  $H_2bdc$  (в).

получения соединений с заданными свойствами. Поэтому исследование факторов, от которых зависят характеристики эмиссии комплексов лантаноидов, является актуальной задачей.

Целью настоящей работы было изучение влияния химического строения лигандов-антенн — дианионов камфорной ( $Camph^{2-}$ ) и тетрафтортерефталевой ( $tFbdc^{2-}$ ) кислот (рис. 1, а, б) на люминесцентные свойства их комплексов с  $Eu^{3+}$  и  $Tb^{3+}$ , а также влияния дополнительных лигандов, входящих в координационную сферу ионов лантаноидов, на величины квантовых выходов эмиссии этих соединений. Выбор указанных дианионов обусловлен тем, что соединения  $Eu^{3+}$  и  $Tb^{3+}$  различного строения с дианионом терефталевой кислоты ( $bdc^{2-}$ ) (рис. 1, в), которая в определенной степени может рассматриваться как аналог  $H_2Camph$  и  $H_2tFbdc$ , проявляют металл-центрированную эмиссию [8—14], при этом квантовый выход люминесценции твердых образцов соединений  $[Eu_2(bdc)_3]_n$  и  $[Tb_2(bdc)_3(H_2O)_4]_n$  [12] составляет 12 и 43 % соответственно. Можно ожидать, что использование лигандов, в которых такие эффективные гасители люминесценции, как C—H-связи, [15—17] отдалены от хромофорных групп или вовсе отсутствуют, приведет к повышению квантовых выходов эмиссии. В качестве таких лигандов выбраны дианионы камфорной и тетрафтортерефталевой кислот соответственно, с которыми были получены координационные полимеры  $[Ln(Camph)(NO_3)(MeOH)_2]_n$  (**1Ln**, Ln — Eu, Tb; MeOH — метанол) и  $[Ln_2(tFbdc)_3(DMF)_2(H_2O)_2]_n$  (**2Ln**, Ln — Eu, Tb; DMF — N,N-диметилформамид), изоструктурные описанным ранее комплексам **1Eu** [18] и  $[Pr_2(tFbdc)_3(DMF)_2(H_2O)_2]_n$  (**2Pr**) [19], имеющим, как это следует из ранее опубликованных данных рентгеноструктурного анализа, полимерную природу [18, 19], т. е. представляющим собой координационные полимеры. Соединения  $Gd^{3+}$  аналогичного состава синтезированы нами для определения значений энергии триплетных уровней лигандов.

### Экспериментальная часть

Коммерчески доступные реагенты («Acros» и «Макрохим») использовали без дополнительной очистки. Элементный анализ проводили с помощью анализатора «Carlo Erba 1106». Порошковые дифрак-

тограммы зарегистрированы на приборе «Bruker X9» с медной трубкой ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ). Электронные спектры диффузного отражения получали на спектрометре «Specord M-40» и преобразовывали с помощью функции Кубелки — Мунка [20]. Спектры возбуждения и люминесценции записывали при комнатной температуре на люминесцентном спектрометре «Perkin Elmer LS55». Квантовые выходы определены по известной методике с использованием стандарта ( $Y_2O_3 : Eu$ ) для энергии возбуждающего света  $39370 \text{ см}^{-1}$  (возбуждение лиганда) [21]. Спектры фосфоресценции соединений  $Gd^{3+}$  при 77 К с задержкой 50 мкс, а также кривые затухания люминесценции комплексов  $Eu^{3+}$  и  $Tb^{3+}$  ( $E_{exc} \approx 33330 \text{ см}^{-1}$ ) зарегистрированы на люминесцентном спектрометре «Fluorolog FL 3-22» («Horiba Jobin-Yvon Inc.»).

Координационные полимеры  $[Ln_2(tFbdc)_3(DMF)_2(H_2O)_2]_n$  (**2Ln**, Ln — Eu, Tb, Gd) были получены по методике [19].

Соединения **1Ln** (Ln — Eu, Tb, Gd) синтезированы аналогично **2Ln** с использованием  $H_2Camph$  вместо  $H_2tFbdc$  и без DMF в реакционной смеси.

Координационные полимеры **1Ln** изоструктурны соединениям, полученным ранее сольвотермальным способом [18]. Кристаллическое строение **1Ln** и **2Ln** подтверждено совпадением порошковых дифрактограмм комплексов **1Ln** и **2Ln** с рассчитанными для известных координационных полимеров **1Eu** [18] и **2Pr** [19] с помощью программы Mercury 1.4.

### Результаты и обсуждение

Для определения энергии триплетных уровней дианионов  $Camph^{2-}$  и  $tFbdc^{2-}$  изучены спектры фосфоресценции комплексов **1Gd** и **2Gd** при 77 К (рис. 2, а и б), в которых проявляются широкие полосы, обусловленные эмиссией лигандов. Для точного определения энергии их триплетных уровней полосы фосфоресценции были разложены на гауссовы компоненты [2]. Максимумы наиболее высокоэнергетических компонент в спектрах **1Gd** и **2Gd** соответствуют энергии триплетных уровней  $23700(300) \text{ см}^{-1}$  для  $Camph^{2-}$  и  $24700(100) \text{ см}^{-1}$  для  $tFbdc^{2-}$ . Поскольку энергии излучательных уровней  $Eu^{3+}$  ( ${}^5D_0$ ,  $17300 \text{ см}^{-1}$ ) и  $Tb^{3+}$  ( ${}^5D_4$ ,  $20500 \text{ см}^{-1}$ ) [1] находятся ниже по энергии триплетных уровней  $Camph^{2-}$  и  $tFbdc^{2-}$ , можно ожидать, что эти лиганды будут сенсibilизировать эмиссию ионов  $Eu^{3+}$  и  $Tb^{3+}$ . Стоит отметить, что целью разложения спектра на гауссовы компоненты было лишь точное определение положения триплетного уровня лигандов, но не описание колебательной структуры спектра.

В спектрах люминесценции твердых образцов координационных полимеров **1Eu**, **1Tb**, **2Eu** и **2Tb** (рис. 2, в и е) проявляются узкие полосы эмиссии,

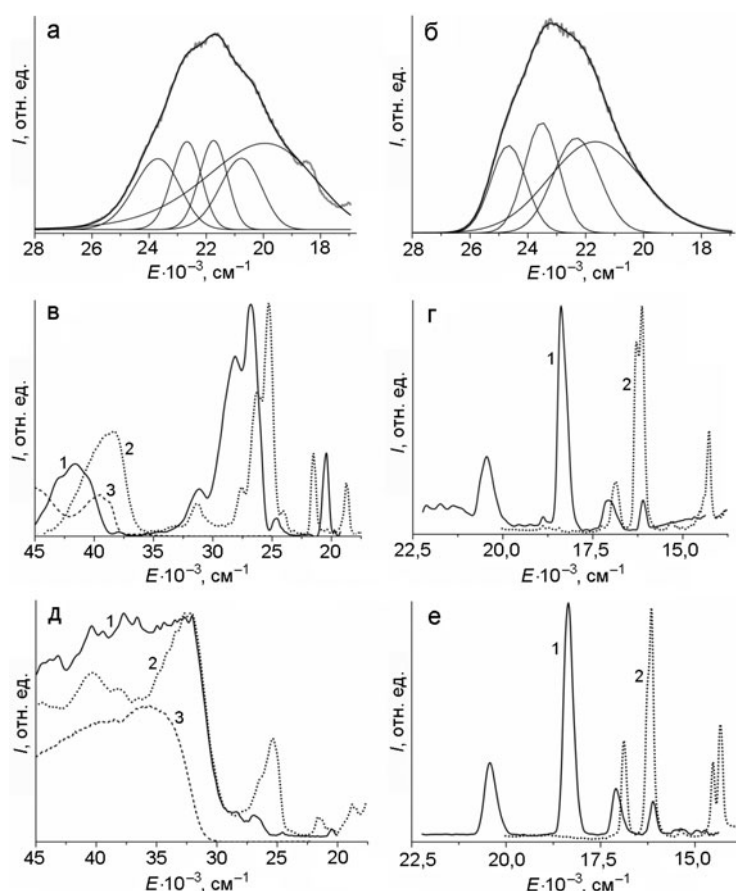


Рис. 2. Спектры фосфоресценции комплексов **1Gd** (а) и **2Gd** (б) при 77 К,  $E_{ex} = 33330 \text{ cm}^{-1}$  и разложение этих спектров на гауссовы компоненты; спектры возбуждения (в, д) ( $E_{em} = 16130 \text{ cm}^{-1}$  для **1Eu**,  $16210 \text{ cm}^{-1}$  для **2Eu** и  $18350 \text{ cm}^{-1}$  для **1Tb** и **2Tb**), люминесценции (з, е) ( $E_{ex} = 39370 \text{ cm}^{-1}$ ) координационных полимеров **1Ln** (в, з) и **2Ln** (д, е) (Ln — Tb (1), Ln — Eu (2)) и поглощения (3)  $\text{Gd}_2(\text{Camph})_3$  (в) и  $\text{Gd}_2(\text{tFbdc})_3$  (д).

обусловленные переходами с основных излучательных уровней  $^5D_0$  и  $^5D_4$  для соединений  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  соответственно (табл. 1). Необходимо отметить, что в спектрах эмиссии отсутствуют полосы, которые можно было бы отнести к фосфоресценции лигандов, что может быть обусловлено эффективным переносом энергии с лиганда на ион лантаноида. Спектры излучения изученных в настоящей работе комплексов аналогичны описанным для  $[\text{Ln}_2(\text{tFbdc})_3(\text{DEF})_2(\text{EtOH})_2]_n$  (Ln — Eu, Tb; DEF — N,N-диэтилформамид) [22] и **1Eu** [18], однако для соединений  $[\text{Ln}_2(\text{tFbdc})_3(\text{DEF})_2(\text{EtOH})_2]_n$  (Ln — Eu, Tb) [22] и **1Eu** [18] спектры возбуждения изучены ранее не были. Также для этих соединений ранее не были определены квантовые выходы люминесценции и время жизни возбужденных состояний.

В отличие от спектров люминесценции, спектры возбуждения координационных полимеров с  $\text{Camph}^{2-}$  (**1Eu**, **1Tb**) и  $\text{tFbdc}^{2-}$  (**2Eu**, **2Tb**), измеренные при энергии максимума металл-центрированной эмиссии ( $E_{em} = 16130 \text{ cm}^{-1}$  для **1Eu**,  $16210 \text{ cm}^{-1}$  для

**2Eu** и  $18350 \text{ cm}^{-1}$  для **1Tb** и **2Tb**), существенно отличаются (рис. 2, в и д). Так, в случае соединений **2Ln** в УФ-области спектра присутствует широкая полоса, которая перекрывается с полосой поглощения в электронном спектре дианиона  $\text{tFbdc}^{2-}$  (в составе  $\text{Gd}_2(\text{tFbdc})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ). При этом полосы, обусловленные  $f-f$ -переходами ионов  $\text{Ln}^{3+}$  (табл. 1), значительно менее интенсивные, что указывает на то, что  $\text{tFbdc}^{2-}$  выполняет роль лиганда-антенны в соединениях **2Eu** и **2Tb**. Наоборот, в спектрах возбуждения эмиссии комплексов **1Ln** полоса, обусловленная поглощением  $\text{Camph}^{2-}$ , значительно менее интенсивная, чем полосы, отвечающие поглощению ионов  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$ , что является признаком низкой эффективности переноса энергии с триплетного уровня  $\text{Camph}^{2-}$  на излучательные уровни ионов лантаноидов и показывает, что  $\text{Camph}^{2-}$  — менее эффективный лиганд-антенна по сравнению с  $\text{tFbdc}^{2-}$ . Это может быть обусловлено двумя причинами: 1) наличием системы сопряженных связей в дианионе тетрафтортерефталевой кислоты и, как следствие,

Таблица 1

Отнесение полос металл-центрированных переходов в спектрах люминесценции и возбуждения комплексов **1Eu**, **1Tb**, **2Eu** и **2Tb**

$E_{\max}$ , нм		Отнесение	$E_{\max}$ , нм		Отнесение
<b>1Eu</b>	<b>2Eu</b>		<b>1Tb</b>	<b>2Tb</b>	
Спектры люминесценции					
17240		${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$	20450	20450	${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$
16865	16865	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	18350	18350	${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$
16235	16155	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	17095	17095	${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$
15315	15385	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$	16105	16105	${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$
14265	14390	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$		15410	${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_2$
				14925	${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_{1,0}$
Спектры возбуждения					
31350		${}^7F_0 \rightarrow {}^5H_3$	31250	26955	${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_{0,1,2,3}$
27700	25315	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$	28170		
26315		${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_{4,5,6}$	26810		
25250		${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$	24690		
24095		${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$	20450	20490	${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$
21550	21460	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$			
18725	18795	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$			

Примечание. Отнесение полос проведено по аналогии с работами [7, 8, 23, 24].

более высоким коэффициентом экстинкции; 2) быстрой релаксацией возбужденного состояния  $\text{Camph}^{2-}$  за счет колебаний С—Н-связей метильных групп этого дианиона. Несмотря на то что время жизни возбужденных состояний ионов  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  в составе комплексов **1Ln** значительное (по сравнению с **2Ln**) (табл. 2), квантовые выходы эмиссии этих ионов в **1Ln** ниже, чем в **2Ln**. Это указывает на рассеивание энергии возбуждения в **1Ln** еще до ее попадания на уровни  $\text{Ln}^{3+}$  и позволяет считать вторую причину различия спектров более вероятной.

Согласно эмпирическим правилам, сформулированным в работе [25], эффективность процессов передачи энергии максимальна при разнице между энергиями триплетного уровня лиганда и резонансного уровня  $\text{Ln}^{3+}$  (энергетическая щель), равной  $2500\text{--}3500\text{ см}^{-1}$  для соединений  $\text{Eu}^{3+}$  и  $2500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  для соединений  $\text{Tb}^{3+}$ . В координационных полимерах **1Eu** и **2Eu** энергетические зазоры между триплетным уровнем лиганда и ближайшим по энергии уровнем  $\text{Eu}^{3+}$  ( ${}^5D_2$ ) составляют  $2220$  и  $3220\text{ см}^{-1}$  соответственно, что согласуется с большей эффективностью  $\text{tFbdc}^{2-}$  в роли лиганда-антенны. Энергетические щели между триплетными уровнями карбоксилатов и  ${}^5D_4$ -уровнем  $\text{Tb}^{3+}$  в соединениях **1Tb** и **2Tb** составляют  $3200$  и  $4200\text{ см}^{-1}$ ,

однако квантовый выход эмиссии **2Tb** значительно выше, чем **1Tb** (табл. 2), что может указывать на существенное влияние на эффективность эмиссии этих соединений других факторов, в частности таких как безызлучательная дезактивация возбужденных состояний лиганда.

Также на величины квантовых выходов металл-центрированной эмиссии комплексов лантаноидов существенно влияют процессы безызлучательной дезактивации возбужденных состояний ионов металлов. Кроме карбоксилатных лигандов, в состав координационной сферы ионов  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  входят один ион  $\text{NO}_3^-$  и четыре молекулы  $\text{MeOH}$  в случае соединений **1Ln** и по две молекулы  $\text{DMF}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в случае **2Ln**. Время жизни возбужденного состояния иона  $\text{Eu}^{3+}$  в **1Eu** больше, чем в **2Eu** (табл. 2), что может указывать на более высокую эффективность процессов безызлучательной дезактивации в **2Eu**, вероятно, за счет наличия в координационном окружении молекул  $\text{H}_2\text{O}$  [15—17]. Наоборот, время жизни возбужденного состояния иона  $\text{Tb}^{3+}$  больше в **2Tb**, чем в **1Tb**, что может быть связано со слабым влиянием наличия С—Н- и О—Н-связей на время жизни люминесценции этого иона и согласуется с большим энергетическим зазором между основным и возбужденными состояниями иона  $\text{Tb}^{3+}$ , чем  $\text{Eu}^{3+}$ .

Таблица 2

 Характеристики люминесценции комплексов **1Ln**, **2Ln** и комплексов с дианионом терефталевой кислоты

Комплекс	$\Delta E(T_1 \rightarrow {}^5D_2),^a$ см <sup>-1</sup>	Квантовый выход, %	$\tau$ , мс	$\Delta E(T_1 \rightarrow {}^5D_4),^a$ см <sup>-1</sup>	Квантовый выход, %	$\tau$ , мс	Литература
	Ln — Eu			Ln — Tb			
<b>1Ln</b>	2220	$6 \pm 1^b$	1,6	3200	$2,3 \pm 1^b$	1,1	Настоящая работа
<b>2Ln</b>	3220	$9 \pm 1^b$	0,9	4200	$42 \pm 4^b$	1,7	Настоящая работа
$[\text{Ln}_2(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_n$	1776 <sup>B</sup>	$8,8 \pm 0,7^f$	0,47	2756 <sup>B</sup>	$43,1 \pm 1,6^f$	1,04	[12]
$[\text{Ln}_2(\text{bdc})_3]_n$	1776 <sup>B</sup>	$12,4 \pm 2,0^f$	0,94	2756 <sup>B</sup>	$26,4 \pm 0,3^f$	1,07	[12]

<sup>a</sup>  $T_1$  — триплетный уровень соответствующего карбоксилат-дианиона; <sup>b</sup> определено для энергии возбуждающего излучения 39370 см<sup>-1</sup>; <sup>B</sup> энергия триплетного уровня  $\text{bdc}^{2-}$  определена в работе [7]; <sup>f</sup> определено для энергии возбуждающего излучения 32050 см<sup>-1</sup>.

Вероятно, именно процессы безызлучательной дезактивации возбужденного состояния иона  $\text{Eu}^{3+}$  в **2Eu** обуславливают столь малые различия в величинах квантовых выходов люминесценции комплексов **1Eu** и **2Eu** по сравнению с этими различиями для соответствующих комплексов  $\text{Tb}^{3+}$ .

Для комплексов  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  с дианионом терефталевой кислоты состава  $[\text{Eu}_2(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_n$  [9],  $[\text{Eu}_2(\text{bdc})_3(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  [10] и  $[\text{Tb}_3(\text{bdc})_{4,5}(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot (\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})]_n$  [11] описаны только спектры люминесценции, в которых проявляется эмиссия соответствующих ионов лантаноидов, что, к сожалению, не дает возможности сравнить характеристики люминесценции этих соединений с изученными в настоящей работе. Для координационных полимеров  $[\text{Eu}_2(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ ,  $[\text{Eu}_2(\text{bdc})_3]_n$  [12] и  $[\text{Eu}_2(\text{bdc})_3\text{DMF}]_n \cdot n\text{DMF}$  [13] авторы отмечали, что дианион терефталевой кислоты является малоэффективным лигандом-антенной для иона  $\text{Eu}^{3+}$  и связывали это с высокой энергией триплетного уровня  $\text{bdc}^{2-}$ , которая составляет 23256 см<sup>-1</sup> [7], что, однако, меньше, чем энергия триплетных уровней дианионов  $\text{tFbdc}^{2-}$  и  $\text{Camph}^{2-}$ . Можно предположить, что высокая эффективность тетрафтортерефталат-дианиона как лиганда-антенны в соединении **2Eu** связана с отсутствием в  $\text{tFbdc}^{2-}$  связей С—Н, что уменьшает вероятность безызлучательной дезактивации возбужденных состояний этого иона. Напротив, в случае комплексов  $\text{Tb}^{3+}$  сенсбилизация металл-центрированной эмиссии наблюдается как для комплекса **2Tb** с тетрафтортерефталат-дианионом, так и для соединений  $[\text{Tb}_2(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_n$  и  $[\text{Tb}_2(\text{bdc})_3]_n$  [12, 14] с дианионом терефталевой кислоты.

Замена связей С—Н на С—F должна была бы приводить к уменьшению эффективности безызлучательной дезактивации возбужденных состояний и,

как следствие, к повышению квантовых выходов эмиссии, поэтому совпадение этих величин для координационных полимеров **2Ln** и  $[\text{Ln}_2(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_n$  (Ln — Eu, Tb) [12] (табл. 2) является неожиданным. Возможно, это обусловлено высокой эффективностью передачи энергии возбуждения с лиганда на металл и слабым влиянием наличия связей С—Н на процессы дезактивации возбужденных состояний  $\text{Ln}^{3+}$  вследствие значительной отдаленности этих связей от иона металла.

Таким образом, показано, что в координационных полимерах  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  с дианионами камфорной и тетрафтортерефталевой кислот состава  $[\text{Ln}(\text{Camph})(\text{NO}_3)(\text{MeOH})_2]_n$  и  $[\text{Ln}_2(\text{tFbdc})_3(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  происходит перенос энергии возбуждения с уровней лигандов на излучательные уровни ионов лантаноидов, за счет чего эти соединения проявляют  $\text{Ln}^{3+}$ -центрированную эмиссию при облучении светом УФ-диапазона, соответствующим полосе поглощения лиганда. Квантовые выходы люминесценции комплексов с дианионом тетрафтортерефталевой кислоты выше, чем комплексов с камфорат-дианионом, что может быть обусловлено как наличием системы сопряженных связей в дианионе тетрафтортерефталевой кислоты, так и быстрой релаксацией возбужденных состояний камфорат-дианиона за счет колебаний С—Н-связей его метильных групп.

Работа выполнена при финансовой поддержке совместного проекта Национальной академии наук Украины и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 03-03-14) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-03-90423).

### Література

1. *Binnemans K.* // Chem. Rev. — 2009. — **109**, N 9. — P. 4283—4374.
2. *Bünzli J.-C. G., Piguet C.* // Chem. Soc. Rev. — 2005. — **34**, N 12. — P. 1048—1077.
3. *Cui Y., Chena, B., Qian G.* // Coord. Chem. Rev. — 2014. — **273/274**. — P. 76—86.
4. *Hasegawa Y., Wada Y., Yanagida S.* // J. Photochem. and Photobiol. C. — 2004. — **5**, N 3. — P. 183—202.
5. *Xu L.-J., Xu G.-T., Chen Z.-N.* // Coord. Chem. Rev. — 2014. — **273/274**. — P. 47—62.
6. *Rabanal-León W. A., Páez-Hernández D., Arratia-Pérez R.* // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2014. — **16**, N 47. — P. 25978—25988.
7. *Hilder M., Junk P. C., Kynast U. H., Lezhnina M. M.* // J. Photochem. and Photobiol. A. — 2009. — **202**, N 1. — P. 10—20.
8. *Cao H.-Y., Liu Q.-Y., Gao M.-J. et al.* // Inorg. chim. acta. — 2014. — **414**. — P. 226—233.
9. *Xu H., Liu F., Cui Y. et al.* // Chem. Commun. — 2011. — **47**, N 11. — P. 3153—3155.
10. *Han Y., Li X., Li L. et al.* // Inorg. Chem. — 2010. — **49**, N 23. — P. 10781—10787.
11. *Guo X., Zhu G., Sun F. et al.* // Ibid. — 2006. — **45**, N 6. — P. 2581—2587.
12. *Dauguebonne C., Kerbellec N., Guillou O. et al.* // Ibid. — 2008. — **47**, N 9. — P. 3700—3708.
13. *Decadt R., Van Hecke K., Depla D. et al.* // Ibid. — 2012. — **51**, N 21. — P. 11623—11634.
14. *Reineke T. M., Eddaoudi M., Fehr M. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1999. — **121**, N 8. — P. 1651—1657.
15. *Stein G., Würzberg E.* // J. Chem. Phys. — 1975. — **62**, N 1. — P. 208—213.
16. *Haas Y., Stein G.* // J. Phys. Chem. — 1971. — **75**, N 24. — P. 3677—3681.
17. *Beeby A., Clarkson I. M., Dickins R. S. et al.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. — 1999. — N 3. — P. 493—503.
18. *Wu H.-C., Jhu Z.-R., Lee G.-H.* // Polyhedron. — 2013. — **66**. — P. 34—38.
19. *Mikhalyova E. A., Kolotilov S. V., Zeller M. et al.* // Dalton Trans. — 2011. — **40**, N 41. — P. 10989—10996.
20. *Золотарев В. М.* Методи дослідження матеріалів фотоники: елементи теорії та техніки. — СПб. : СПбГУ ИТМО, 2008.
21. *Jüstel T., Krupa J.-C., Wiechert D. U.* // J. Luminescence. — 2001. — **93**, N 3. — P. 179—189.
22. *MacNeill C. M., Day C. S., Marts A. et al.* // Inorg. chim. acta. — 2010. — **365**, N 1. — P. 196—203.
23. *Shi S., Liu X., Gao J., Zhou J.* // Spectrochim. acta A. — 2008. — **69**, N 2. — P. 396—399.
24. *Lin H., Pun E. Y.-B., Wang X., Liu X.* // J. Alloys and Compd. — 2005. — **390**, N 1/2. — P. 197—201.
25. *Latva M., Takalo H., Mukkala V.-M. et al.* // J. Luminescence. — 1997. — **75**, N 2. — P. 149—169.

Поступила в редакцію 26 января 2015 г.

## Метал-центрована фотолюмінесценція в координаційних полімерах $\text{Eu}^{3+}$ та $\text{Tb}^{3+}$ з діаніонами камфорої та тетрафтортерефталевої кислот

О. А. Міхальова<sup>1</sup>, С. С. Смола<sup>2</sup>, К. С. Гавриленко<sup>3</sup>, В. П. Доценко<sup>2</sup>, І. Л. Єрьомснко<sup>4</sup>, В. В. Павліщук<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України  
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: shchuk@inphyschem-nas.kiev.ua

<sup>2</sup> Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України  
Люстдорфська дорога, 86, Одеса 65080, Україна

<sup>3</sup> Науково-виробничий хіміко-біологічний центр Київського національного університету імені Тараса Шевченка  
вул. Червоноткацька, 61, Київ 03022, Україна

<sup>4</sup> Інститут общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН  
Ленинский просп., 31, Москва 119991, Российская Федерация. E-mail: ileremenko@yandex.ru

Показано, що при УФ-опроміненні координаційні полімери  $[\text{Ln}(\text{Camph})(\text{NO}_3)(\text{MeOH})_2]_n$  (**1Ln**, Ln — Eu, Tb;  $\text{Camph}^{2-}$  — камфорат-діаніон) та  $[\text{Ln}_2(\text{tFbdc})_3(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  (**2Ln**, Ln — Eu, Tb;  $\text{tFbdc}^{2-}$  — тетрафтортерефталат-діаніон) проявляють метал-центровану люмінесценцію з квантовими виходами емісії до 40 %. Знайдено, що діаніон тетрафтортерефталевої кислоти являє собою більш ефективний ліганд-антену в порівнянні з камфорат-діаніоном. Припущено, що для вивчених комплексів визначальний вплив на люмінесцентні характеристики спричиняє не енергія триплетних рівнів лігандів, а безвипромінювальна дезактивація їх збуджених станів внаслідок процесів коливальної релаксації.

**Ключові слова:** фотолюмінесценція, сенсibilізація, ліганди-антени, координаційні полімери лантанодів, карбоксилатні комплекси.

## Metal-Centered Photoluminescence of $\text{Eu}^{3+}$ and $\text{Tb}^{3+}$ Coordination Polymers with Dianions of Camphoric and Tetrafluoroterephthalic Acids

*E. A. Mikhalyova*<sup>1</sup>, *S. S. Smola*<sup>2</sup>, *K. S. Gavrilenko*<sup>3</sup>, *V. P. Dotsenko*<sup>2</sup>, *I. L. Eremenko*<sup>4</sup>, *V. V. Pavlishchuk*<sup>1</sup>

<sup>1</sup> L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine  
Prosp. Nauky, 31, Kyiv 03028, Ukraine. E-mail: shchuk@inphyschem-nas.kiev.ua

<sup>2</sup> A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute, National Academy of Sciences of Ukraine  
Lustdorfska Doroha, 86, Odesa 65080, Ukraine

<sup>3</sup> Chembiocenter of Taras Shevchenko National University of Kyiv  
Vul. Chervonotkatska, 61, Kyiv 03022, Ukraine

<sup>4</sup> N. S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences  
Leninsky Prosp., 31, Moscow 119991, Russian Federation. E-mail: ileremenko@yandex.ru

*It was shown that coordination polymers  $[\text{Ln}(\text{Camph})(\text{NO}_3)(\text{MeOH})_2]_n$  (**1Ln**, Ln – Eu, Tb; Camph<sup>2-</sup> – camphorate dianion) and  $[\text{Ln}_2(\text{tFbdc})_3(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  (**2Ln**, Ln – Eu, Tb; tFbdc<sup>2-</sup> – tetrafluoroterephthalate dianion) possess metal-centered emission with quantum yields up to 40% under UV-irradiation. It was found that tetrafluoroterephthalate dianion is better antenna ligand than camphorate dianion. It was assumed that for studied complexes the vibrational radiationless deactivation of excited states of ligands influence more significantly on the luminescence characteristics than energy of triplet states of ligands.*

**Key words:** photoluminescence, sensibilization, antenna ligands, lanthanide coordination polymers, carboxylate complexes.