

УДК 546.47, 547.232, 544.723.23/544.142.4, 544.522.123

Влияние строения ароматических нитросоединений на эффективность тушения люминесценции металл-органического каркаса 4,4'-дифенилдикарбоксилата цинка(II)

Р. И. Гуртовой¹, Л. В. Цымбал¹, С. Шова (S. Shova)², Я. Д. Лампека¹

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

² «Petru Poni» Institute of Macromolecular Chemistry
Aleea Grigore Ghica Voda 41A, RO-700487 Iasi, Romania

Показано, что эффективность тушения люминесценции металл-органического каркаса $\{[Zn(L)(DPDC)]\}_n$ (L — 1,4,8,11-тетраазациклотетрадекан; $DPDC^{2-}$ — 4,4'-дифенилдикарбоксилат) ароматическими нитросоединениями зависит от строения последних — нитробензол и нитропроизводные толуола проявляют существенно меньший эффект, чем производные фенола и анилина. Высказано предположение, что в силу пространственных ограничений фотоиндуцированный перенос электрона за счет π -стэкинг взаимодействий в данных системах не реализуется, и более вероятным является механизм резонансного переноса энергии вследствие перекрывания полосы эмиссии люминофора и полос поглощения тушителей.

Ключевые слова: координационные полимеры, цинк(II), дифенилдикарбоксилат, тушение люминесценции, резонансный перенос энергии.

Металл-органические каркасы (МОК) — пористые кристаллические материалы, образующиеся в результате донорно-акцепторных взаимодействий между ионами металлов и полиидентатными органическими лигандами и имеющие, как правило, координационно-полимерную природу, — являются в последнее десятилетие объектами интенсивных исследований. Этот факт объясняется присущими данным соединениям специфическими сорбционными, магнитными, каталитическими и другими свойствами, перспективными для практического применения в различных областях [1—4].

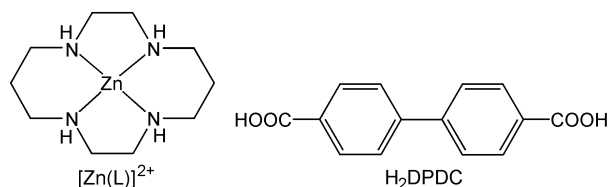
В качестве мостиковых органических лигандов, связывающих ионы металлов в полимерные цепочки в МОК, широко используются ароматические карбоксилаты [5—7], характеризующиеся распространенной системой π -сопряжения и связанными с этим люминесцентными свойствами. Действительно, показано, что карбоксилатсодержащим МОК, образованным ионами металлов с заполненными электронными оболочками, присуща интенсивная люминесценция, которая вызвана π — π^* -переходами в ароматической системе линкера либо с процессами переноса заряда между ионом металла и органическим фрагментом [8]. Такая особенность открывает дополнительные возможности использования МОК в прикладных целях, например как люминоотермометры для биологических объектов [9, 10]. Другим перспективным прикладным направлением является использование данных материалов в сенсорике. В этом случае в качестве аналитического параметра используется изменение интенсивности люминесценции или смещение максимума волны излучения. В данном аспекте преимуществами МОК по сравнению с непористыми материалами похожего строения являются их высокая удельная поверхность, обусловленная наличием микропор, а также возможность дискриминации аналитов вследствие проявления ситового эффекта. Кроме того, селективность взаимодействия между МОК и анализируемым веществом существенно зависит как от природы стенок пор (гидрофобность, наличие центров связывания и др.), так и от химического строения детектируемой молекулы (наличие сопряжения, электронные свойства).

Учитывая имеющийся на сегодня практически неограниченный набор используемых для конструирования МОК металлсодержащих блоков и мостиковых лигандов, это открывает широкие возможности для варьирования сенсорных свойств данных материалов. Действительно, опубликованные литературные данные свидетельствуют, что люминесцентные МОК могут быть успешно использованы для селективного детектирования ионов металлов в растворах или органических веществ как в растворах, так и в газовой фазе [8, 9, 11].

Проблема обнаружения взрывчатых веществ является в настоящее время крайне актуальной. Несмотря на то что работы в данном направлении активно проводились на протяжении многих лет, разработанные методы все еще остаются недостаточно эффективными, имеют существенные ограничения или требуют сложного оборудования. Одними из наиболее распространенных компонентов взрывчатки являются органические нитросоединения, например тринитротолуол (тротил (TNT)), тринитрофенол (пикриновая кислота (TNP)) и др. [12]. Как известно, вещества данного класса (в первую очередь ароматические) являются эффективными тушителями люминесценции органических люминофоров, и на этом эффекте основывается действие большинства предложенных на сегодня сенсоров [8, 9, 11–13]. Процесс тушения в рассматриваемых системах объясняется переносом электрона из возбужденного состояния люминофора на электроноакцепторную молекулу нитросоединения, при этом дополнительным фактором может выступать резонансный перенос энергии [12–14]. В ряде публикаций отмечена существенная роль π – π -взаимодействия между фрагментом МОК и молекулой нитроароматического тушителя, причем в работе [15] строение такого π -аддукта с нитробензолом подтверждено методом рентгеноструктурного анализа. Кроме того, расчеты с помощью теории функционала плотности показывают, что связывание нитробензола за счет π -стэкинга (с дополнительной стабилизацией за счет водородной связи (ВС)) обеспечивает возможность переноса электрона с возбужденного состояния люминофора МОК на молекулу нитробензола, тогда как при связывании только за счет ВС перекрытие орбиталей является недостаточным для переноса электрона [16].

С целью выяснения роли ВС в процессах тушения люминесценции органических люминофоров, входящих в состав МОК, в настоящей работе изучено влияние ароматических нитросоединений различного строения на люминесцентные характеристики МОК, образованного макроциклическим катионом цинка(II) с 1,4,8,11-тетраазациклотетрадеканом

$[Zn(L)]^{2+}$ и ароматическим мостиковым лигандом — дианионом 4,4'-дифенилдикарбоновой кислоты $[DPDC]^{2-}$. В данном соединении катион способен выступать донором протонов в ВС за счет вторичных аминогрупп макроцикла, тогда как дикарбоксилат является люминофором и может проявлять себя как акцептор протонов вследствие наличия некоординированных атомов кислорода карбоксильных групп.



Экспериментальная часть

Использованные в работе коммерчески доступные растворители и реагенты дихлорметан (ДХМ), ацетонитрил, диметилформамид (ДМФА), L, H_2DPDC , триэтиламин (ТЭА), бензол (БЕ), толуол (ТО), анилин (АН), фенол (ФЕ), нитробензол (НВ), 2-, 3- и 4-нитротолуол (2-, 3- и 4-НТ соответственно), 2,4-динитротолуол (24ДНТ), 4-нитрофенол (4НФ), 2,4-динитрофенол (24НФ), 2,4,6-тринитрофенол (ТНФ) и 4-нитроанилин (4НА) имели квалификацию «х. ч.» и использовались без дополнительной очистки. Макроциклический комплекс $[Zn(L)](ClO_4)_2$ получен реакцией перхлората цинка с L в метанольном растворе.

Элементный анализ проводили с использованием анализатора «Carlo Erba 1106». ИК-спектры регистрировали в диапазоне 400 – 4000 см^{-1} на ИК-спектрометре «Spectrum-65» («Perkin-Elmer») с использованием стандартной методики прессования образца с КВг. Спектры люминесценции при комнатной температуре измерены с помощью люминесцентного спектрографа LS-55 («Perkin-Elmer»). Электронные спектры растворов измерены с использованием спектрометра «Specord 210» («Analytik Jena AG»). Для записи дифрактограмм поликристаллических образцов использовали дифрактометр «D8 ADVANCE» «Bruker AXS» (CuK_{α} -излучение).

Рентгеноструктурные исследования монокристалла проводили при температуре 200 К на дифрактометре «Xcalibur E» («Oxford Diffraction»), оснащенном CCD-детектором, как описано ранее [17]. Кристаллографические данные для $\{[Zn(L)(DPDC)] \cdot 0,4DMF \cdot 1,7H_2O\}_n$: $C_{25,2}H_{38,2}N_{4,4}O_{6,1}Zn$, $M = 565,77$, тригональная сингония, пространственная группа $R(-)3$, $a = 26,6162(1)\text{ \AA}$, $b = 26,6162(1)\text{ \AA}$, $c = 11,0674(1)\text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, $V = 6790,0(8)\text{ \AA}^3$, $Z = 9$, $D_{расч} = 1,245\text{ г/см}^3$, $F(000) = 2691,0$, измерено 17937 отражений, из них 2948 независимых ($R_{int} =$

0,0564), $R_1 [I > 2\sigma(I)] = 0,0769$, wR_2 (все данные) = 0,2079.

Получение $\{[\text{Zn}(\text{L})(\text{DPDC})] \cdot 0,2\text{DMF} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**1**). 0,025 г (0,05 ммоль) $\text{Zn}(\text{L})(\text{ClO}_4)_2$ растворяли в 5 мл ДМФА. К полученной смеси методом наложения добавляли раствор 0,008 г (0,03 ммоль) H_2DPDC в 5 мл смеси ДМФА/ТЭА (4 : 1 по объему). Выпавший осадок отфильтровывали, промывали этанолом и высушивали на воздухе. Выход 0,016 г (90,1 %). Данные элементного анализа для $\{[\text{Ni}(\text{L})(\text{DPDC})] \times 0,2\text{DMF} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (рассчитано/найденно, %): N 10,27/10,4; C 52,33/52,2; H 6,95/6,8. ИК-спектр, cm^{-1} : $\nu_{\text{as}}(\text{NH})/\nu_{\text{s}}(\text{NH})$ 3224/3158 (ср.); $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)/\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ 2936/2860 (ср.); $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ 1605, 1560 (с.); $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ 1370 (с.). Монокристалл соединения для рентгеноструктурного анализа был отобран из осадка, выпавшего из реакционной смеси.

Получение пленок 1 на стеклянных пластинках. 20 мг соединения **1** (предварительно обработанного ДХМ на протяжении 7 дней) помещали в 5 мл ДХМ и обрабатывали на ультразвуковой бане мощностью 44 Вт (частота 48 кГц) на протяжении 1,5 ч для получения суспензии, которую наносили на стеклянные пластинки. После испарения ДХМ наносили новую порцию суспензии (7 циклов). Толщина полученных покрытий составляла около 0,1 мм. Для удаления находящихся в порах МОК кристаллосольватных молекул стеклянные пластинки с нанесенными на них пленками соединения **1** были высушены над P_2O_5 при пониженном давлении и температуре 100 °С.

Тушение люминесценции. Стеклянные пластинки с десольватированными пленками соединения **1** помещали по диагонали в кварцевую кювету толщиной 1 см, содержащую 2 мл ацетонитрила. Спектры люминесценции записывали после добавления различных количеств раствора соответствующего вещества в ацетонитриле.

Результаты и обсуждение

Кристаллическая решетка соединения **1** построена из линейных полимерных цепочек, образованных за счет бис-монодентатной мостиковой координации 4,4'-дифенилдикарбоксилата в аксиальные положения макроциклического катиона цинка (расстояние $\text{Zn}—\text{O}$ 2,204 Å). Атомы азота макроциклического лиганда образуют экваториальную плоскость координационного полиэдра иона металла с расстояниями $\text{Zn}—\text{N}$ 2,092 и 2,083 Å. Расстояние $\text{Zn} \dots \text{Zn}$ в цепочке составляет 15,803 Å. Полимерные цепочки перекрещиваются в трех направлениях под углом 120°. Такое взаимное расположение цепочек приводит к образованию одномерных каналов диаметром около 9 Å (рис. 1, а), заполненных в исходном соединении

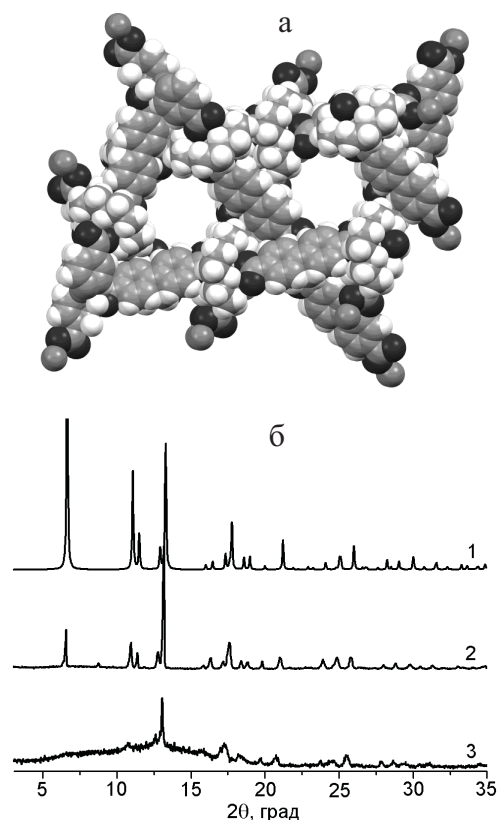


Рис. 1. а — Фрагмент кристаллической решетки соединения **1** с каналами, образующимися в результате перекрестной ориентации линейных полимерных цепочек (кристаллосольватные молекулы ДМФА и воды не показаны); б — дифрактограмма соединения **1**, рассчитанная по данным рентгеноструктурного анализа (1) и дифрактограммы поликристаллического образца **1** до (2) и после (3) активации.

разупорядоченными молекулами ДМФА и воды. Объем каналов, рассчитанный с помощью программы PLATON [18], составляет 1924,6 Å³ (28 % от объема элементарной ячейки). Ароматические кольца 4,4'-дифенилдикарбоксилата окружены тремя макроциклическими фрагментами соседних цепочек, что делает невозможным связывание молекул гостя параллельно плоскости ароматической системы с помощью π -стэкинга. В стенки каналов, образованных главным образом атомами водорода метиленовых и метиновых групп, включены некоординированные атомы кислорода карбоксильных групп мостиковых карбоксилатов и вторичные аминогруппы макроцикла, являющиеся, как отмечалось выше, потенциальными центрами образования ВС. Совпадение дифрактограммы соединения **1**, рассчитанной по данным рентгеноструктурного анализа, и дифрактограммы поликристаллического образца свидетельствует об их аналогичном кристаллическом строе-

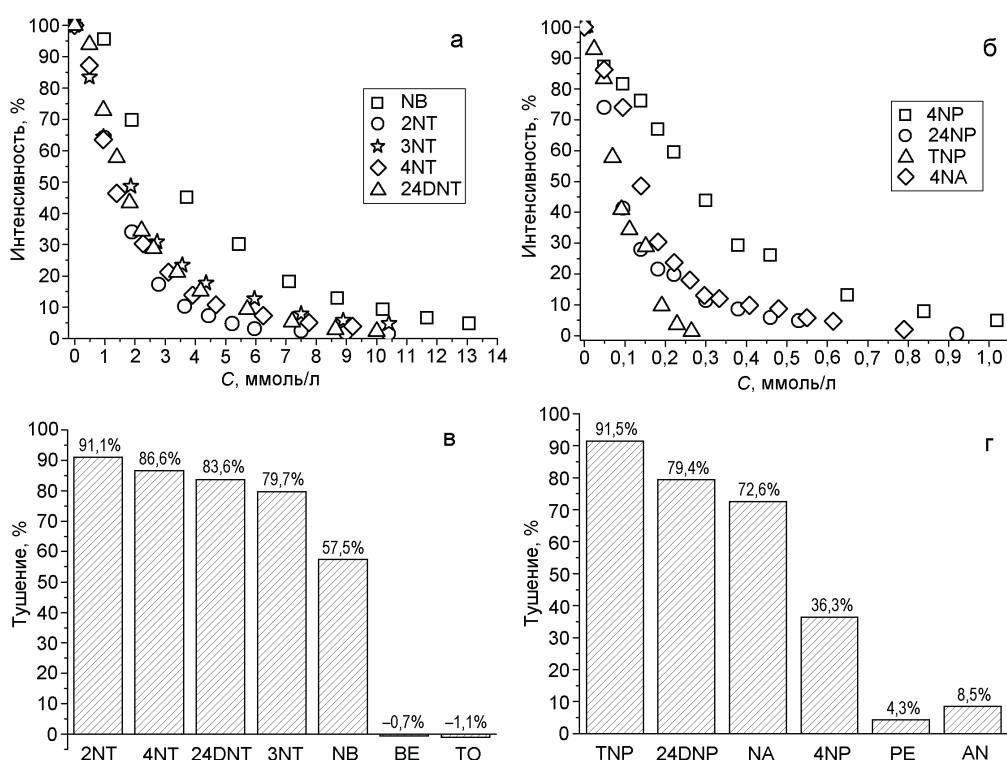


Рис. 2. Зависимость интенсивности люминесценции соединения **1** от концентрации тушителя (а, б) и эффективность тушения люминесценции при концентрации тушителя 4 ммоль/л (в) и 0,2 ммоль/л (4 ммоль/л для PE и AN) (г).

нии, а также о сохранении структуры **1** при десольватации МОК (рис. 1, б).

Натриевая соль дифенилдикарбоксилата характеризуется спектром люминесценции с максимумом около 420 нм ($\lambda_{\text{возб}} = 340$ нм). Спектры люминесценции поликристаллического образца **1**, как и его пленок на поверхности стекла, имеют похожую форму, однако претерпевают гипсохромный сдвиг максимумов к 403 нм ($\lambda_{\text{возб}} = 330$ нм). Десольватация данного МОК и погружение в ацетонитрил также не влияют на форму и положение полос в спектрах возбуждения и излучения пленок **1**. Введение добавок ароматических соединений в рабочий ацетонитрильный раствор приводит к различным эффектам в зависимости от их строения. Так, наличие в растворе соединений, не содержащих нитрозаместителей, практически не влияет на интенсивность люминесценции, приводя лишь к небольшому увеличению (BE, TO) или уменьшению (PE, AN) данного параметра. В то же время в присутствии нитросоединений наблюдается резкое снижение интенсивности эмиссии, вызванное тушением (рис. 2).

В свою очередь, по проявляемому эффекту все изученные нитросоединения можно разделить на две группы. Первую из них составляют вещества, не способные выступать в качестве доноров протона при образовании водородных связей (NB, 2NT, 3NT,

4NT и 24DNT), для которых характерна относительно невысокая эффективность тушения (рис. 2, а). В частности, для мононитропроизводных толуола заметное уменьшение интенсивности эмиссии МОК (около 15 %) наблюдается только при концентрациях около 1 ммоль/л, а ослабление люминесценции на 90 % достигается при концентрациях более 4 ммоль/л. В целом для нитропроизводных толуола не наблюдается существенной зависимости эффективности тушения ни от положения заместителей в ароматическом кольце, ни от их количества. Наименее эффективным тушителем из исследованных соединений оказался нитробензол, для которого 90 % снижение интенсивности люминесценции достигается при концентрациях более 10 ммоль/л (рис. 2, в).

Соединения второй группы, представляющие собой нитропроизводные фенола и анилина, которые могут участвовать в образовании ВС, проявляют значительно более высокую способность к тушению люминесценции (рис. 2, б). Так, для TNP как наиболее активного тушителя заметное снижение интенсивности эмиссии происходит уже при концентрации около 0,05 ммоль/л, а при концентрации 0,2 ммоль/л это снижение составляет около 90 %. При этом в ряду нитрофенолов наблюдается усиление тушения с увеличением количества нитрогрупп в ряду 4NP < 2,4NP < TNP. Необходимо также отметить, что 4-нит-

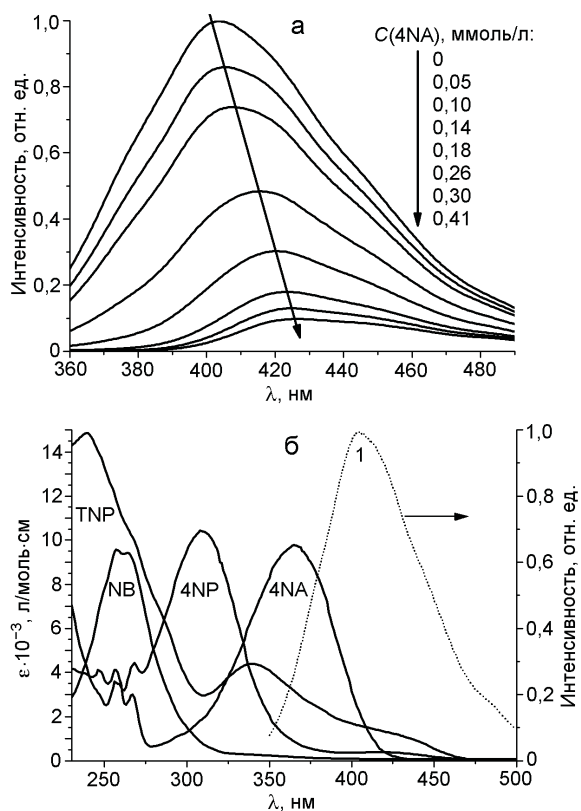


Рис. 3. Зависимость спектра излучения соединения **1** от концентрации 4-нитроанилина (*a*) и спектры поглощения нитросоединений и излучения соединения **1** ($\lambda_{\text{возб}} = 330$ нм) (*б*).

роанилин является более эффективным тушителем, чем 4-нитрофенол (рис. 2, *з*). Кроме того, в отличие от остальных исследованных соединений, добавление 4NA (и в значительно меньшей степени TNP) приводит не только к уменьшению интенсивности люминесценции, но и к bathochromic сдвигу положения максимума полосы излучения МОК **1**. Величина сдвига возрастает с ростом концентрации и при концентрации 4-нитроанилина 0,48 ммоль/л составляет около 25 нм (рис. 3, *a*).

Как уже отмечалось, вследствие стерических затруднений ароматическая система DPDC²⁻ в кристалле **1** является недоступной для π -стэкинга, который является важным условием для реализации механизма фотоиндуцированного переноса электрона [16]. Другим механизмом тушения люминесценции нитросоединениями, предложенным в литературе, является резонансный перенос энергии с МОК на тушитель [12]. Реализацией именно такого механизма в работе [19] объясняется повышенная чувствительность к TNP по сравнению с рядом нитропроизводных бензола и толуола. По нашему мнению, дополнительный вклад в тушение люминес-

ценции также может вносить эффект «фильтра», возникающий за счет перекрытия полос возбуждения и излучения МОК с полосой поглощения нитросоединения [20] (см. рис. 3, *б*). Принимая это во внимание, наблюдаемый bathochromic сдвиг максимума полосы люминесценции **1** с увеличением концентрации 4NA, как и аналогичный эффект, описанный в работе [19], можно объяснить именно проявлением данного эффекта.

Следовательно, более высокая эффективность нитросоединений, содержащих дополнительные полярные функциональные группы ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$), в качестве тушителей люминесценции соединения **1** может объясняться как возможностью более прочного их связывания с каркасом за счет образования ВС, так и более эффективным перекрытием их полос поглощения с полосой излучения люминофора. Следствием первого фактора является концентрирование тушителя в порах МОК, а второй приводит к усилению резонансного переноса энергии между возбужденным состоянием и тушителем и проявлению эффекта «фильтра». В качестве косвенного подтверждения предположения о вкладе нескольких составляющих в механизм тушения люминесценции можно рассматривать тот факт, что кривые зависимости интенсивности люминесценции соединения **1** от концентрации тушителя (рис. 2) (и соответствующие зависимости, построенные в координатах уравнения Штерна — Фольмера) имеют четко выраженный нелинейный характер.

Таким образом, в настоящей работе показано, что ароматические нитросоединения различного строения способны эффективно тушить фотолюминесценцию цинксодержащего МОК **1**, несмотря на то что его кристаллическое строение, вероятно, не позволяет реализовать механизм фотоиндуцированного переноса электрона за счет π -стэкинг взаимодействий. Перекрытие полосы люминесценции данного соединения и полос поглощения нитроароматических соединений делает более вероятным механизм резонансного переноса энергии. Показано, что нитробензол и нитропроизводные толуола являются менее эффективными тушителями, чем производные фенола и анилина. Это можно объяснить более прочным связыванием последних в порах МОК за счет образования водородных связей и эффективным перекрытием их полос поглощения с полосой эмиссии металлокомплексного люминофора. Полученные данные могут быть использованы для разработки эффективных сенсорных материалов для детектирования паров органических соединений различного строения, в том числе компонентов взрывчатых веществ.

С. Шова благодарит Министерство национального образования Румынии, CNCS-UEFISCDI (проект PN-II-ID-PCE-2012-4-0261) за финансовую поддержку работы.

Литература

1. *Metal-organic frameworks design and application* / Ed. L. R. Mac-Gillivray. — Hoboken : John Wiley-VCH Verlag GmbH, 2010.
2. *Functional metal-organic frameworks: Gas storage, separation and catalysis* / Ed. M. Schröder. — New York : Springer, 2010.
3. *Metal-organic frameworks applications from catalysis to gas storage* / Ed. D. Farrusseng. — Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH, 2011.
4. *Metal-organic framework materials* / Eds. L. R. Mac-Gillivray, C. M. Lukehart. — Hoboken : John Wiley and Sons, 2014.
5. Rao C. N. R., Natarajan S., Vaidhyanathan R. // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2004. — **43**, N 12. — P. 1466—1496.
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. — Vol. 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. Müller-Buschbaum K., Beuerle F., Feldmann C. // *Micropor. and Mesopor. Mater.* — 2015. — **216**. — P. 171—199.
12. Sun X., Wang Y., Lei Y. // *Chem. Soc. Rev.* — 2015. — **44**, N 22. — P. 8019—8061.
13. Banerjee D., Hu Z., Li J. // *Dalton Trans.* — 2014. — **43**, N 28. — P. 10668—10685.
14. Asha K. S., Bhattacharyab K., Mandal S. // *J. Mater. Chem. C.* — 2014. — **2**, N 47. — P. 10073—10081.
15. Kim J. H., Lee J. H., Moon D., Moon H. R. // *Inorg. Chem.* — 2013. — **52**, N 2. — P. 589—595.
16. Liu L., Hao J., Shi Y. et al. // *RSC Adv.* — 2015. — **5**, N 4. — P. 3045—3053.
17. Lampeka Ya. D., Tsybalyk L. V., Barna A. V. et al. // *Dalton Trans.* — 2012. — **41**, N 14. — P. 4118—4125.
18. Spek A. L. PLATON, A multipurpose crystallographic tool, v. 1.16, Utrecht University. — Utrecht, The Netherlands, 2001.
19. Nagarkar S. S., Desai A. V., Ghosh S. K. // *Chem. Commun.* — 2014. — **50**, N 64. — P. 8915—8918.
20. Verhoeven J. W. // *Pure Appl. Chem.* — **68**, N 12. — P. 2223—2286.

Поступила в редакцию 10 февраля 2016 г.

Вплив будови ароматичних нітросполук на ефективність гасіння люмінесценції метал-органічного каркасу 4,4'-дифенілдикарбоксилату цинку(II)

Р. І. Гуртовий¹, Л. В. Цимбал¹, С. Шова (S. Shova)², Я. Д. Лампека¹

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

² «Petru Poni» Institute of Macromolecular Chemistry
Aleea Grigore Ghica Voda 41A, RO-700487 Iasi, Romania

Показано, що ефективність гасіння люмінесценції метал-органічного каркасу $\{[Zn(L)(DPDC)]\}_n$ (L — 1,4,8,11-тетраазациклотетрадекан; $DPDC^{2-}$ — 4,4'-дифенілдикарбоксилат) ароматичними нітросполуками залежить від будови останніх — нітробензол і нітропохідні толуолу проявляють суттєво менший ефект, ніж похідні фенолу і аніліну. Висловлено припущення, що через просторові обмеження фотоіндукований перенос електрона за рахунок π -стекінг взаємодій у даних системах не реалізується, і більш вірогідним є механізм резонансного переносу енергії внаслідок перекидання смуги емісії люмінофору і смуг поглинання гасівників.

Ключові слова: координаційні полімери, цинк(II), дифенілдикарбоксилат, гасіння люмінесценції, резонансний перенос енергії.

Influence of the Structure of Aromatic Nitro Compounds on the Efficiency in Luminescence Quenching of Metal–Organic Framework of Zinc(II) 4,4'-Diphenyldicarboxylate

R. I. Gurtovyi¹, L. V. Tsybal¹, S. Shova², Ya. D. Lampeka¹

¹ L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
Prosp. Nauky, 31, Kyiv 03028, Ukraine. E-mail: lampeka@adamant.net

² «Petru Poni» Institute of Macromolecular Chemistry
Aleea Grigore Ghica Voda 41A, RO-700487 Iasi, Romania

It is shown that the efficiency of the luminescence quenching of the metal–organic framework $\{[Zn(L)(DPDC)]\}_n$ (L – 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane, $DPDC^{2-}$ – 4,4'-diphenyldicarboxylate) is dependent on the structure of the latter – nitrobenzene and derivatives of nitrotoluene display much smaller effect than phenol and aniline derivatives. It is suggested that because of spatial constraints the photoinduced electron transfer caused by π -stacking interactions in these systems does not operate and more probable seems to be the mechanism of resonance energy transfer caused by overlap of the emission band of luminophore and the absorption bands of quencher.

Key words: coordination polymers, zinc(II), diphenyldicarboxylate, luminescence quenching, resonance energy transfer.