На правах рукописи

Юй Сяолинь

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ Eu(III) И Tb(III) С ПОЛИКАРБОКСИЛАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ

1.4.1. Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Новосибирск – 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской Академии наук (ИНХ СО РАН)

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН
Федин Владимир Петрович

Официальные оппоненты:
доктор химических наук
Уточникова Валентина Владимировна
ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», профессор

кандидат химических наук
Кузнецова Ольга Васильевна
ФГБУН Институт «Международный томографический центр» Российской академии наук, г. Новосибирск, старший научный сотрудник

Ведущая организация:
ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, г. Москва

Защита состоится «14» декабря 2023 г. в 10:00
на заседании диссертационного совета 24.1.086.01 на базе ИНХ СО РАН
по адресу: просп. Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН
и на сайте организации по адресу:
http://www.niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovet

Автореферат разослан «31» октября 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук, доцент А.С. Потапов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Лантанидные металл-органические координационные полимеры (Ln-MOF) представляют собой класс соединений, являющийся объектом активных исследований в области неорганической, супрамолекулярной химии и науки о материалах. Высокое координационное число лантанидов, сильная координирующая способность по отношению к карбоксильным группам обеспечивают структурное разнообразие этого класса соединений, а характерные спектры люминесценции позволяют использовать Ln-MOF в таких областях, как обнаружение и определение вредных веществ, производство люминофоров, защита от подделок. Ежегодно появляется большое количество научных результатов, основанных на исследованиях Ln-MOF. В частности, применение Ln-MOF в люминесцентных сенсорах делает обнаружение опасных веществ легкодоступным, не требующим дорогостоящих приборов, специальных помещений и высококвалифицированного персонала. В связи с этим развитие методов синтеза новых Ln-MOF, а также разработка эффективных методик люминесцентного детектирования различных веществ с их помощью имеют большое значение в области промышленного производства, медицины, здравоохранения и безопасности пищевых продуктов.

Несмотря на появление целого ряда люминесцентных сенсоров на основе Ln-MOF, до сих пор существуют такие проблемы, как недостаточно низкий предел обнаружения, недостаточно высокая селективность и недостаточно быстрое время отклика, что ограничивает практическое применение Ln-MOF. Кроме того, применение Ln-MOF в красителях для защиты от подделок все еще имеет такие проблемы, как слабый уровень защиты и сложность практической реализации.

В ходе развития методов синтеза металл-органических координационных полимеров (МОКП) в практику вводятся все новые типы органических строительных блоков, одним из которых являются ароматические поликарбоновые кислоты, дополнительно содержащие эфирные мостики, придающие лигандам конформационную подвижность. Наличие нескольких карбоксильных групп часто приводит к тому, что некоторые из них после образования МОКП остаются в протонированной форме и не участвуют в координации ионами металлов. Благодаря их кислотности, высокой полярности и способности к связыванию как органических соединений, так и ионов металлов, свободные карбоксильные группы в составе МОКП заметным образом изменяют их свойства, увеличивая протонную проводимость, повышая селективность адсорбции газов или люминесцентный отклик на различные вещества. Вместе с тем, координационная химия лантанидов с такими лигандами практически не изучена и в основном описаны соединения с ионами переходных металлов 3d ряда.

Степень разработанности темы исследования

Несмотря на достаточно большое количество опубликованных примеров сенсоров для определения вредных веществ, многие из них имеют ограниченное применение из-за нестабильности в воде и низкой устойчивости при хранении. Более того, существующие Ln-MOF сенсоры имеют недостаточно низкий предел обнаружения Fe^{3+} в воде; не существует эффективного сенсора, способного определять фторхинолоновые антибиотики с высокой селективностью и низким пределом обнаружения; а Ln-MOF сенсоры для быстрого обнаружения очень малых количеств госсипола в воде и пищевом хлопковом масле не были представлены.

Цель диссертационной работы

Разработка подходов к синтезу МОКП на основе ионов лантанидов и поликарбоксилатных лигандов, обладающих способностью к люминесцентному детектированию различных вредных веществ.

Для достижения данной цели были поставлены следующие **задачи**:

- разработка методик синтеза новых МОКП на основе ионов лантанидов, прежде всего – европия(III) и тербия(III) как обладающих наиболее яркой люминесценцией, установление их строения методом рентгеноструктурного анализа (РСА);
- исследование физико-химических свойств полученных МОКП, включая рентгенофазовый анализ, ИК спектроскопию, термический анализ, элементный анализ и другие методы;
- исследование стабильности синтезированных МОКП в воде, в растворах с различным значением pH и при высоких температурах;
- исследование фотофизических свойств синтезированных МОКП, а также отклика их люминесценции на присутствие различных аналитов – ионов металлов, антибиотиков, других токсичных веществ;
- для пористых МОКП – исследование адсорбционных свойств.

Научная новизна

1. Синтезированы первые примеры координационных соединений с анионами 4,4',4"-(бензол-1,3,5-триилтрис(окси))трифталевой кислоты (H_6L^1) в качестве лиганда (NIIC-1-Eu и NIIC-1-Tb), и установлено, что в зависимости от природы иона лантанида могут быть получены молекулярные координационные соединения или цепочечные МОКП.

2. Впервые синтезирован ряд МОКП на основе ионов лантанидов и тетракарбоновых кислот с эфирными фрагментами – 4-(3,5-дикарбоксифенокси)изофталевой кислоты (H_4L^2, серия МОКП NIIC-2-Ln) и 5,5'-(пиридин-2,6-диил–бис(окси))диизофталевой кислоты (H_4L^3, серия МОКП NIIC-3-Ln), структура синтезированных соединений была установлена методом РСА, также они были охарактеризованы комплексом современных физико-химических методов.

3. Впервые для МОКП на основе тетракарбоновых кислот H_4L^2 и H_4L^3 продемонстрирована возможность люминесцентного детектирования

вредных веществ в воде, таких как солей железа(III), антибиотика офлоксацина, фитотоксиканта госсипола.

4. Продемонстрирован пример редкой обратной селективности адсорбции на МОКП NIIC-2-Eu для пары газов CO_2/C_2H_2 с сорбционной емкостью по диоксиду углерода превышающей емкость по ацетилену.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Разработаны методики синтеза новых координационных соединений лантанидов с одним из самых высоких для МОКП квантовым выходом фотолюминесценции до 93 %.

2. Полученные структурные данные депонированы в Кембриджской базе структурных данных и стали доступными для научного сообщества.

3. Показано, что МОКП серии NIIC-2-Ln возможно использовать для обнаружения фитотоксиканта госсипола в воде и пищевом хлопковом масле с самым низким из опубликованных пределов обнаружения 0.76 нмоль/л.

4. Показна возможность использования смешаннометаллического МОКП NIIC-2-$Eu_{0.03}Tb_{0.03}La_{0.94}$ в качестве белого люминофора с высоким коэффициентом цветопередачи CRI 90.

5. Показано, что МОКП NIIC-3-Tb может быть использован для селективного обнаружения ионов Fe^{3+}, офлоксацина или госсипола в воде или физиологических жидкостях с пределами обнаружения в области наномолярных концентраций 2-8 нмоль/л и коротким временем отклика.

6. Предложено использование биметаллических МОКП серии NIIC-3-Eu_xTb_{1-x} в качестве люминесцентных красителей с цветом эмиссии, модулируемым в зависимости от состава МОКП, длины волны возбуждения и задержки времени перед регистрацией спектра люминесценции. Предложено применение данных красителей для нанесения двухмерных QR-кодов для защиты от подделок.

Методология и методы диссертационного исследования

Работа относится к области изучения металл-органических координационных полимеров. Методология исследования включает в себя разработку методик синтеза индивидуальных координационных соединений лантанидов с поликарбоксилатными лигандами, оптимизация методик синтеза с целью получения монокристаллов, пригодных для РСА, изучение состава, строения и физико-химических свойств полученных МОКП. Для характеризации синтезированных соединений использованы следующие физико-химические методы анализа: монокристальный рентгеноструктурный анализ, рентгенофазовый анализ, инфракрасная спектроскопия, электронная спектроскопия в УФ и видимой области, термический анализ и элементный анализ (CHN). Для исследования фотофизических свойств МОКП регистрировались их спектры возбуждения фотолюминесценции и спектры эмиссии в твердой фазе и в виде суспензий в воде или органических растворителях, определялись абсолютные квантовые выхо-

ды, времена жизни возбужденных состояний. Состав смешаннометаллических МОКП устанавливался методом атомно-эмиссионой спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Адсобционные свойства МОКП изучались путем записи изотерм адсорбции газов (азота, диоксида углерода, ацетилена) при различных температурах. Для исследования протонной проводимости МОКП измеряли электрическое сопротивление образцов при различной температуре и относительной влажности.

Положения, выносимые на защиту:

1. Методики синтеза и данные о строении новых МОКП на основе ионов лантанидов и ароматических поликарбоновых кислот.

2. Результаты исследования термической стабильности и устойчивости в воде и органических растворителях синтезированных МОКП.

3. Результаты исследования люминесцентных свойств серий новых МОКП NIIC-1-Ln, NIIC-2-Ln, NIIC-3-Ln.

4. Результаты исследования газоадсорбционных свойств NIIC-2-Eu.

Личный вклад автора

Диссертантом самостоятельно проводились все описанные в экспериментальной части синтезы, интерпретация результатов РФА, ТГА, элементного анализа, ИК-спектров, спектров поглощения и люминесценции. Решение и уточнение структур соединений на основе дифракционных данных проводились диссертантом самостоятельно. Исследование люминесцентных свойств выполнено автором совместно с к.ф.-м.н. Рядуном А.А.. Определение содержания редкоземельных элементов выполнено к.х.н. Гусельниковой Т.Я., запись изотерм адсорбции газов выполнена к.х.н. Коваленко К.А., измерение протонной проводимости выполнено д.х.н. Пономаревой В.Г. (ИХХТ СО РАН), квантово-химические расчеты проводились д.х.н. Потаповым А.С. Обсуждение результатов и подготовка публикаций велись совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Публикации по теме диссертации

Результаты работы представлены в 5 статьях в рецензируемых журналах, индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science и рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований. Опубликованы тезисы 3 докладов на международных научных конференциях.

Степень достоверности результатов исследований

Экспериментальные данные получены с использованием современных физико-химических методов исследования с использованием сертифицированного оборудования. Данные, полученные различными методами, согласуются между собой и воспроизводимы. Результаты работы опубликованы в рецензируемых отечественных и зарубежных журналах, что свидетельствует о признании их достоверности научным сообществом.

Соответствие специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Диссертационная работа соответствует направлениям: 2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами; 6. Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные; 7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов научной специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Объем и структура диссертации

Диссертация изложена на 168 страницах, содержит 112 рисунков и 12 таблиц. Работа состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), экспериментальной части (гл. 2), обсуждения результатов (гл. 3), заключения, выводов, списка литературы (223 ссылки) и приложения.

Работа проводилась по плану НИР Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск), а также в рамках проекта РНФ 23-43-00017 (руководитель В.П. Федин). Исследование было поддержано стипендиальным советом Китая (China Scholarship Council, CSC 202008090088).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснованы актуальность темы исследования, выбор объектов исследования, сформулированы цели работы, приведены основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** представлен обзор литературы, в котором собраны актуальные сведения о лантанидных металл-органических координационных полимерах и их применения. В первой части рассматривается синтез лантанидных металл-органических координационных полимеров, их люминесцентные свойства и выбор органических лигандов. Вторая часть посвящена обзору областей применения лантанидных металл-органических координационных полимеров.

Во **второй главе** описаны методики синтеза всех представленных в работе соединений и данные об их характеризации методами ИК-спектроскопии, порошковой дифракции, рентгеноструктурного, элементного, термогравиметрического анализа и исследовании люминесцентных свойств.

В **третьей главе** обсуждаются полученные в работе результаты.

В завершении работы представлено краткое заключение, основные результаты и выводы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структурные формулы поликарбоновых кислот, использованных для синтеза МОКП в данной работе, представлены на схеме 1.

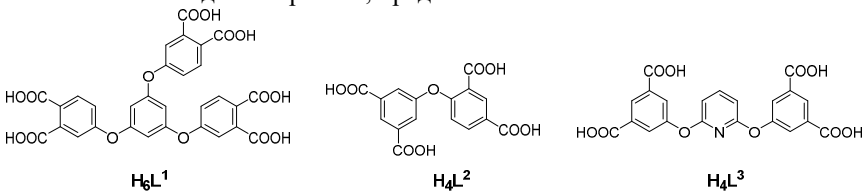

Схема 1. Структурные формулы поликарбоновых кислот.

Серия МОКП NIIC-1-Ln

Координационные соединения $[Tb(H_2O)_5(H_{4.5}L^1)_2]\cdot 6H_2O$ (NIIC-1-Tb) и $\{[Eu(H_2O)_3(H_3L^1)]\cdot(H_2O)_4\}_n$ (NIIC-1-Eu) были получены в виде монокристаллов по реакции гексакарбоновой кислоты H_6L^1 с гексагидратами нитратов металлов (мольное соотношение 1:1) при нагревании в водном растворе. Интересно отметить, что в одинаковых условиях синтеза с использованием нитрата Tb(III) был получен молекулярный комплекс с соотношением M:L = 1:2, тогда как на основе Eu(III) был получен линейный координационный полимер состава 1:1 (рис. 1). Различное координационное поведение Tb^{3+} и Eu^{3+} по отношению к лиганду H_6L^1 в одинаковых условиях может быть связано с известным эффектом лантанидного сжатия. NIIC-1-Tb и NIIC-1-Eu показали типичные для лантанидов люминесцентные свойства, но с невысоким квантовым выходом.

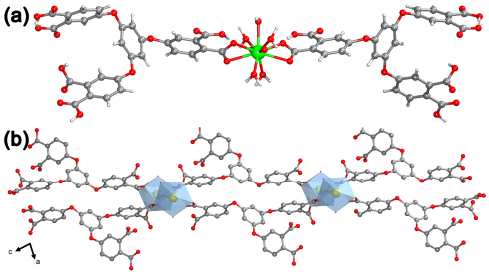

Рис. 1. (a) Молекулярная структура для NIIC-1-Tb. (b) Линейная цепь координационного полимера для NIIC-1-Eu.

Серия МОКП NIIC-2-Ln

$\{[Tb(H_2O)(HL^2)]\cdot 0.5MeCN\cdot 0.25H_2O\}_n$ (NIIC-2-Tb) и $\{[Eu(H_2O)(HL^2)]\cdot 0.5MeCN\cdot 0.25H_2O\}_n$ (NIIC-2-Eu) получены с высокими выходами в условиях сольвотермального синтеза при нагревании 120 ºC

тетракарбоновой кислоты H_4L^2 и гексагидратов нитратов металлов в смеси растворителей ацетонитрил-вода 1:1.

Кристаллическая структура NIIC-2-Tb и NIIC-2-Eu установлена методом РСА. Соединения NIIC-2-Tb и NIIC-2-Eu изоструктурны, ниже в качестве примера описана кристаллическая структура NIIC-2-Tb. Координационный полимер NIIC-2-Tb кристаллизуется в триклинной системе, пространственная группа P-1. Асимметричная единица NIIC-2-Tb содержит один независимый ион Tb^{3+}, один анион кислоты, одну координированную молекулу воды, сольватную молекулу ацетонитрила с заселенностью 0.5 и сольватную молекулу воды с заселенностью 0.25 (рис. 2a). Каждый ион Tb^{3+} имеет координационное число 8 и связан с одним атомом кислорода молекулы воды и семью атомами кислорода семи различных анионов $(HL^2)^{3-}$, шесть из которых относятся к карбоксилатным группам, а один – к протонированной карбоксильной группе. На основании расчетов по программе SHAPE 2.1, для Tb^{3+} может быть определена конфигурация двугранной тригональной призмы (рис. 2b). Катионы тербия(III) связаны чередующимися двумя и четырьмя мостиковыми карбоксилатными группами в линейные цепочки, ориентированные вдоль кристаллографической оси *a* (рис. 2c). Эти цепочки соединены органическими линкерами по двум другим направлениям в трехмерный каркас (рис. 2d). Рассчитанный доля свободного пространства в структуре NIIC-2-Tb составляет 19 % от объема элементарной ячейки после удаления гостевых молекул растворителя (рис. 2e). По данным программы ToposPro, каркас может быть упрощен до бинодальной 3,6-связной сети с точечным символом $\{4^3\}_2\{4^6\cdot6^6\cdot8^3\}$, относящейся к типу топологии kgd (рис. 2f).

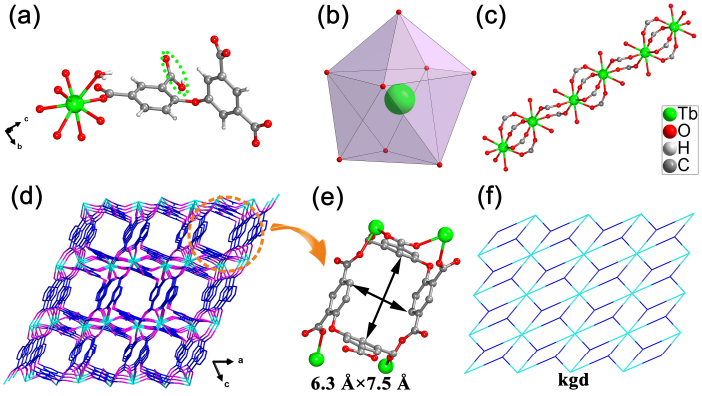

Рис. 2. (a) Асимметричная единица NIIC-2-Tb, сольватные молекулы ацетонитрила и воды не показаны. (b) Координационное окружение иона Tb^{3+}. (c) Линейная цепь, образованная координационными связями Tb-O. (d) Трехмерная каркасная структура NIIC-2-Tb. (e) Окружение и размеры каналов в структуре NIIC-2-Tb. (f) Упрощенный топологический граф NIIC-2-Tb с 3-связанными и 6-связанными узлами.

Результаты РФА показали, что NIIC-2-Tb и NIIC-2-Eu устойчивы в воде в течение 7 дней и при разных значениях pH. Результаты ТГА показывают, что после удаления воды и ацетонитрила они обладают высокой термической стабильностью до 400 ºC в инертной атмосфере.

Спектры люминесценции показывают характерную узкополосную эмиссию Tb^{3+} и Eu^{3+}. Квантовый выход NIIC-2-Tb составляет 44 %, а квантовый выход NIIC-2-Eu составляет 15 %. Время жизни возбужденного состояния NIIC-2-Tb составляет 1.29 мс, а NIIC-2-Eu – 0.53 мс. После нагревания в вакууме их квантовые выходы и времена жизни значительно увеличились из-за удаления координированной воды.

Получены образцы, содержащие три разных иона лантанида (La^{3+}, Tb^{3+} и Eu^{3+}) (рис. 3a). Цветовые координаты (0.31, 0.32) NIIC-2-$Eu_{0.03}Tb_{0.03}La_{0.94}$ близки к чистому белому цвету (0.33, 0.33), излучение имеет высокую цветовую температуру (6516 K) и очень хороший коэффициент цветопередачи 90. Для дальнейшей проверки потенциала применения NIIC-2-$Eu_{0.03}Tb_{0.03}La_{0.94}$ для получения излучения белого света в реальных условиях порошок был равномерно нанесен на УФ-светодиоды с излучением 365 нм, и таким образом было изготовлено светодиодное светоизлучающее устройство с белым цветом излучения, пригодное для освещения в повседневной жизни (рис. 3b).

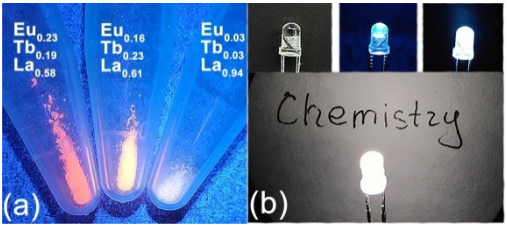

Рис. 3. (a) Люминесценция NIIC-2-$Eu_xTb_yLa_{1-x-y}$ под УФ лампой с длиной волны 365 нм. (b) Фотографии светодиода (выключенного и включенного) до и после покрытия порошком NIIC-2-$Eu_{0.03}Tb_{0.03}La_{0.94}$.

Высокая гидролитическая и термическая стабильность, а также высокий квантовый выход фотолюминесценции NIIC-2-Tb и NIIC-2-Eu делают их перспективными для использования в качестве люминесцентных сенсоров. Нами были изучены сенсорные свойства NIIC-2-Eu и NIIC-2-Tb в водной суспензии для обнаружения ионов металлов. Результаты экспериментов по тушению люминесценции ионами железа показывают, что NIIC-2 является высокоселективным для ионов железа и обнаружению не мешают другие ионы (рис. 4a). В диапазоне низких концентраций 0.020-0.074 ммоль/л для NIIC-2-Eu наблюдалась линейная зависимость по уравнению Штерна-Фольмера (рис. 4b), а значения K_{SV} составило $8.37 \cdot 10^3$ M^{-1}. Рассчитанный предел обнаружения Fe^{3+} для NIIC-2-Eu составил 4.32 мкмоль/л. В диапазоне еще более низких концентраций 0.5-3.9 мкмоль/л для NIIC-2-Tb также наблюдалась линейная зависимость Штерна-Фольмера (рис. 4c), значение K_{SV} составило $6.75 \cdot 10^4$ M^{-1}, а предел обнаружения составил 0.23 мкмоль/л.

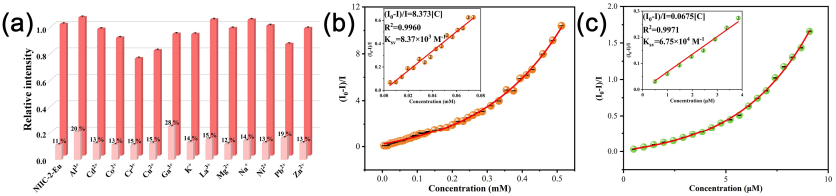

Рис. 4. (a) Относительные интенсивности эмиссии (при 625 нм) NIIC-2-Eu в присутствии равных концентраций Fe^{3+} (10^{-3} моль/л) и других катионов металлов. Цифрами обозначено тушение люминесценции относительно водной суспензии NIIC-2-Eu. (b) Графики Штерна-Фольмера для тушения люминесценции NIIC-2-Eu в присутствии Fe^{3+}; (c) графики Штерна-Фольмера для тушения люминесценции NIIC-2-Tb в присутствии Fe^{3+}.

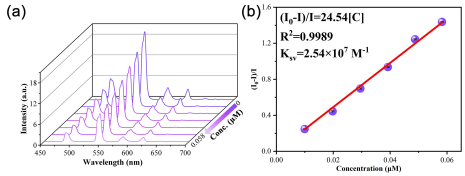

Рис. 5. (a) Спектры эмиссии (λ_{ex}=285 нм) водной суспензии NIIC-2-Tb с различными концентрациями госсипола (шаг 0.01 мкмоль/л). (b) График Штерна-Фольмера для тушения люминесценции NIIC-2-Tb госсиполом.

Учитывая, что NIIC-2-Tb обладает более высокой чувствительностью к тушению Fe^{3+}, чем NIIC-2-Eu, мы выбрали NIIC-2-Tb для детального изучения его люминесцентного отклика на госсипол. В диапазоне концентраций госсипола 0.01-0.06 мкмоль/л наблюдалось тушение люминесценции с линейной зависимостью Штерна-Фольмера (R^2 = 0.9989) с исключительно высокой константой тушения K_{SV}, равной $2.45 \cdot 10^7$ M^{-1} (рис. 5). Рассчитанный предел обнаружения составил 0.76 нмоль/л, что на два порядка превышает лучшие опубликованные значения для других сенсоров на основе МОКП. Кроме того, NIIC-2-Tb является первым примером высокоэффективного сенсора на госсипол в воде.

Учитывая отличный сенсорный отклик NIIC-2-Tb на госсипол в воде, была оценена возможность его практического использования для анализа плазмы крови. Тушение люминесценции NIIC-2-Tb изучалось в присутствии некоторых потенциально мешающих соединений, используемых в качестве моделей плазмы крови человека. Введение равных количеств госсипола (C = 10^{-6} моль/л) в каждый раствор вызывало практически идентичное тушение люминесценции, что свидетельствует о селективности обнаружения госсипола на фоне компонентов плазмы крови.

Для обнаружения госсипола в образцах хлопкового масла флуориметрическое титрование проводили в суспензии в этаноле. В диапазоне низких концентраций госсипола 0.01-0.05 мкмоль/л (рис. 6a) наблюдалась линейная зависимость Штерна-Фольмера (рис. 6b), значение K_{SV} составляет $7.94 \cdot 10^6$ M^{-1}, а предел обнаружения госсипола составил 1.89 нмоль/л,

что является самым низким значением из всех известных в литературе. После добавления к этанольной суспензии NIIC-2-Tb 10 мкл нерафинированного хлопкового масла, пищевого (рафинированного) хлопкового масла, оливкового и подсолнечного масел интенсивность люминесценции снижается на 77 %, 33 %, 9 % и 14 %, соответственно (рис. 6c). Это свидетельствует о незначительном влиянии оливкового и подсолнечного масел на интенсивность люминесценции NIIC-2-Tb, а также о том, что и нерафинированное, и пищевое хлопковое масло содержат госсипол, причем в рафинированном хлопковом масле содержание госсипола меньше. Изменение интенсивности люминесценции при добавлении нерафинированного масла видно невооруженным глазом под УФ лампой с длиной волны 365 нм, что позволяет легко обнаружить госсипол в образцах хлопкового масла (рис. 6d).

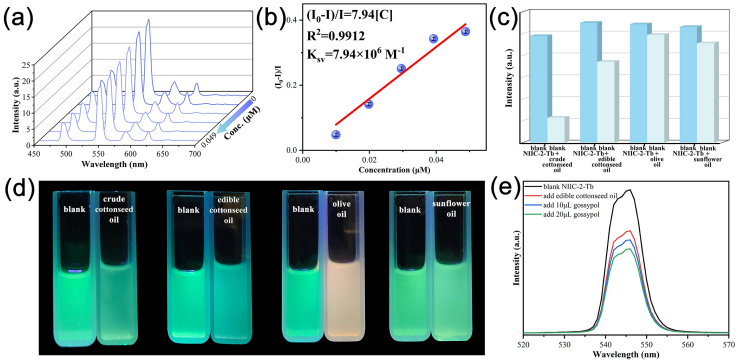

Рис. 6. (a) Спектры люминесценции (λ_{ex}=285 нм) суспензии NIIC-2-Tb в этаноле с различными концентрациями госсипола. (b) График Штерна-Фольмера и линейная зависимость $(I_0-I)/I$ - C для определения госсипола. (c) Интенсивности эмиссии (при 546 нм, λ_{ex}=285 нм) NIIC-2-Tb до и после добавления различных видов кулинарных масел (10 мкл). (d) Фотографии суспензий NIIC-2-Tb до и после добавления 40 мкл различных видов масел под УФ лампой при 365 нм. (e) Спектры эмиссии (λ_{ex}=285 нм) NIIC-2-Tb после добавления пищевого хлопкового масла (10 мкл) и двух аликвот (10 мкл) раствора госсипола в этаноле ($C_{госсипол}=2\cdot10^{-6}$ моль/л).

Для дополнительной проверки возможности обнаружения госсипола в пищевом хлопковом масле в образец (10 мкл) пищевого хлопкового масла добавляли 0.01 мкг госсипола (10 мкл $2\cdot10^{-6}$ моль/л раствора). Измерение тушения люминесценции для образца масла с добавлением 0.01 мкг госсипола и образца, содержащего дополнительно 0.01 мкг госсипола, показывает, что равные количества госсипола приводят к близким значениям относительного тушения (0.098 и 0.106, рис. 6e). Таким образом, многочисленные природные компоненты хлопкового масла (насыщенные и ненасыщенные триглицериды, токоферолы, токотриенолы, тритерпеновые спирты, фосфолипиды и др.) не влияют на определение госсипола и ли-

нейность концентрационной зависимости тушения люминесценции, что позволяет проводить количественное определение госсипола даже при низком содержании (1 ppm) с хорошей точностью.

Для исследования механизма тушения люминесценции были рассчитаны энергии граничных орбиталей лиганда в NIIC-2-Tb и госсипола с помощью теории функционала плотности (DFT). Энергия НСМО NIIC-2-Tb выше энергии НСМО госсипола, а энергия ВЗМО NIIC-2-Tb ниже энергии ВЗМО госсипола, что указывает на возможность двух типов фотоиндуцированного переноса электронов (d-PET и a-PET), приводящего к уменьшению числа эмиссионных состояний и тушению люминесценции, а значит, к сверхнизкому пределу обнаружения госсипола сенсором NIIC-2-Tb.

Изучена адсорбция CO_2 и ацетилена на активированном каркасе NIIC-2-Eu, при этом наблюдалась более высокая адсорбционная емкость по CO_2 в сравнении с ацетиленом (рис. 7). Коэффициенты селективности CO_2/C_2H_2 NIIC-2-Eu, рассчитанные методом IAST для эквимолярной смеси при давлении 1 бар, составили 1.3 при 273 K. Причина обратной селективности адсорбции CO_2 по отношению к C_2H_2 может быть объяснена несколькими взаимосвязанными факторами: (i) узкие гофрированные каналы более предпочтительны для более коротких молекул CO_2, чем для более длинных молекул C_2H_2; (ii) рассчитанная изостерическая теплота адсорбции выше для CO_2, чем для C_2H_2 (iii) протонированные карбоксильные группы внутри каналов NIIC-2-Eu могут образовывать водородные связи с атомами кислорода CO_2. Несмотря на низкие коэффициенты селективности, соединение NIIC-2-Eu представляет собой интересный пример необычной и редкой обратной селективности для бинарной смеси CO_2/C_2H_2.

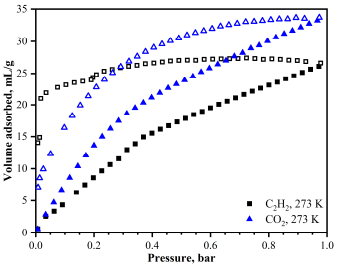

Рис. 7. Изотермы адсорбции-десорбции диоксида углерода и ацетилена при 273 K.

Некоординированные карбоксильные группы в структуре NIIC-2-Eu потенциально могут выступать в качестве источника протонов, поэтому можно ожидать проявления у данного МОКП протонной проводимости. Показано, что протонная проводимость NIIC-2-Eu сильно зависит от парциального давления водяного пара и возрастает на 5 порядков при увеличении относительной влажности от 7 до 100 %, что связано с увеличением степени заполнения каналов в пористой структуре молекулами воды. При RH = 100 % протонная проводимость достигает достаточно высокого значения $3 \cdot 10^{-4}$ См·см$^{-1}$ при 21 °C, а при 50 °C значение протонной проводимости возрастает до $8 \cdot 10^{-4}$ См·см$^{-1}$. Энергия активации переноса протона E_a для NIIC-2-Eu, рассчитанная из графика Аррениуса, составила 0.38 эВ,

что характерно для механизма переноса протонов Гротгуса в водных электролитах.

Серия МОКП NIIC-3-Ln

Соединения $\{[La(H_2O)_4(HL^3)(H_4L^3)]\cdot 2H_2O\}_n$ (NIIC-3-La), $\{[Tb(H_2O)(HL^2)]\cdot 0.5MeCN\cdot 0.25H_2O\}_n$ (NIIC-2-Tb) и $\{[Eu(H_2O)(HL^2)]\cdot 0.5MeCN\cdot 0.25H_2O\}_n$ (NIIC-2-Eu) были получены с высоким выходом по реакции нитратов лантанидов и тетракарбоновой кислоты H_4L^3 в смеси растворителей вода-ацетонитрил (1:1) в условиях сольвотермального синтеза при 120 °C.

По данным РСА, соединение NIIC-3-La кристаллизуется в триклинной сингонии, пространственная группа P-1. Асимметрическая единица включает один ион La^{3+} и две формы лиганда - частично депротонированную и нейтральную, а также четыре координированные и две сольватные молекулы воды (рис. 8a). Координационное число иона La^{3+} равно девяти, он координирует одну нейтральную молекулу H_4L^3 через один атом кислорода карбоксильной группы и три аниона HL^{3-}, причем для двух из них наблюдается монодентатная координация карбоксилатной группы, а для одного - бидентатная. Оставшиеся четыре координационных места заняты молекулами воды.

В кристаллической структуре соединения NIIC-3-La каждый ион La^{3+} связан мостиковыми анионами HL^{3-} с двумя другими катионами La^{3+} в линейные цепочки координационного полимера, ориентированными вдоль кристаллографической оси a (рис. 8b).

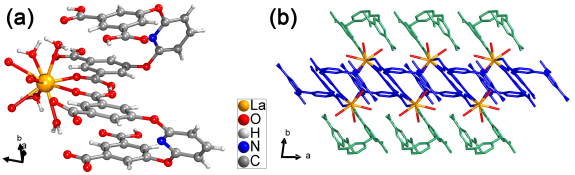

Рис. 8. Строение NIIC-3-La: (a) строение асимметрической единицы; (b) линейные цепи МОКП, депротонированные лиганды ($(HL^3)^{3-}$) показаны синим цветом, протонированные (H_4L^3) – зеленым.

Рентгеноструктурный анализ показал, что NIIC-3-Tb и NIIC-3-Eu изоструктурны и кристаллизуются в триклинной кристаллической системе, пространственная группа P-1. Асимметричная единица состоит из катиона Ln^{3+}, аниона $(HL^3)^{3-}$ и трех координированных молекул воды (рис. 9a). Координационная сфера каждого катиона Ln^{3+} состоит из пяти атомов кислорода четырех лигандов $(HL^3)^{3-}$ и трех атомов кислорода координированных молекул воды и по форме близка к дважды наращенной треугольной призме. Вторичный строительный блок структуры может быть сведен к двум катионам Ln^{3+}, связанным мостиковыми карбоксилатными группами двух анионов $(HL^3)^{3-}$ (рис. 9b). Эти биядерные блоки соединены четырьмя дру-

гими лигандами $(HL^3)^{3-}$ в двух направлениях с образованием двумерных слоев, расположенных параллельно кристаллографической плоскости *ab* (рис. 9b). Топология слоя может быть описана как 4,12-сеть с точечным символом $\{3^{12}\cdot4^{32}\cdot5^{17}\cdot6^5\}\{3^3\cdot4^3\}_2$ (рис. 9c). Интересно отметить, что между слоями NIIC-3-Ln, упакованными вдоль кристаллографической оси *c*, не обнаружено специфических взаимодействий, таких как π-π стэкинг или водородные связи (рис. 9d). Это может приводить к легкому расслаиванию и образованию моно- или малослойных дисперсий.

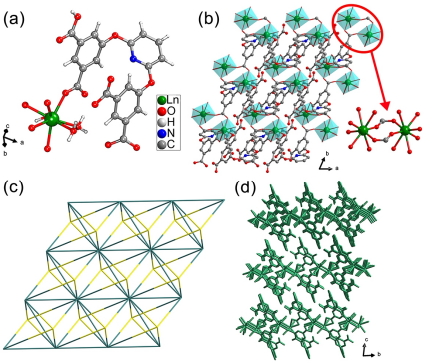

Рис. 9. (a) Асимметричная единица NIIC-3-Ln. (b) Двумерный слой NIIC-3-Ln. (c) Схематическое изображение топологии слоев NIIC-3-Ln (цветовой код: Ln^{3+} - зеленый; $(HL^3)^{3-}$ - желтый). (d) Упаковка слоев NIIC-3-Ln.

Термогравиметрический анализ NIIC-3-Tb и NIIC-3-Eu показал, что в интервале температур от 150 до 480 °C в атмосфере гелия изменения массы не наблюдается, что свидетельствует о хорошей термической стабильности этих соединений. Кроме того, NIIC-3-Tb также демонстрирует отличную термическую стабильность при нагревании на воздухе до 450 °C. РФА подтверждает фазовую чистоту и сохранение структуры NIIC-3-Ln после погружения в воду на 7 дней при 25 °C и даже при 100 °C, а также при различных значениях pH от 2 до 12 при 25 °C в течение не менее 3 часов.

В спектрах люминесценции NIIC-3-Tb и NIIC-3-Eu наблюдаются характерные пики эмиссии катионов Tb^{3+} и Eu^{3+} с временами жизни люминесценции 0.79 мс и 0.27 мс, соответственно. Примечательно, что NIIC-3-Tb продемонстрировал очень высокий квантовый выход фотолюминесценции, 93 %, в то же время, для NIIC-3-Eu квантовый выход составил всего 3 % (λ_{ex}= 300 нм).

Использование смешанных лантанидных соединений позволяет добиться модуляции цвета излучения. Регулируя молярные соотношения исходных нитратов Eu(III) и Tb(III), была успешно получена серия биметаллических координационных полимеров NIIC-3-Eu_xTb_{1-x} с люминесценцией разного цвета (рис.10a, b). Мы выбрали образец с содержанием Tb и Eu 50 % и изучили процесс изменения спектра люминесценции во времени (рис.10c,

d). Результаты показывают, что излучение Eu^{3+} затухает быстрее, чем Tb^{3+}. Поэтому цвет меняется с красного на желтый, а затем на зеленый в течение одной миллисекунды (рис.10e), что может быть использовано при создании люминесцентных красителей.

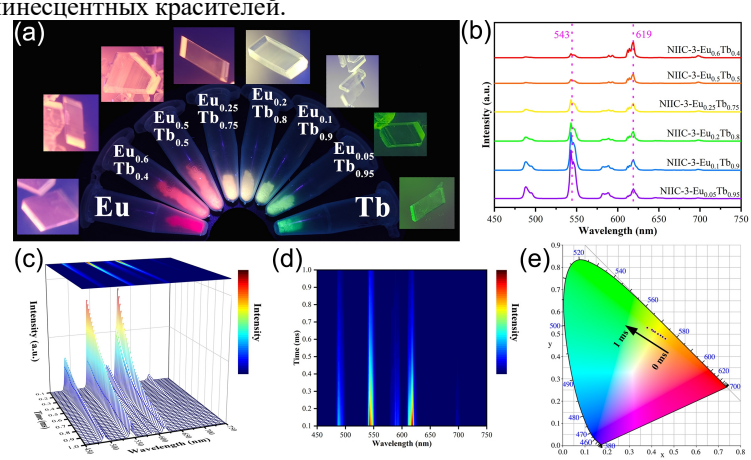

Рис. 10. (a) Фотографии серии монокристаллов и порошков моно- и биметаллических координационных полимеров NIIC-3-Eu_xTb_{1-x} под УФ лампой с длиной волны 365 нм. (b) Спектры люминесценции биметаллических координационных полимеров NIIC-3-Eu_xTb_{1-x} (λ_{ex} = 300 нм). (c) Разрешенные во времени спектры люминесценции NIIC-3-$Eu_{0.5}Tb_{0.5}$. (d) Карта изменения интенсивности время-разрешенного спектра люминесценции для NIIC-3-$Eu_{0.5}Tb_{0.5}$. (e) Цветовая диаграмма CIE-1931, показывающая изменение цвета излучения NIIC-3-$Eu_{0.5}Tb_{0.5}$ с течением времени.

Учитывая высокую стабильность в воде и высокий квантовый выход NIIC-3-Tb, этот МОКП был исследован в качестве люминесцентного сенсора для трех типов вредных веществ в воде – катионов металлов, антибиотиков и госсипола.

Результаты экспериментов по тушению люминесценции ионами железа показывают, что NIIC-3-Tb является высокоселективным для ионов железа и обнаружению не мешают другие ионы (рис. 11a). Предел обнаружения железа для NIIC-3-Tb составил 8.6 нмоль/л (рис. 11b). Время отклика с полным тушением люминесценции составляет не более 45 секунд (рис. 11c). Следует отметить, что для обнаружения железа(III) был получен самый низкий среди известных МОКП предел обнаружения.

NIIC-3-Tb имеет уникальную селективность люминесцентного отклика на антибиотик офлоксацин (OFX), в том числе по сравнению с антибиотиками той же группы ципрофлоксацином (CIP) и норфлоксацином (NOR, рис. 12a). Предел обнаружения OFX составил 3.9 нмоль/л (рис. 12b), время отклика с полным тушением люминесценции – не более 35 секунд (рис. 12c). Поскольку OFX часто требуется определять в биологических жидкостях, мы смоделировали состав плазмы крови человека и мочи и провели эксперименты по тушению люминесценции. Результаты показали, что

добавление малых количеств OFX к типичным компонентам плазмы крови и мочи вызывает одинаковую степень тушения. Следует отметить, что NIIC-3-Tb является первым примером МОКП, сочетающим низкий предел обнаружения и высокую селективность по отношению к OFX.

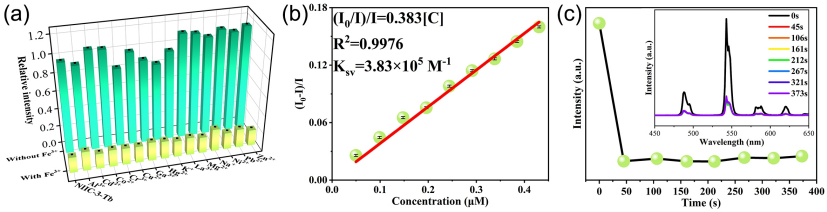

Рис. 11. (a) Относительная интенсивность люминесценции NIIC-3-Tb при 543 нм в присутствии различных катионов металлов с добавлением и без добавления Fe^{3+}; (b) график Штерна-Фольмера для определения Fe^{3+}; (c) зависимость интенсивности люминесценции от времени и спектры люминесценции суспензии NIIC-3-Tb, снятые через различное время после добавления Fe^{3+} (вставка).

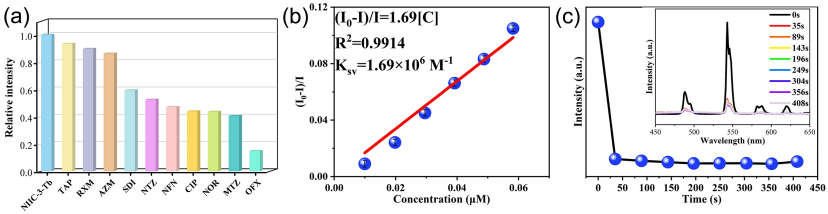

Рис. 12. (a) Относительная интенсивность люминесценции NIIC-3-Tb при 543 нм в растворах антибиотиков; (b) график Штерна-Фольмера NIIC-3-Tb для определения OFX; (c) зависимость интенсивности люминесценции от времени и спектры люминесценции суспензии NIIC-3-Tb, снятые через различное время после добавления OFX (вставка).

Результаты экспериментов по титрованию госсипола в воде показали наличие зависимости интенсивности люминесценции NIIC-3-Tb от концентрации госсипола при очень низких концентрациях (рис. 13a). Предел обнаружения составил 2.3 нмоль/л, время отклика с полным тушением люминесценции составляет около 90 секунд (рис. 13b, c). Типичные компоненты плазмы крови и мочи не влияют на обнаружение госсипола с помощью NIIC-3-Tb. Кроме того, NIIC-3-Tb по пределу обнаружения госсипола уступает только описанному нами ранее NIIC-2-Tb, но имеет значительно более короткое время отклика.

Причины тушения люминесценции ионами железа, OFX и госсипола при низких концентрациях сводятся к двум основным вариантам. В случае ионов Fe^{3+} тушение люминесценции может быть обусловлено взаимодействием этих катионов с некоординированными карбоксильными группами на поверхности частиц NIIC-3-Tb, такое взаимодействие ранее рассматри-

валось в литературе как механизм тушения других лантанид-карбоксилатных МОКП.

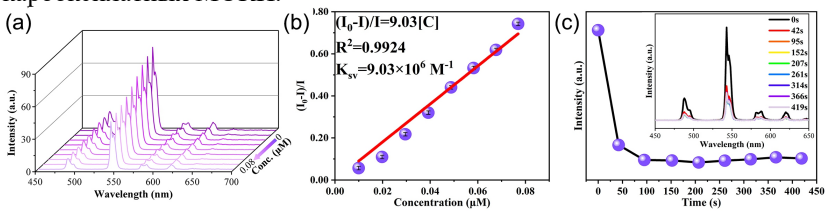

Рис. 13. (a) Спектры люминесценции NIIC-3-Tb в воде при различных концентрациях госсипола; (b) график Штерна-Фольмера для определении госсипола. (c) зависимость интенсивности люминесценции от времени и спектры люминесценции суспензии NIIC-3-Tb, снятые через различное время после добавления госсипола (вставка).

Возможность переноса заряда оценивалась путем сравнения уровней энергии граничных орбиталей NIIC-3-Tb и аналитов, рассчитанных в рамках теории функционала плотности ($E_{ВЗМО}$ для NIIC-3-Tb, OFX и госсипола составляет -6.30 эВ, -5.98 эВ и -6.13 эВ, соответственно; $E_{НСМО}$ для NIIC-3-Tb, OFX и госсипола − -1.98 эВ, -1.69 эВ и -2.44 эВ, соответственно). Энергия ВЗМО OFX выше энергии ВЗМО NIIC-3-Tb (рис. 14), поэтому при возбуждении NIIC-3-Tb возможен фотоиндуцированный перенос электрона (a-PET). В случае госсипола энергия НСМО выше, а энергия ВЗМО ниже соответствующих энергий граничных орбиталей госсипола (рис. 14), поэтому возможны процессы как a-PET, так и d-PET, что приводит к двухканальному тушению люминесценции

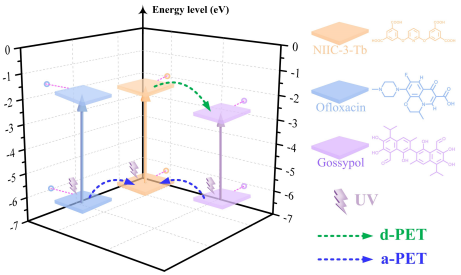

Рис. 14. Схема процессов переноса энергии, приводящих к тушению люминесценции NIIC-3-Tb под действием OFX и госсипола.

Поскольку NIIC-3-Eu и NIIC-3-Tb обладают уникальной двумерной слоистой структурой без специфических взаимодействий между слоями, была предпринята попытка эксфолиации металл-органических нанослоев путем механического измельчения с последующей обработкой ультразвуком в деионизированной воде и центрифугированием. В полученном супернатанте наблюдался отчетливый эффект светорассеяния Тиндаля (рис. 15a). Таким образом, было установлено, что NIIC-3-Eu и NIIC-3-Tb могут легко диспергироваться в растворителях, сохраняя при этом характерную красную и зеленую люминесценцию. Суспензии МОКП в смеси глицерина

и этанола были стабильны в течение не менее 6 месяцев, сохраняя характерную красную и зеленую люминесценцию, и были использованы в качестве капиллярных чернил (рис. 15b), пригодных для письма и рисования. Надписи были невидимы при дневном свете (рис. 15c), но ярко светились под УФ лампой с длиной волны 254 нм (рис. 15d).

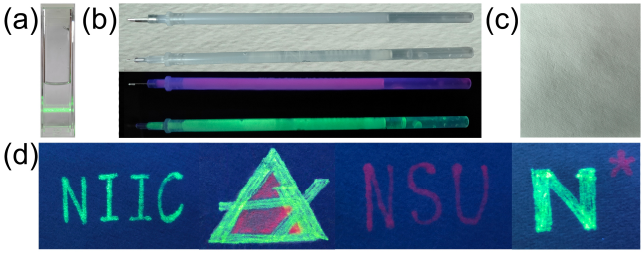

Рис. 15. (a) Эффект светорассеяния Тиндаля в суспензии NIIC-3-Eu; (b) шариковые стержни с люминесцентными чернилами на основе NIIC-3-Ln, при дневном свете (вверху) и под УФ лампой с длиной волны 254 нм (внизу); (c) бумага после письма при дневном свете; (d) бумага после письма под УФ лампой с длиной волны 254 нм.

С использованием люминесценции NIIC-3-Ln был разработан новый метод составления QR-кодов. Во-первых, цветовые оттенки зеленого и красного определяются в соответствии с интенсивностью четырех характерных линий в спектрах Tb и Eu. После определения осей x и y в соответствии с порядком цветовых точек, они пересекаются с целью получения сложного цветового двумерного кода (рис. 16a). Стоит отметить, что NIIC-3 может использоваться для печати на упаковке благодаря своей очень хорошей стабильности (рис. 16b). Это решение не только обеспечивает сложность кодов для защиты от подделок, но и расширяет количество возможных QR-кодов. Кроме того, можно задавать содержание Tb и Eu, что позволяет создавать коды различных цветов, а время сканирования можно контролировать для дальнейшего повышения степени защиты QR-кода.

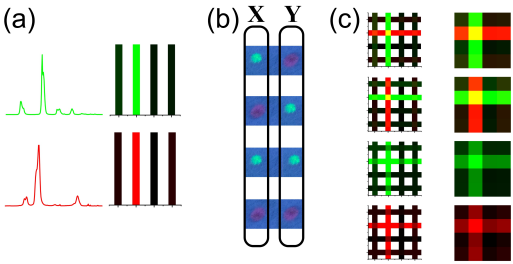

Рис. 16. (a) Спектры излучения NIIC-1-Eu и NIIC-1-Tb и соответствующие им гистограммы с цветовым кодированием; (b) схема определения осей XY; (c) построение двумерных QR-кодов путем пересечения цветовых гистограмм.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Установлено, что гексакарбоновая кислота с тремя эфирными мостиками H_6L^1 с ионами европия(III) и тербия(III) образует различные координационные соединения – молекулярный комплекс с Tb^{3+} и цепочечный МОКП с Eu^{3+}, что связано, вероятно, с эффектом лантанидного сжатия.

2. Впервые получен ряд МОКП на основе тетракарбоновой кислоты с двумя эфирными мостиками H_4L^2 (NIIC-2-Ln), и установлено, что независимо от положения иона лантанида в ряду 4f-элементов образуются каркасные МОКП с узкими каналами, приводящими к появлению селективности адсорбции диоксида углерода по сравнению с ацетиленом.

3. Соединение NIIC-2-Tb является первым примером МОКП, демонстрирующим люминесцентный отклик на госсипол в воде с очень низким пределом обнаружения 0.76 нмоль/л. Кроме того, NIIC-2-Tb обеспечивает обнаружение следов госсипола (менее 1 ppm) в хлопковом масле, что открывает возможности для его практического применения.

4. Показано, что в зависимости от природы иона лантанида тетракарбоновая кислота с двумя эфирными мостиками и пирилиновым фрагментом H_4L^3 образует МОКП различной структуры, так La^{3+} дает цепочечный МОКП, в то время как ионы Eu^{3+} и Tb^{3+} – слоистые МОКП (серия NIIC-3-Ln).

5. Отсутствие специфических взаимодействий между слоями в NIIC-3-Eu и NIIC-3-Tb обеспечивает образование стабильных суспензий в воде с быстрым и селективным люминесцентным откликом на ионы Fe^{3+}, офлоксацин и госсипол с наномолярными пределами обнаружения.

6. На основе данных электронной спектроскопии и квантово-химических расчетов предложен механизм тушения люминесценции NIIC-2-Ln и NIIC-3-Ln в присутствии офлоксацина или госсипола, включающий фотоиндуцированный перенос электрона.

7. Продемонстрирована возможность практического применения синтезированных МОКП в качестве люминофоров с белым или модулируемым в широком диапазоне спектра излучением, а также люминесцентных красителей для защитной маркировки от подделок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

1. Yu X., Ryadun A.A., Pavlov D.I., Guselnikova T.Y., Potapov A.S., Fedin V.P. Highly Luminescent Lanthanide Metal-Organic Frameworks with Tunable Color for Nanomolar Detection of Iron(III), Ofloxacin and Gossypol and Anti-counterfeiting Applications // Angewandte Chemie International Edition, 2023, Vol. 62, No. 35, P. e202306680.

2. Yu X., Ryadun A.A., Potapov A.S., Fedin V.P. Ultra-low limit of luminescent detection of gossypol by terbium(III)-based metal-organic framework // Journal of Hazardous Materials, 2023, Vol. 452, P. 131289.

3. Yu X., Ryadun A.A., Kovalenko K.A., Guselnikova T.Y., Ponomareva V.G., Potapov A.S., Fedin V.P. 4 in 1: multifunctional europium–organic frameworks with luminescence sensing properties, white light emission, proton conductivity and reverse acetylene–carbon dioxide adsorption selectivity // Dalton Transactions, 2023, Vol. 52, No. 25, P. 8695-8703.

4. Yu X., Pavlov D.I., Ryadun A.A., Potapov A.S., Fedin V.P. Variable Dimensionality of Europium(III) and Terbium(III) Coordination Compounds with a Flexible Hexacarboxylate Ligand // Molecules, 2022, Vol. 27, No. 22, P. 7849.

5. Yu X., Pavlov D.I., Ryadun A.A., Potapov A.S., Fedin V.P. Synthesis, Crystal Structure, And Luminescence Of The One-Dimensional Lanthanum(III) Coordination Polymer With 2,6-Bis(3,5-Dicarboxyphenoxy)Pyridine // Journal of Structural Chemistry, 2022, Vol. 63, No. 12, P. 2028-2036.

6. Юй С. Синтез и исследование люминесцентных свойств координационных полимеров тербия(III) и европия(III) с поликарбоксилатными лигандами // XXIII Международной научно-практической конференции «Химия и химическая технология в XXI веке». – Томск, 2022. С. 161.

7. Юй С. Синтез, строение и исследование люминесцентных свойств координационных полимеров европия(III) с поликарбоксилатными лигандами // II Международной научно-практической конференции «Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов». – Томск, 2022. С. 773.

8. Юй С., Потапов А.С., Федин В.П. Сверхнизкий предел люминесцентного обнаружения госсипола с помощью металл-органического каркаса на основе тербия(III) // XV Симпозиум с международным участием термодинамика и материаловедение. – Новосибирск, 2023. С. 193.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю д.х.н. Федину Владимиру Петровичу и д.х.н. Потапову Андрею Сергеевичу за помощь в постановке задач исследования, обсуждении полученных результатов и, прежде всего, за чуткое научное руководство и поощрение свободы творчества.

Автор благодарен сотрудникам ИНХ СО РАН за помощь в проведении экспериментов по характеризации и исследованию свойств полученных соединений: к.ф.-м.н. Рядуну А.А. за проведение люминесцентных измерений, к.х.н. Гусельниковой Т.Я. за проведение ICP-AES анализа на редкоземельные элементы, к.х.н. Коваленко К.А. за исследование адсорбции газов, д.х.н. Пономаревой В.Г. (ИХХТ СО РАН) за проведение измерения протонной проводимости.

Автор также благодарит коллектив Лаборатории металл-органических координационных полимеров ИНХ СО РАН и всех соавторов за помощь в повседневной работе и обсуждении результатов, прежде всего, Павлова Дмитрия Игоревича и к.х.н. Матвеевскую Владиславу Вадимовну за помощь в повседневной работе и обсуждении результатов, за поддержку на всех этапах выполнения работы и оптимизм.

Особую благодарность автор выражает маме Лю Синьчунь и папе Юй Сибиню за достойное воспитание и всестороннюю поддержку. Еще раз благодарность автор выражает Федину Владимиру Петровичу, Потапову Андрею Сергеевичу, Павлову Дмитрию Игоревичу и Матвеевской Владиславе Вадимовне за поддержку и помощь в моей жизни в России.

Наконец, написав это, автор вспоминает, что учится в России уже восемь лет, с 2016 года, и, несмотря на трудности, он благодарен за все эти годы, проведенные в России, и всем, кто ему помогал.

Юй Сяолинь

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ Eu(III) И Tb(III) С ПОЛИКАРБОКСИЛАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ