

УДК 541.49,541.14:546.47

## Влияние агрегации акридинового оранжевого на люминесцентные характеристики его композитов с цинксодержащим координационным полимером

Р. И. Гуртовой<sup>1</sup>, Л. В. Цымбал<sup>1</sup>, С. Шова<sup>2</sup>, Я. Д. Лампека<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины  
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: lampeka@adamant.net

<sup>2</sup> Institute of Chemistry, Academy of Sciences of Moldova  
Academiei str. 3, Chisinau 2028, Moldova

*Показано, что люминесцентные характеристики композитов, образованных цинксодержащим координационным полимером  $\{[Zn(L)(NDC)] \cdot 0,5H_2O\}_n$  ( $L$  — циклам,  $NDC^{2-}$  — 2,6-нафталиндикарбоксилат) с акридиновым оранжевым, зависят от соотношения количества агрегированных и изолированных молекул красителя, которое, в свою очередь, определяется условиями получения композитов. При этом во всех случаях проявляется перенос энергии с координационного полимера на краситель, приводящий к бимодальной люминесценции композитов.*

**Ключевые слова:** координационные полимеры, акридиновый оранжевый, композиты, резонансный перенос энергии, бимодальная люминесценция.

Координационные полимеры (КП), образованные ионами металлов и полидентатными органическими мостиковыми лигандами (линкерами), привлекают повышенный интерес в последние десятилетия вследствие присущих им специфических сорбционных, магнитных, оптических и каталитических свойств и связанных с ними потенциальных возможностей практического применения в различных областях [1—4]. Имеющийся на сегодня практически неограниченный набор металлосодержащих блоков и мостиковых лигандов, которые можно использовать для конструирования КП, открывает широкие возможности для варьирования свойств данных материалов. Благодаря своей термодинамической стабильности, кинетической инертности и тетрагональному строению координационных полиэдров [5] комплексы металлов с тетрадентатными азамacroциклическими лигандами представляют собой перспективный класс металлосодержащих строительных блоков, сохраняющих свою идентичность в процессах образования координационно-полимерных цепочек и характеризующихся предсказуемой линейной бимодальностью, вызванной наличием двух вакантных положений в координационной сфере иона металла. В настоящее время описано значительное количество КП, образованных азамacro-

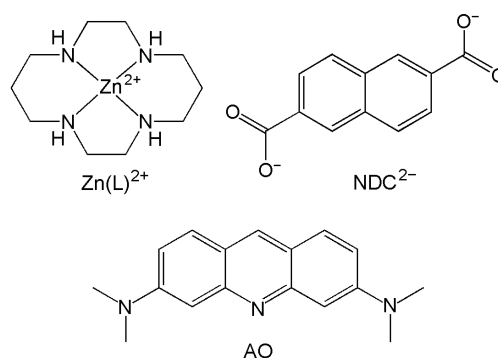
циклическими комплексами, большинство их которых в качестве линкеров содержат ароматические карбоксилаты [6, 7]. Как правило, эти линкеры выполняют только архитектурную роль в пространственной организации металлосодержащих строительных блоков в полимерные сети без вовлечения их внутренних свойств в функциональное поведение материалов.

Одним из важных факторов, позволяющих использовать в прикладных целях свойства мостиковых ароматических карбоксилатов, являются их люминесцентные характеристики. В частности, установлено, что КП, образованные ионами непереходных металлов или металлов с заполненной  $d$ -оболочкой, характеризуются интенсивной люминесценцией, которая связана с  $\pi$ — $\pi^*$ -переходами в ароматической системе линкера либо с процессами переноса заряда между ионом металла и органическим фрагментом [8]. Показано, что такие КП являются перспективными сенсорными материалами для селективного детектирования ионов металлов или органических веществ, в том числе взрывчатых [8, 9], а также как люминометры для биологических объектов [9, 10]. Функциональные характеристики таких материалов могут быть существенно улучшены либо модифицированы путем использования композитов

на основе КП с сорбированными дополнительными люминофорами, в качестве которых обычно используются органические красители. В последние годы появился ряд публикаций, посвященных изучению сорбции красителей пористыми КП и исследованию свойств образующихся нанокомпозитов. Показано, что наличие дополнительных люминофоров в составе КП позволяет получать материалы с регулируемыми люминесцентными [11, 12] и нелинейными оптическими характеристиками [13], а также новые сенсорные системы для селективного определения малых органических молекул [14, 15].

Акридиновый оранжевый (АО) — метакромный флуоресцентный краситель, широко используемый в молекулярной биологии, биохимии и супрамолекулярной химии [16, 17]. АО имеет плоское ароматическое ядро и склонен к образованию агрегатов, люминесценция которых характеризуется существенным bathochromным сдвигом и снижением интенсивности по сравнению с люминесценцией мономера [18]. Такая особенность позволяет использовать данный люминофор для селективного окрашивания нуклеиновых кислот, поскольку люминесцентные свойства комплексов АО с ДНК и РНК существенно отличаются [19, 20]. В частности, для комплексов красителя с ДНК характерна «зеленая» люминесценция ( $\lambda_{\text{изл}}$  около 530 нм), тогда как комплексы с РНК излучают свет красного диапазона ( $\lambda_{\text{изл}}$  около 620 нм). Такое различие объясняется тем, что в случае двухцепочечной ДНК происходит интеркаляция красителя между нуклеиновыми основаниями, препятствующая образованию его агрегатов, тогда как в комплексах с РНК АО находится в агрегированном состоянии. Недавно также показано, что сорбция АО может быть использована для установления сорбционных характеристик пористых КП [21—24], хотя детальное изучение люминесцентных свойств полученных материалов не проводилось.

Целью настоящей работы было изучение влияния условий получения композитных материалов на основе цинксоодержащего КП и АО на их люминесцентные характеристики и установление возможности резонансного переноса энергии с КП на краситель в результате перекрывания полосы люминесценции КП и полосы поглощения АО. Дополнительный интерес представляло выяснение возможности интеркаляции красителя в кристаллическую решетку КП при его образовании в растворе, содержащем АО. В качестве матрицы был выбран КП  $\{[\text{Zn}(\text{L})(\text{NDC})] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}\}_n$  слоистого строения, образованный катионом цинка(II) с макроциклическим лигандом L (L = 1,4,8,11-тетраазациклотетрадекан, циклам) и анионом 2,6-нафталиндикарбоновой кислоты ( $\text{NDC}^{2-}$ ):



### Экспериментальная часть

Использованные в работе коммерчески доступные растворители (дихлорметан (ДХМ), хлороформ и диметилформамид (ДМФА)) и химические реагенты (циклам, АО,  $\text{H}_2\text{NDC}$ , триэтиламин) имели квалификацию «х. ч.» и использовались без дополнительной очистки. Макроциклический комплекс  $\text{Zn}(\text{L})(\text{ClO}_4)_2$  получен реакцией  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$  с L в спиртовом растворе.

Элементный анализ соединений проводили с использованием анализатора «Carlo Erba 1106». ИК-спектры регистрировали в диапазоне 400—4000  $\text{cm}^{-1}$  на ИК-спектрометре «Spectrum-65» («Perkin-Elmer») с использованием стандартной методики прессования образца с KBr. Спектры диффузного отражения измерены с использованием спектрометра «Specord 210» («Analytik Jena AG»). Спектры люминесценции твердых образцов при комнатной температуре получены с помощью люминесцентного спектрографа LS-55 («Perkin-Elmer»). Дифрактограммы поликристаллических образцов получены с помощью дифрактометра «D8 ADVANCE» «Bruker AXS» ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение).

Рентгеноструктурные исследования монокристалла проводились при температуре 200 К на дифрактометре «Xcalibur E» CCD («Oxford Diffraction»), как описано ранее [25]. Кристаллографические данные для  $\{[\text{Zn}(\text{L})(\text{NDC})] \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Py}\}_n$ :  $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{N}_6\text{O}_{10}\text{Zn}$ ,  $M = 746,17$ , моноклинная сингония, пространственная группа  $P2_1/c$ ,  $a = 9,0475(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 17,0119(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 12,3439(3) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 98,791(2)^\circ$ ,  $V = 1877,6(1) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $D_{\text{расч}} = 1,320 \text{ г/см}^3$ ,  $F(000) = 792,0$ , измерено 36954 отражений, из них 3676 независимых ( $R_{\text{int}} = 0,0336$ ),  $R_1 [I > 2\sigma(I)] = 0,0303$ ,  $wR_2$  (все данные) = 0,0774.

**Синтез  $\{[\text{Zn}(\text{L})(\text{NDC})] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}\}_n$  (1).** К раствору 0,016 г (0,07 ммоль)  $\text{H}_2\text{NDC}$  в 2 мл смеси вода/пирридин (3 : 2 по объему) методом наложения прибавляли раствор 0,050 г (0,11 ммоль)  $\text{Zn}(\text{L})(\text{ClO}_4)_2$  в 1 мл ДМФА так, чтобы слои не смешивались, и оставляли при комнатной температуре. Образовавшиеся через 3 сут крупные бесцветные кристаллы

отфильтровывали, промывали этанолом и высушивали на воздухе. Выход 0,021 г (70,6 %). Данные элементного анализа для  $\{[\text{Zn}(\text{L})(\text{NDC})] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}\}_n$  (рассчитано/найдено, %): N 11,45/11,5; C 54,05/54,0; H 6,39/6,3. ИК-спектр,  $\text{см}^{-1}$ :  $\nu_{\text{as}}(\text{NH})/\nu_{\text{s}}(\text{NH})$  3282/3233 (ср.);  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)/\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$  2926/2842 (ср.);  $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$  1611, 1597 (с.);  $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$  1375, 1352 (с.). Монокристалл соединения для рентгеноструктурного анализа был отобран из осадка, образующегося в реакционной смеси.

**Получение композита AO@1a.** 0,1 г (0,21 ммоль) **1** помещали в 10 мл  $1 \cdot 10^{-3}$  М раствора АО в ДХМ (мольное соотношение Zn/AO 20 : 1) и оставляли на 1 сут при комнатной температуре. Продукт отфильтровывали, промывали ДХМ и высушивали на воздухе.

**Получение композита AO@1b.** 0,05 г (0,10 ммоль) **1** помещали в 5 мл  $1,5 \cdot 10^{-3}$  М раствора АО в ДМФА (мольное соотношение Zn/AO 15 : 1) и оставляли на 3 сут при комнатной температуре. Продукт отфильтровывали, промывали хлороформом и высушивали на воздухе.

**Получение композита AO@1c.** 0,025 г (0,05 ммоль)  $\text{Zn}(\text{L})(\text{ClO}_4)_2$  растворяли в 2 мл  $1,5 \cdot 10^{-3}$  М раствора АО в ДМФА. К полученной смеси методом наложения добавляли раствор 0,01 г (0,05 ммоль)  $\text{H}_2\text{NDC}$  в 1,5 мл смеси ДМФА/триэтиламин (13 : 2 по объему). Выпавший осадок отфильтровывали, промывали этанолом и высушивали на воздухе. Выход 0,016 г (71,1 %) (мольное соотношение Zn/AO 17 : 1 по загрузке  $\text{Zn}(\text{L})(\text{ClO}_4)_2$  или 11 : 1 по выходу КП).

### Результаты и обсуждение

Как следует из данных рентгеноструктурного анализа монокристалла, состав образующегося КП соответствует формуле  $\{[\text{Zn}(\text{L})(\text{NDC})] \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Py}\}_n$ . Кристаллическая решетка данного соединения построена из 1D-полимерных цепочек, образованных за счет бисмонодентатной мостиковой координации карбоксилата в аксиальные положения макроциклического катиона цинка (расстояние Zn—O 2,236(1) Å). Атомы азота макроциклического лиганда образуют экваториальную плоскость координационного полиэдра иона металла с расстоянием Zn—N 2,095(1) Å. Кристалл КП имеет ярко выраженное ламинарное строение, при котором ориентированные параллельные 1D-цепочки образуют слои, в которых ароматические фрагменты линкеров находятся практически в одной плоскости. Расстояние между такими слоями составляет около 8,5 Å, и пространство между ними заполнено кристаллизационными молекулами пиридина и воды. Молекулы воды образуют

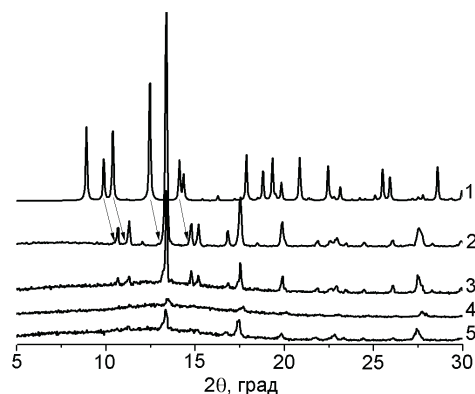


Рис. 1. Дифрактограммы изученных образцов КП: 1 — рассчитанная на основе данных рентгеноструктурного анализа **1**; 2 — поликристаллического образца **1**; 3 — композита AO@1a; 4 — композита AO@1b; 5 — композита AO@1c.

сетку водородных связей, соединяющих соседние цепочки в слое и слои КП между собой в 3D-систему.

Как следует из полученных данных (см. выше), поликристаллический образец содержит значительно меньшее количество кристаллосольватных молекул по сравнению с монокристаллом. Подобный факт свидетельствует о легкой десольватации КП при выдерживании в комнатных условиях, что согласуется с отсутствием полос, вызванных колебаниями пиридина, в ИК-спектре **1**. Этот вывод косвенно подтверждается результатами рентгенофазового анализа. Так, дифрактограмма поликристаллического образца **1** несколько отличается от дифрактограммы, рассчитанной на основании данных рентгеноструктурного анализа (рис. 1). Несмотря на это, в обоих случаях в области значений  $2\theta$  от  $9^\circ$  до  $16^\circ$  имеется похожая группа пиков, которая на дифрактограмме поликристаллического образца сдвинута на  $0,8^\circ \pm 0,1^\circ$  в сторону больших углов. Можно предположить, что наблюдающийся сдвиг рефлексов на дифрактограмме вызван уменьшением расстояния между слоями в результате удаления пиридина и некоторых молекул воды из пространства между ними с сохранением в целом основных особенностей строения кристаллической решетки.

Дифрактограммы композитов КП **1** с АО, полученные различными способами, практически полностью совпадают с дифрактограммой исходного поликристаллического образца (рис. 1). Данный факт можно рассматривать как свидетельство того, что в использованных экспериментальных условиях межслоевое пространство в кристаллической решетке **1** недоступно для интеркаляции молекул красителя и их связывание с КП происходит только за счет поверхностной сорбции. Вероятно, аналогичный механизм имеет место и в случае *in situ* образования

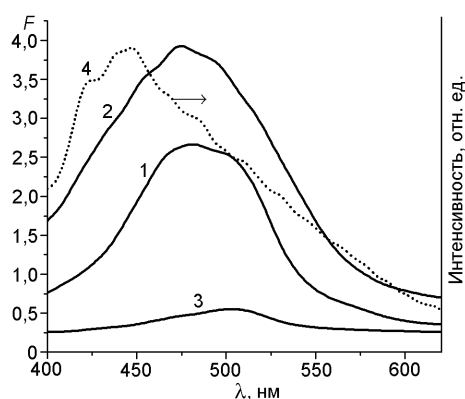


Рис. 2. Спектры диффузного отражения (в координатах функции Кубелки — Мунка) композитов АО@1а (1), АО@1б (2), АО@1с (3) и спектр люминесценции КП 1 ( $\lambda_{\text{возб}} = 370$  нм) (4).

КП в присутствии красителя (композит АО@1с). В ИК-спектрах композитов также не наблюдается изменений по сравнению со спектром соединения 1. Это свидетельствует о низком содержании в них АО, лимитируемом поверхностной сорбцией.

В спектрах диффузного отражения композитов АО@1а и АО@1б, полученных путем сорбции из растворов в ДХМ или ДМФА, наблюдается структурированная полоса с максимумом при 480 и 475 нм соответственно и плечом при 490 нм (рис. 2). Такие особенности свидетельствуют о наличии в данных материалах как изолированных, так и агрегированных молекул АО с преобладанием последних [26]. В отличие от этого в спектре отражения АО@1с, полученного синтезом КП 1 в присутствии АО, наблюдается неструктурированная полоса с максимумом при 500 нм. Это позволяет предположить, что в данном композите краситель находится преимущественно в состоянии неагрегированных молекул, что хорошо согласуется с люминесцентными характеристиками данного материала (см. ниже). Необходимо также отметить, что интенсивность окраски АО@1с, а значит, и содержание красителя в композите значительно ниже, чем у композитов, полученных путем сорбции из растворов.

Спектры люминесценции изученных материалов существенно больше, чем спектры диффузного отражения, зависят от способа получения композита. В частности, их возбуждение светом с длиной волны, соответствующей максимуму полосы поглощения красителя ( $\lambda_{\text{возб}} = 485$  нм), приводит к появлению полос эмиссии с максимумами при  $\lambda_{\text{изл}}$  630 (АО@1а), 570 и 615 (АО@1б) или 530 нм (АО@1с) (рис. 3, а). По аналогии с работой [27] такая особенность может свидетельствовать о закономерном изменении соотношения агрегированных и изолированных молекул

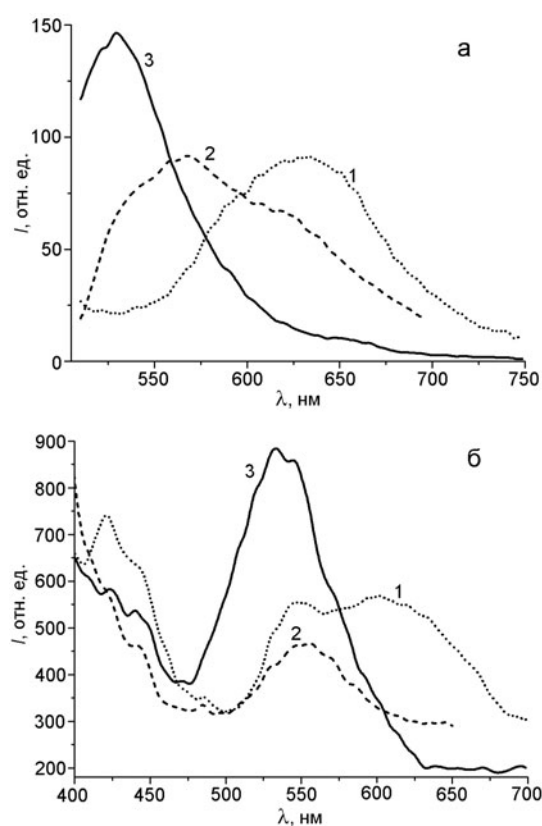


Рис. 3. Спектры люминесценции композитов АО@1а (1), АО@1б (2) и АО@1с (3): а —  $\lambda_{\text{возб}} = 485$  нм; б —  $\lambda_{\text{возб}} = 370$  нм.

красителя от практически полностью димеризованных в первом случае до практически полностью изолированных в последнем. Данный вывод хорошо согласуется с результатами изучения люминесцентных свойств АО в растворах ДХМ: в случае насыщенного раствора, в котором высока вероятность образования агрегатов, наблюдается эмиссия с  $\lambda_{\text{изл}} = 574$  нм, тогда как для разбавленного раствора данного красителя  $\lambda_{\text{изл}} = 521$  нм.

Максимум наиболее низкоэнергетической полосы поглощения твердого КП 1 расположен при 385 нм. Облучение данного соединения светом с  $\lambda_{\text{возб}} = 370$  нм приводит к появлению широкой полосы люминесценции с максимумом при 447 нм, вызванной  $\pi-\pi^*$ -переходом в ароматической системе  $\text{NDC}^{2-}$ . При этом полоса люминесценции КП перекрывается с полосой поглощения красителя в композитах (рис. 2). Такое перекрывание позволяет предположить возможность переноса энергии (по механизму резонансного переноса либо перепоглощения) с 1 на АО при облучении композитов АО@1 светом, возбуждающим люминесценцию КП. Действительно, при возбуждении композитов светом с

$\lambda_{\text{возб}} = 370$  нм все исследованные материалы демонстрируют бимодальную люминесценцию (рис. 3, б). Первая полоса имеет максимум при 420 нм, что соответствует коротковолновому краю полосы излучения **1**, не поглощаемого красителем. По нашему мнению, основной вклад в возникновение второй полосы вносит перенос энергии с КП на краситель. Однако при этом нельзя полностью исключить также небольшой вклад от прямого возбуждения красителя, край полосы поглощения которого может находиться в области около 370 нм. Необходимо отметить, что положение этой полосы зависит от состояния АО в композите. Так, широкая полоса (от 520 до 690 нм) без четко выраженного максимума в спектре люминесценции АО@**1a** объясняется суперпозицией длинноволнового края полосы излучения КП **1**, не поглощаемого красителем, и люминесценции агрегатов АО. Для АО@**1b** наблюдается аналогичная ситуация, при этом максимум второй полосы находится при 555 нм. В спектре люминесценции АО@**1c** максимум второй полосы находится при 535 нм и соответствует люминесценции неагрегированных молекул АО.

Полученные данные свидетельствуют, что влияние способа получения композита АО@**1** на его люминесцентные свойства сводится главным образом к изменению соотношения входящих в его состав агрегированных и изолированных молекул АО. Выяснение причин, приводящих к такому эффекту, требует дополнительных исследований, однако в качестве одного из возможных объяснений можно предположить влияние свойств растворителя (полярности и/или гидрофобности) на положение равновесия между различными формами красителя, а также на эффективность процессов сорбции различных форм на поверхности кристаллов КП.

Таким образом, в настоящей работе показано, что взаимодействие слоистого цинксодержащего координационного полимера с акридиновым оранжевым осуществляется по механизму поверхностной сорбции и не сопровождается интеркаляцией органических молекул в металлоорганическую матрицу. При этом люминесцентные свойства образующихся композитов существенно зависят от препаративных условий их получения, влияющих главным образом на соотношение агрегированных и изолированных молекул красителя в составе композита. Исследованные материалы характеризуются наличием переноса энергии между люминофорами за счет перекрытия спектральных полос излучения координационного полимера и поглощения акридинового оранжевого. Данный эффект не сопровождается полным гашением люминесценции металлоорганической матрицы, что приводит к появлению у композитов

бимодальных люминесцентных свойств. Такая особенность позволяет рассматривать полученные композиты как перспективные материалы для создания люминесцентных сенсоров малых органических молекул.

### Литература

1. *Metal-organic frameworks applications from catalysis to gas storage* / Ed. D. Farrusseng. — Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH, 2011.
2. *Metal-organic frameworks design and application* / Ed. L. R. Mac-Gillivray. — Hoboken : John Wiley-VCH Verlag GmbH, 2010.
3. *Functional metal-organic frameworks: gas storage, separation and catalysis* / Ed. M. Schröder. — New York : Springer, 2010.
4. *Metal-organic framework materials* / Eds. L. R. Mac-Gillivray, C. M. Lukehart. — Hoboken : John Wiley and Sons, 2014.
5. Яцимирский К. Б., Лампека Я. Д. Физикохимия комплексов металлов с макроциклическими лигандами. — К. : Наук. думка, 1985.
6. Лампека Я. Д., Цымбал Л. В. // Теорет. и эксперим. химия. — 2004. — **40**, № 6. — С. 331—356. — [Theor. Exp. Chem. — 2004. — **40**, N 6. — P. 345—371 (Engl. Transl.)].
7. Suh M. P., Moon H. R. // Adv. Inorg. Chem. / Eds. R. van Eldik, K. Bowman-James. — San Diego : Acad. press, 2006. — V. 59. — P. 39—79.
8. Allendorf M. D., Bauer C. A., Bhakta R. K. et al. // Chem. Soc. Rev. — 2009. — **38**, N 5. — P. 1330—1352.
9. Hu Z., Deibert B. J., Li J. // Ibid. — 2014. — **43**, N 16. — P. 5815—5840.
10. Cui Y. Zhu F. Chen B., Qian G. // Chem. Commun. — 2015. — **51**, N 35. — P. 7420—7431.
11. Fang Q.-R., Zhu G.-S., Jin Z. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. — 2007. — **46**, N 35. — P. 6638—6642.
12. Yang G.-S., Li M.-N., Li S.-L. et al. // J. Mater. Chem. — 2012. — **22**, N 34. — P. 17947—17953.
13. Yu J., Cui Y., Wu C. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. — 2012. — **51**, N 42. — P. 10542—10545.
14. Dong M.-J., Zhao M., Ou S. et al. // Ibid. — 2014. — **53**. — P. 1575—1579.
15. Yan D., Tang Y., Lin H. et al. // Sci. Rep. — 2014. — **4**. — 4337.
16. Bhattacharjee J., Hussain S. A., Bhattacharjee D. // Spectrochim. acta A. — 2013. — **116**. — P. 148—153.
17. Chou S.-H., Wirth M. J. // J. Phys. Chem. — 1989. — **93**, N 22. — P. 7694—7698.
18. Peyratout C., Donath E., Daehne L. // J. Photochem. and Photobiol. A. — 2001. — **142**, N 1. — P. 51—57.
19. Kapuscinski J., Darzynkiewicz Z., Melamed M. R. // Cytometry. — 1982. — **2**, N 4. — P. 201—211.
20. Kapuscinski J. // J. Histochem. and Cytochem. — 1990. — **38**, N 9. — P. 1323—1329.
21. Gupta A. S., Deshpande R. K., Liu L. et al. // CrystEngComm. — 2012. — **14**, N 18. — P. 5701—5704.



22. Gu J.-M., Kim S.-J., Kim Y., Huh S. // Ibid, N 5. — P. 1819—1824.
23. Cho E.-Y., Gu J.-M., Choi I.-H. et al. // Cryst. Growth Des. — 2014. — **14**, N 10. — P. 5026—5033.
24. Tu B., Pang Q., Wu D. et al. // J. Amer. Chem. Soc. — 2014. — **136**, N 41. — P. 14465—14471.
25. Lampeka Ya. D., Tsymbal L. V., Barna A. V. et al. // Dalton Trans. — 2012. — **41**, N 14. — P. 4118—4125.
26. Lamm M. E., Neville D. M. // J. Phys. Chem. — 1965. — **69**, N 11. — P. 3872—3877.
27. Gaponenko S. V., Germanenko I. N., Stupak A. P. // Appl. Phys. B. — 1994. — **58**, N 4. — P. 283—288.

Поступила в редакцию 24 июля 2015 г.

## Вплив агрегації акридинового оранжевого на люмінесцентні характеристики його композитів з цинквмісним координаційним полімером

*R. I. Gurtoviy<sup>1</sup>, L. V. Tsymbal<sup>1</sup>, S. Shova<sup>2</sup>, Ya. D. Lampeka<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України  
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: lampeka@adamant.net

<sup>2</sup> Institute of Chemistry, Academy of Sciences of Moldova  
Academiei str. 3, Chisinau 2028, Moldova

*Показано, що люмінесцентні характеристики композитів, утворених цинквмісним координаційним полімером  $\{[Zn(L)(NDC)] \cdot 0,5H_2O\}_n$  (L — циклам,  $NDC^{2-}$  — 2,6-нафталіндикарбоксилат) з акридиновим оранжевим, залежать від співвідношення кількості агрегованих та ізольованих молекул барвника, яке, у свою чергу, визначається умовами одержання композитів. При цьому у всіх випадках проявляється перенос енергії з координаційного полімеру на барвник, що приводить до бімодальної люмінесценції композитів.*

**Ключові слова:** координаційні полімери, акридиновий оранжевий, композити, резонансний перенос енергії, бімодальна люмінесценція.

## Influence of the Aggregation of Acridine Orange on the Luminescent Properties of Its Composites with Zinc-Containing Coordination Polymer

*R. I. Gurtoviy<sup>1</sup>, L. V. Tsymbal<sup>1</sup>, S. Shova<sup>2</sup>, Ya. D. Lampeka<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: lampeka@adamant.net

<sup>2</sup> Institute of Chemistry, Academy of Sciences of Moldova  
Academiei str. 3, Chisinau 2028, Moldova

*It is shown that the luminescent characteristics of composites formed by the zinc-containing coordination polymer  $\{[Zn(L)(NDC)] \cdot 0,5H_2O\}_n$  (L — cyclam,  $NDC^{2-}$  — 2,6-naphthalenedicarboxylate) and Acridine Orange depend on the ratio of aggregated and isolated dye molecules which, in its turn, is determined by the conditions of composite preparation. Therewith, in all cases an energy transfer from coordination polymer to dye is observed, resulting in bimodal luminescence of composites.*

**Key words:** coordination polymers, Acridine Orange, composites, resonance energy transfer, bimodal luminescence.