

УДК 541.49, 541.14: 546.47

Влияние ароматических и алифатических углеводов на спектрально-люминесцентные свойства композитов на основе цинксодержащего координационного полимера и красителей

Р. И. Гуртовой¹, А. А. Ищенко², 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 Институт органической химии НАН Украины
ул. Мурманская, 5, Киев 02260, Украина

Получены новые композиционные материалы на основе пористого люминесцентного цинксодержащего координационного полимера и органических красителей — 5-(4-(диэтиламино)бензильден)-пиримидин-2,4,6(1H,3H,5H)-триона (KR) и метиленового синего (MB). Установлено, что при возбуждении полимерной матрицы композит с KR характеризуется бимодальной люминесценцией вследствие переноса энергии между люминофорами, тогда как в случае композита с MB такой перенос отсутствует. Показано, что в жидких углеводородах в зависимости от их строения наблюдается изменение соотношения интенсивностей эмиссии неорганической и органической составляющих пленок композитов. Обнаружено, что пары нитробензола селективно тушат люминесценцию координационного полимера в исследованных композитах, что открывает возможность использования красителя в качестве внутреннего стандарта в люминесцентных аналитических измерениях.

Ключевые слова: координационные полимеры, металл-органические каркасы, композиты, мероцианин, метиленовый голубой, бимодальная люминесценция, люминесцентные сенсоры.

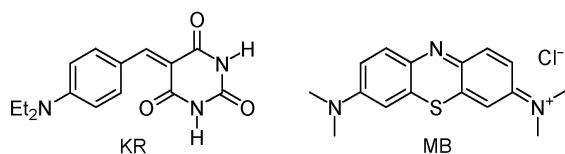
Люминесцентные материалы находят широкое применение в различных областях, в том числе для создания светоизлучающих элементов, при биохимических исследованиях и ряде других [1—3]. Одним из перспективных направлений их использования, активно развивающихся в последнее время, является создание активных элементов сенсорных устройств для анализа химических и биологических систем [2—4]. В последнее время как потенциальные объекты для использования в качестве активных элементов люминесцентных сенсоров широко исследуются металл-органические каркасы (МОК) [5—7]. Такой интерес обусловлен несколькими факторами. В частности, практически неограниченный набор строительных блоков (металлсодержащих узлов и органических линкеров) позволяет в широких пределах изменять люминесцентные свойства МОК, вызванные эмиссией как неорганической составляющей, так и ароматических мостиковых лигандов [8]. Кроме того, соединения этого класса характе-

ризуются специфическими сорбционными свойствами, которые обусловлены упорядоченной пористой структурой и возможностью введения различных функциональных групп, а также варьирования заряда каркаса и природы поверхности пор [9], что позволяет существенным образом влиять на селективность их взаимодействия с потенциальными аналитами. Более того, на сегодня получены материалы на основе МОК, люминесцентные характеристики которых чувствительны к некоторым физическим воздействиям, в частности изменению температуры, pH [5] или действию ионизирующего излучения [10].

В литературе приведены примеры использования люминесцентных МОК для детектирования различных веществ в растворах и газовой фазе. В частности, показана возможность эффективного определения в растворах ионов металлов и неорганических анионов, малых органических молекул, а также биологических объектов, таких как ДНК и тромбин

[5, 11, 12]. Аналитическим сигналом в этих случаях служит тушение или возникновение люминесценции, а также изменение положения максимума полосы эмиссии [12, 13]. Особо интересным представляется решение важной с практической точки зрения задачи обнаружения ароматических нитросоединений, входящих в состав взрывчатых веществ. На сегодня описаны примеры высокоэффективного и селективного их детектирования за счет способности тушить люминесценцию МОК [14—16].

Ранее нами показано, что ароматические нитросоединения являются эффективными тушителями люминесценции МОК $\{[Zn(L)(DPDC)]\}_n$ (**1**), представляющего собой одномерный координационный полимер (КП), образованный макроциклическим катионом цинка $[Zn(L)]^{2+}$ ($L = 1,4,8,11$ -тетрааза-циклотетрадекан) и мостиковым 4,4'-дифенил-дикарбоксилатом ($DPDC^{2-}$) [17]. Кроме того, данный МОК использован для получения композита с органическим красителем акридиновым оранжевым (АО), характеризующегося бимодальной люминесценцией, возникающей в результате частичного переноса энергии с КП на краситель. С его использованием продемонстрирована возможность распознавания паров нитросоединений за счет разного соотношения эффективностей тушения ими эмиссии люминофоров, входящих в состав композита. Кроме того, данный композит может быть использован для определения веществ, не являющихся тушителями люминесценции, однако приводящих к изменению соотношения интенсивностей полос люминесценции, относящихся к разным люминофорам [18]. В свете вышесказанного представлялось целесообразным проверить возможность применения данного подхода при использовании других красителей, в том числе образующих композиты с МОК, в которых не происходит перенос энергии между составляющими. В настоящей работе для получения композитов с МОК **1** использованы два органических красителя: мероцианин 5-(4-(диэтиламино)бензилиден)-пиримидин-2,4,6(1H,3H,5H)-трион (KR) [19, 20] и метиленовый синий (MB). Спектр эмиссии данного КП ($\lambda_{изл} = 403$ нм) перекрывается со спектром поглощения KR ($\lambda_{макс} = 465$ нм), но не перекрывается с аналогичной полосой MB, так как она находится в значительно более длинноволновой области ($\lambda_{макс} = 656$ нм). Такие особенности позволяют ожидать перенос энергии между неорганическим и органическим люминофорами в первом случае и его отсутствие во втором.



Экспериментальная часть

Использованные в работе коммерчески доступные реагенты L, H₂DPDC, MB, триэтиламин и растворители дихлорметан (ДХМ), гексан, диметилформамид (ДМФА), додекан, бензол, толуол, *m*-ксилол, нитробензол имели квалификацию «х. ч.» и использовались без дополнительной очистки. Краситель KR синтезирован и очищен согласно методике [20]. Комплекс $[Zn(L)(ClO_4)_2]$ получен реакцией перхлората цинка с L в метанольном растворе. Металл-органический каркас $\{[Zn(L)(DPDC)] \cdot 0,4DMFA \cdot 1,7H_2O\}_n$ и его активированная форма $\{[Zn(L)(DPDC)]\}_n$ (**1**) получены в соответствии с ранее описанной методикой [17].

Электронные спектры отражения порошков и поглощения пленок измерены на спектрофотометре «Specord 210» («Analytik Jena AG»), а спектры люминесценции — на люминесцентном спектрометре LS-55 («Perkin-Elmer»). Все измерения выполнены при комнатной температуре.

С целью изучения влияния способа получения композитов на люминесцентные характеристики в настоящей работе использованы два подхода к их синтезу. Первый состоял в сорбции красителя пористой матрицей из растворов (композиты **KR@1(A)** и **MB@1(A)**), тогда как композит **KR@1(B)** синтезирован в реакции *in situ* образования МОК в присутствии KR.

В частности, порошкообразные образцы композитов **KR@1(A)** и **MB@1(A)** получены путем сорбции красителей металл-органическим каркасом из ДХМ (KR) или ацетона (MB). Для этого 0,02 г (0,040 ммоль) $\{[Zn(L1)(DPDC)]\}_n$ помещали в 10 мл раствора красителя в соответствующем растворителе ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Через 3 сут смесь отфильтровывали, промывали осадок тем же растворителем и высушивали на воздухе. Композит **KR@1(B)** получен растворением 0,025 г (0,054 ммоль) $[Zn(L)](ClO_4)_2$ в 5 мл раствора KR в ДМФА ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/л) с последующим добавлением методом наложения раствора 0,008 г (0,033 ммоль) H₂DPDC в 4 мл ДМФА и 1 мл триэтиламина. Через неделю оранжевый осадок отфильтровывали, промывали этанолом и высушивали на воздухе.

Пленки МОК **1** на стеклянных пластинках получали нанесением его суспензии в ДХМ, как описано ранее [17]. Пластинки с нанесенным МОК помещали в $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л раствор KR или MB в ДХМ на 3 сут, после этого промывали ДХМ и сушили 5 ч над P₂O₅ при 100 °С и давлении 2 мм рт. ст.

Для измерения спектров флюоресценции пленок композитов стеклянные пластинки помещали по диагонали в кварцевую кювету толщиной 1 см. Для исследования влияния органических веществ кювету с пластинкой заполняли соответствующей жид-

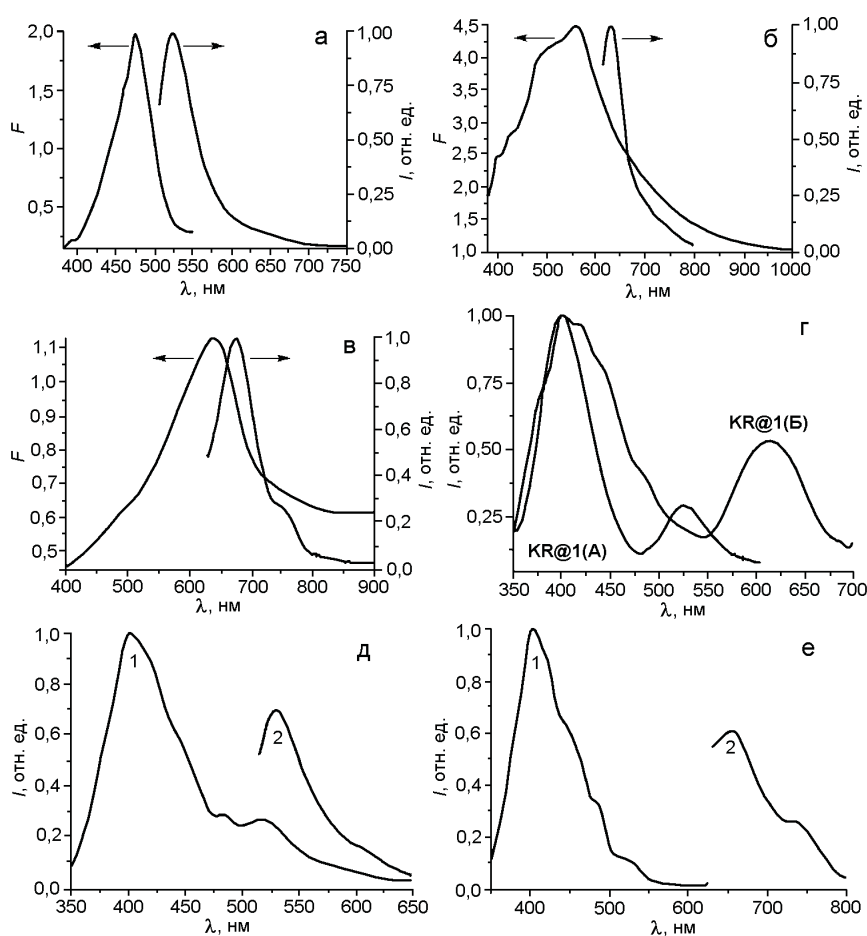


Рис. 1. Спектры диффузного отражения (в координатах функции Кубелки — Мунка, F) и спектры люминесценции (I) порошкообразных образцов композитов **KR@1(A)** ($\lambda_{\text{возб}} = 475$ нм) (а), **KR@1(B)** ($\lambda_{\text{возб}} = 595$ нм) (б) и **MB@1(A)** ($\lambda_{\text{возб}} = 600$ нм) (в); спектры люминесценции порошкообразных композитов **KR@1** при $\lambda_{\text{возб}} = 330$ нм (г); спектры люминесценции пленок композитов **KR@1(A)** (д) и **MB@1(A)** (е) при возбуждении МОК ($\lambda_{\text{возб}} = 330$ нм) (1) и красителя ($\lambda_{\text{возб}} = 475$ и 600 нм для KR и MB соответственно) (2).

костью (гексан, додекан, бензол, толуол и *m*-ксилол). Для исследования влияния паров нитробензола на люминесцентные свойства композитов на дно кюветы помещали около 50 мкл жидкого нитросоединения, избегая его контакта с пленкой.

Результаты и обсуждение

Ранее нами показано, что кристаллическая решетка МОК **1** образована линейными координационно-полимерными цепочками, перекрещивающимися в трех направлениях под углом 120° . Такая упаковка приводит к образованию в кристалле одномерных каналов сечением около 9 \AA , объем которых составляет 28 % от объема элементарной ячейки [17]. Молекулы KR и MB имеют поперечное сечение около 5 \AA , что позволяет им проникать в каналы данного МОК. Альтернативным вариантом локализации молекул красителей может быть их адсорбция на внешней поверхности кристаллов соединения **1**, как

это наблюдалось нами ранее для композита АО с КП $[\text{Zn(L)(NDC)}]_n$ (NDC^{2-} — анион 2,6-нафталиндикарбоновой кислоты) [21].

Поскольку цинксодержащий МОК характеризуется поглощением в ближней УФ-области спектра ($\lambda < 330$ нм), полосы поглощения в видимой области с максимумами при 475, 560 и 640 нм для **KR@1(A)**, **KR@1(B)** и **MB@1(A)** соответственно, наблюдаемые в спектрах диффузного отражения (СДО) полученных композитов (рис. 1, а—в), вызваны наличием в их составе красителей. Для композитов **KR@1(A)** и **MB@1(A)** их положения близки к соответствующим положениям полос поглощения красителей в растворах в ДХМ (465 и 656 нм соответственно). Положение максимума полосы в спектре поглощения пленки композита **KR@1(A)** ($\lambda_{\text{макс}} = 467$ нм) несколько смещено в коротковолновую область по сравнению с порошкообразным образцом, тогда как в

случае композита **MB@1(A)** не наблюдаются отличия в положениях максимума полос поглощения красителя в поликристаллическом образце и пленке, хотя в последнем случае полоса поглощения несколько уширена. Положение максимума в СДО композита **KR@1(B)** близко к таковому для индивидуального красителя в твердом состоянии (560 нм).

Облучение порошкообразных образцов композитов **KR@1(A)** и **KR@1(B)** светом с длиной волны, соответствующей максимуму в их спектрах поглощения, приводит к возникновению эмиссии, которая может быть отнесена к люминесценции красителя (рис. 1, а, б). Максимум этой полосы для **KR@1(A)** находится около 525 нм, что совпадает с положением полосы эмиссии раствора этого красителя в ДХМ. Аналогичная полоса эмиссии характерна и для пленок этого композита. Для **KR@1(B)** наблюдается полоса люминесценции с максимумом при 630 нм, положение которой близко к эмиссии свободного красителя в твердом состоянии (645 нм). На основе сравнения спектральных свойств композитов и KR в растворе и твердом состоянии можно предположить, что различия в спектрах отражения и люминесценции композитов, полученных разными способами, могут быть связаны с различной степенью агрегации красителя в их составе.

При облучении композитов, содержащих KR, светом с длиной волны, соответствующей максимуму полосы в спектре возбуждения МОК **1** ($\lambda_{\text{возб}} = 330$ нм), наблюдается бимодальная эмиссия (рис. 1, г, д). Полоса с максимумом при 403 нм соответствует излучению дифенильных люминофоров КП, а менее интенсивная полоса с максимумом при 525 или 615 нм (для **KR@1(A)** и **KR@1(B)** соответственно) вызвана эмиссией красителя. Проявление бимодальной люминесценции при возбуждении МОК свидетельствует о переносе энергии между компонентами композита, возникающем за счет перекрытия полос эмиссии МОК и поглощения KR, как ранее описано нами для композитов, содержащих АО [18, 21].

В случае композитов MB полоса поглощения красителя находится в существенно более длинноволновой области, чем полоса излучения МОК, что препятствует их перекрытию. Возбуждение композита светом с длиной волны 330 нм приводит к появлению только одной полосы эмиссии (рис. 1, е), соответствующей излучению МОК ($\lambda_{\text{макс}} = 403$ нм). Малый стоксов сдвиг (35 нм) не позволяет использовать для возбуждения люминесценции красителя свет с длиной волны, соответствующей максимуму в спектре его поглощения, поэтому люминесценцию красителя в данном композите возбуждали светом с длиной волны 600 нм. Порошкообразный образец композита **MB@1(A)** при таком возбуждении харак-

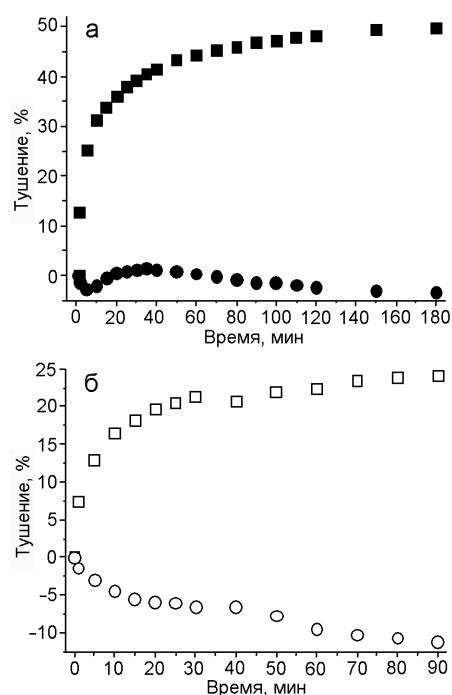


Рис. 2. Изменение интенсивности эмиссии при 403 нм ($\lambda_{\text{возб}} = 330$ нм, ■) и 530 ($\lambda_{\text{возб}} = 475$ нм, ●) для пленки композита **KR@1(A)** (а) и изменение интенсивностей эмиссии при 403 нм ($\lambda_{\text{возб}} = 330$ нм, □) и при 655 нм ($\lambda_{\text{возб}} = 600$ нм, ○) для пленки композита **MB@1(A)** (б) при их нахождении в парах нитробензола.

теризуется полосой эмиссии с максимумом при 675 нм (рис. 1, в), который совпадает с положением максимума излучения MB в растворе. Пленки этого композита проявляют гипсохромный сдвиг положения максимума полосы люминесценции (рис. 1, е, $\lambda_{\text{макс}} = 655$ нм). Таким образом, в случае композита **MB@1(A)** не происходит перекрытие полос излучения МОК и поглощения красителя и, как следствие, не наблюдается перенос энергии между люминофорами.

Присутствие паров нитробензола в газовой фазе приводит к постепенному уменьшению интенсивности люминесценции пленки композита **KR@1(A)** при 403 нм, возникающей за счет возбуждения МОК (рис. 2, а), сопровождающемуся пропорциональным уменьшением интенсивности эмиссии при 530 нм. Такое поведение согласуется с предложенным выше механизмом возбуждения органического люминофора за счет переноса энергии с координационно-полимерной матрицы. В то же время в присутствии паров нитробензола интенсивность люминесценции красителя при возбуждении в максимуме полосы его поглощения для данного композита остается практически неизменной. Следовательно, интенсивность люминесценции красителя в данном случае может

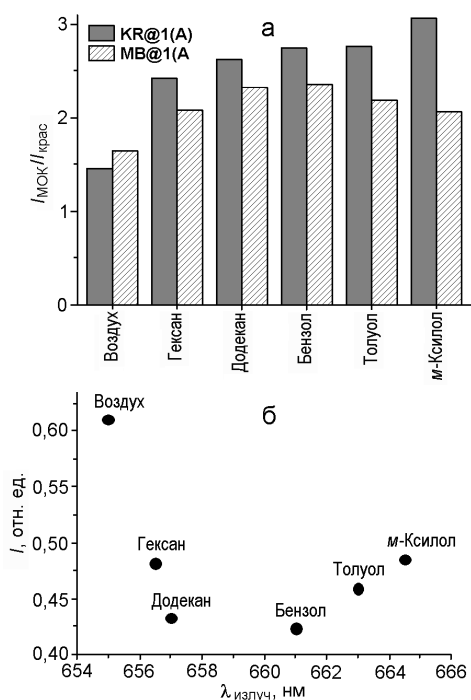


Рис. 3. Соотношения интенсивностей полос люминесценции МОК и красителя в пленках композитов **KR@1(A)** и **MB@1(A)** (а) и диаграмма зависимости положений максимума полосы эмиссии MB и ее интенсивности от природы органической жидкости (б).

быть использована как внутренний стандарт, дающий возможность избежать ошибок, связанных с механическими повреждениями пленки, ее дефектами или другими внешними факторами. Наблюдаемый эффект отличается от описанного ранее для композита **АО@1(A)**, в котором пары нитробензола тушили люминесценцию как МОК, так и красителя [18]. Такое поведение в настоящем случае может свидетельствовать о взаимодействии нитросоединения только с люминофорами МОК, однако для подтверждения данного предположения требуются дополнительные исследования.

Хотя пары нитробензола также гасят эмиссию МОК в композите **MB@1(A)**, их присутствие приводит к небольшому росту интенсивности эмиссии MB при его прямом возбуждении (рис. 2, б). Аналогичное явление сенсibilизации люминесценции МОК органическими соединениями (в частности, ароматическими) отмечалось в литературе и ранее [11].

С целью более детального рассмотрения эффекта среды, в которой находятся композиты, изучено влияние ряда неполярных углеводородов (гексан, додекан, бензол, толуол, м-ксилол) на их люминесцентные свойства. В качестве регистрируемого параметра использовалось соотношение интенсив-

ностей полос эмиссии при возбуждении МОК и красителя (I_{403}/I_{525} для **KR@1(A)** и I_{403}/I_{655} для **MB@1(A)**), которое на воздухе составляет 1,4 и 1,6 соответственно. Как свидетельствуют полученные результаты, погружение пленок композитов в исследуемые жидкости приводит к изменению данного параметра (рис. 3, а), при этом наблюдающиеся изменения являются полностью обратимыми и высушивание пленок на воздухе приводит к восстановлению исходного соотношения. Интересным является тот факт, что в случае пленок композита **MB@1(A)** происходит не только изменение соотношения интенсивностей полос, но и сдвиг положения максимума полосы эмиссии MB. Эти показатели (интенсивность и положение максимума полосы эмиссии MB) могут быть использованы для определения веществ на основе заранее построенной диаграммы (рис. 3, б) [22].

Таким образом, описанные в настоящей работе композиты **KR@1(A)**, **KR@1(B)** и **MB@1(A)** характеризуются наличием двух люминофоров, каждый из которых проявляет характерную фотолюминесценцию при его возбуждении светом с соответствующей длиной волны. В случае перекрытия спектральных полос эмиссии МОК и поглощения красителя (композиты, содержащие KR) происходит перенос энергии между люминофорами, что приводит к появлению бимодальной эмиссии при возбуждении МОК. При этом способ получения композита влияет на положение полос эмиссии, относящихся к люминесценции KR. Под влиянием паров нитробензола люминесценция обоих композитов изменяется сходным образом — происходит уменьшение интенсивности люминесценции МОК, в то время как интенсивность непосредственно возбужденной люминесценции красителя почти не изменяется. Таким образом, люминесценция красителя может быть использована как внутренний стандарт интенсивности. Погружение пленок композитов в неполярные органические жидкости в обоих случаях приводит к изменению соотношения интенсивностей полос эмиссии МОК и красителя. При этом в случае композита **MB@1(A)** происходит также и смещение положения максимума полосы эмиссии MB. Соотношение этих двух факторов может быть использовано для качественного детектирования неполярных органических веществ.

Литература

1. *Luminescent materials and applications* / Ed. A. Kitai. — Hoboken : John Wiley and Sons, 2008.
2. *Instrumental methods of chemical analysis* / Ed. B. K. Sharma. — Meerut : GOEL Publishing House, 2005.

3. *Luminescence biotechnology: instruments and applications* / Eds. K. Van Dyke, C. Van Dyke, K. Woodfork. — London : CRC press, 2002.
4. *De Silva A. P., Fox D. B., Moody T. S., Weir S. M.* // Pure Appl. Chem. — 2009. — **73**, N 3. — P. 503—511.
5. *Zhao D., Cui Y., Yanga Y., Qian G.* // CrystEngComm. — 2016. — **18**, N 21. — P. 3746—3759.
6. *Diamantis S. A., Margariti A., Pournara A. D. et al.* // Inorg. Chem. Front. — 2018. — **5**, N 7. — P. 1493—1511.
7. *Lu K., Aung T., Guo N. et al.* // Adv. Mater. — 2018. — **30**, N 37. — 1707634.
8. *Allendorf M. D., Bauer C. A., Bhakta R. K., Houka R. J. T.* // Chem. Soc. Rev. — 2009. — **38**, N 5. — P. 1330—1352.
9. *Metal-organic framework materials* / Eds. L. R. Mac-Gillivray, C. M. Lukehart. — Hoboken : John Wiley and Sons, 2014.
10. *Doty F. P., Bauer C. A., Skulan A. J. et al.* // Adv. Mater. — 2009. — **21**, N 1. — P. 95—101.
11. *Hu Z., Deiberta B. J., Li J.* // Chem. Soc. Rev. — 2014. — **43**, N 16. — P. 5815—5840.
12. *Müller-Buschbaum K., Beuerle F., Feldmann C.* // Micropor. and Mesopor. Mater. — 2015. — **216**. — P. 171—199.
13. *Meyer L. V., Schönfeld F., Zurawski A. et al.* // Dalton Trans. — 2015. — **44**, N 9. — P. 4070—4079.
14. *Nagarkar S. S., Desai A. V., Ghosh S. K.* // CrystEngComm. — 2016. — **18**, N 17. — P. 2994—3007.
15. *Sun X., Wang Y., Lei Y.* // Chem. Soc. Rev. — 2015. — **44**, N 22. — P. 8019—8061.
16. *Jiang X., Liu Y., Wu P. et al.* // RSC Adv. — 2014. — **4**, N 88. — P. 47357—47360.
17. *Гуртової Р. І., Цымбал Л. В., Шова С., Лампека Я. Д.* // Теорет. і експерим. хімія. — 2016. — **52**, № 1. — С. 40—46. — [Theor. Exp. Chem. — 2016. — **52**, N 1. — P. 44—50 (Engl. Transl.)].
18. *Гуртової Р. І., Лампека Я. Д.* // Теорет. і експерим. хімія. — 2016. — **52**, № 4. — С. 239—243. — [Theor. Exp. Chem. — 2016. — **52**, N 4. — P. 240—245 (Engl. Transl.)].
19. *Красовицкий Б. М., Афанасиади Л. М.* // Препаративная химия органических люминофоров. — Харьков : Фолио, 1997.
20. *Кулинич А. В., Деревянко Н. А., Ищенко А. А.* // Журн. общей химии. — 2006. — **76**, № 9. — С. 1503—1520.
21. *Гуртової Р. І., Цымбал Л. В., Шова С., Лампека Я. Д.* // Теорет. і експерим. хімія. — 2015. — **51**, № 4. — С. 250—255. — [Theor. Exp. Chem. — 2015. — **51**, N 4. — P. 259—265 (Engl. Transl.)].
22. *Hu Z., Pramanik S., Tan K. et al.* // Cryst. Growth Des. — 2013. — **13**, N 10. — P. 4204—4207.

Поступила в редакцию 10 января 2019 г.

В окончательном варианте 18 января 2019 г.

Вплив ароматичних і аліфатичних вуглеводнів на спектрально-люмінесцентні властивості композитів на основі цинквмісного координаційного полімеру та барвників

Р. І. Гуртовий¹, О. О. Ищенко², 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 Інститут органічної хімії НАН України
вул. Мурманська, 5, Київ 02260, Україна

Одержано нові композитні матеріали на основі пористого люмінесцентного цинквмісного координаційного полімеру та органічних барвників — 5-(4-(діетиламіно)бензильден)-піримідин-2,4,6(1H,3H,5H)-тріону (KR) та метиленового синього (MB). Встановлено, що при збудженні полімерної матриці композиту з KR притаманна бімодальна люмінесценція внаслідок переносу енергії між люмінофорами, тоді як у випадку композиту з MB такий перенос відсутній. Показано, що в рідких вуглеводнях у залежності від їх будови спостерігається зміна співвідношення інтенсивностей емісії неорганічної і органічної складових плівок композитів. Знайдено, що пари нітробензолу селективно гасять люмінесценцію координаційного полімеру в досліджених композитах, що відкриває можливість використання барвника як внутрішній стандарт у люмінесцентних аналітичних вимірюваннях.

Ключові слова: координаційні полімери, метал-органічні каркаси, композити, мероціанін, метиленовий синій, бімодальна люмінесценція, люмінесцентні сенсори.

Influence of Aromatic and Aliphatic Hydrocarbons on Spectral and Luminescent Properties of Composites Based on Zinc-Containing Coordination Polymer and Dyes

R. I. Gurtovyi¹, A. A. Ishchenko², Ya. D. Lampeka¹

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

² Institute of Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
Murmanska St., 5, Kyiv 02260, Ukraine

New composite materials based on porous luminescent zinc-containing coordination polymer and organic dyes, namely, 5-(4-(diethylamino)benzylidene)-pyrimidine-2,4,6(1H,3H,5H)-trione (KR) and Methylene Blue (MB), have been prepared. Upon the excitation of polymeric matrix the composite with KR was shown to display dual luminescence caused by energy transfer between the luminophores while in the composite with MB such a transfer is absent. It is shown that the ratio of emission intensities of inorganic and organic constituents of composite films in liquid hydrocarbons depends on the structure of the latter. Nitrobenzene vapor was shown to quench selectively the luminescence of coordination polymer in the composites studied thus offering the possibility to use the dye as internal standard in luminescent analytic measurements.

Key words: coordination polymers, metal–organic frameworks, composites, merocyanine, methylene blue, dual luminescence, luminescent sensors.