

УДК 541.49+546.661

І.І.Желтвай, С.Б.Мешкова, П.Г.Дога

ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПЛЕКСУ ЄВРОПІУ З НАЛІДИКСОВОЮ КИСЛОТОЮ

Методом осадження із водних розчинів виділено комплекс європію (III) з налідиксовою кислотою, що проявляє яскраву люмінесценцію червоного кольору при опроміненні ультрафіолетовим світлом. З використанням параметрів спектру люмінесценції та тривалості післясвітіння ($\tau_{\text{експ}} = 0.72$ мс) розраховані вірогідності ($A_{0,J}$) окремих переходів (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0-4$)) іона Eu^{3+} та внутрішній квантовий вихід люмінесценції ($Q_{\text{ем}}$), що характеризує здатність випромінювальних процесів конкурувати з невивпромінювальними.

ВСТУП. Координаційні сполуки іонів лантанідів (Ln^{3+}) з органічними лігандами (органолантаніди, ОЛ) інтенсивно вивчаються завдяки їх унікальним фотолюмінесцентним властивостям [1–3]. Традиційними об'єктами для синтезу ОЛ є ароматичні карбонові кислоти [4], β -дикарбонільні сполуки [5], похідні піразолону [6]. Останнім часом значні зусилля дослідників спрямовані на одержання нових класів лігандів, хоча, на наш погляд, перспективи отримання ефективних люмінофорів на основі вже відомих лігандних систем далеко не вичерпані. Особливо це стосується субстанцій лікарських препаратів, асортимент яких зростає з року в рік. Їх використання для синтезу органолантанідів представляє інтерес не тільки з точки зору матеріалознавства, але, у перспективі, може сприяти вирішенню проблеми утилізації ліків, що втратили термін придатності, або знятих по тим чи іншим причинам з виробництва. На даний час накопичена значна інформація по люмінесцентним властивостям комплексних сполук Ln^{3+} з субстанціями лікарських препаратів у розчинах [7]. Особливо ефективними сенсibilізаторами люмінесценції іонів Eu^{3+} та Tb^{3+} проявили себе хінолонкарбонові кислоти та їх фторовані похідні. Більшість з них утворюють з іонами p -, d - та f -металів міцні комплекси, що можуть бути препаративно виділені та вивчені [8].

Налідиксова кислота (НЛ) була першим представником нової групи антибіотиків, що застосовуються для лікування мікробних інфекцій. З хімічної точки зору вона здатна до дисоціації у розчинах, що визначає можливість заміщення рухливого іона водню карбоксильної

групи на метал з утворенням комплексних сполук [9]. Виділені у твердому стані та вивчені комплекси налідиксової кислоти з лужно-земельними [10] та деякими перехідними [11] металами. Відомо, що у водному розчині налідиксова кислота утворює з іонами Tb^{3+} та Dy^{3+} сполуки, здатні до інтенсивної люмінесценції, яка може бути використана для кількісного визначення як іонів Ln^{3+} , так і самої НЛ [12]. Існують уривчасті відомості про можливість сенсibilізації налідиксовою кислотою деяких інших іонів Ln^{3+} , у тому числі, Eu^{3+} [13, 14]. Що стосується відповідних комплексів у твердому стані, то препаративно виділені тільки сполуки з тербієм та гадолінієм, які мають склад $\text{LnL}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [15], але їх фотолюмінесцентні характеристики не описані.

З метою оцінки можливості використання якості люмінофору різного призначення у нашій роботі наведені дані про люмінесцентні властивості комплексу Eu^{3+} з НЛ, який був виділений із водного розчину методом осадження.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Для синтезу використовували налідиксову (1-етил-7-метил-1,8-нафтирідин-4-он-карбонову кислоту), що міститься у препараті “Невіграмон”. Її лікарська форма представляє капсули, що містять 500 мг кристалічної, фармакопейно чистої субстанції НЛ без наповнюючих та додаткових речовин. Це зручно для синтезу, оскільки не потребує додаткової очистки препарату.

100 мг НЛ (0.43 ммоль) розчиняли у 4.3 мл 0.1 М розчину NaHCO_3 і доводили водою до загального об'єму 30 мл. Додавали 1.4 мл 0.1 М водного розчину перхлорату Eu^{3+} (0.14 ммоль) і перемішували протягом 3 год при температурі

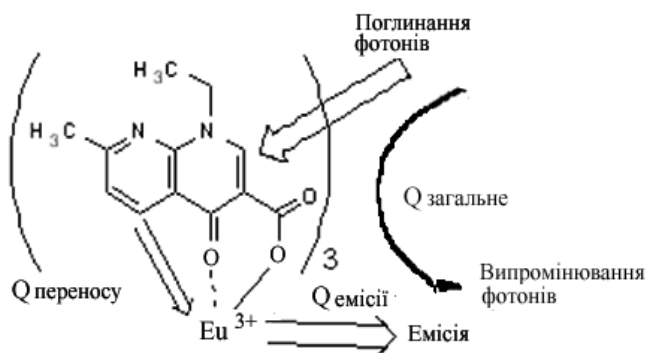


Рис. 1. Будова комплексу європію з налідиксовою кислотою та дефініції квантових виходів.

80–90 °С. Осад, що випав при охолодженні суміші до кімнатної температури, фільтрували, промивали водою, висушували і зберігали над безводним CaCl_2 . Вміст металу у комплексі визначали титруванням ЕДТА після спалювання зразка, з наступним розчиненням залишку у хлорній кислоті. Виділена сполука має склад $\text{EuL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, її можлива будова зображена на рис. 1. При опроміненні УФ-світлом порошок комплексу Eu^{3+} проявляє інтенсивну люмінесценцію червоного кольору. Комплекс добре розчиняється у CHCl_3 , CCl_4 , толуолі, ДМФА, нижчих спиртах (метанол–бутанол) зі збереженням люмінесцентного випромінювання.

Спектр люмінесценції в області 400–1000 нм та середню тривалість післясвітіння ($\tau_{\text{експ}}$) порошкоподібного зразка комплексу реєстрували при кімнатній температурі з використанням спектрофлуориметра Fluorolog FL 3-22.

Налідиксова кислота у ближній ультрафіолетовій частині спектру має смугу поглинання ($\lambda_{\text{макс}} = 330$ нм) з високим молярним коефіцієнтом погашення ($\epsilon = 21000$). Енергія синглетного рівня становить $E_S = 30300 \text{ см}^{-1}$.

Значення енергії триплетного рівня налідиксової кислоти, визначені методом лазерного флеш-фотолізу [16] ($E_T = 16130 \text{ см}^{-1}$), та зі спектру низькотемпературної фосфоресценції комплексу гадолінію [12] ($E_T = 21000 \text{ см}^{-1}$) суттєво відрізняються. Безумовно, тут позначається вплив катіону, оскільки у першому випадку значення E_T визначалось для незакомплек-

сованої НЛ. Підвищення енергії триплетного рівня координованої іоном Ln^{3+} налідиксової кислоти до 21000 см^{-1} дозволяє здійснювати ефективну передачу енергії збудження на резонансні рівні Tb^{3+} ($E = 20500 \text{ см}^{-1}$), Dy^{3+} ($E = 21000 \text{ см}^{-1}$), Sm^{3+} ($E = 17900 \text{ см}^{-1}$) та Eu^{3+} ($E = 17300 \text{ см}^{-1}$).

Спектр збудження комплексу, записаний при кімнатній (293 К) температурі з фіксованою довжиною хвилі люмінесценції $\lambda = 615$ нм, що відповідає максимуму інтенсивності спектрального переходу $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ іона Eu^{3+} , наведено на рис. 2, а. Він містить широку смугу в області 250–360 нм, що зумовлена $\pi\text{-}\pi^*$ -переходом в ароматичному фрагменті НЛ у результаті збудження його електронної системи і переходу в перший синглетний стан $S_0 \rightarrow S_1$. Крім того, спостерігається смуга невеликої інтенсивності $f\text{-}f$ -переходу іона європію (III) $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ (393 нм). Значна різниця в інтенсивностях цих смуг свідчить про більш ефективне збудження люмінесценції в органічній частині молекули, ніж у смугі $f\text{-}f$ -переходу.

Спектр люмінесценції, записаний при максимальному збудженні з $\lambda = 356$ нм (рис. 2, б), містить серію характерних смуг Eu^{3+} , зумовлених $f\text{-}f$ -переходами із нижнього випромінюючого рівня 5D_0 на підрівні основного 7F_1 ($J = 0-4$) стану. Смуга надчутливого переходу $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ має максимум при 614 нм, в результаті чого люмінесценція має червоний колір. Відомо, що залежність між магнітно-дипольним ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$) та електрично-дипольним ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) переходами дає інфор-

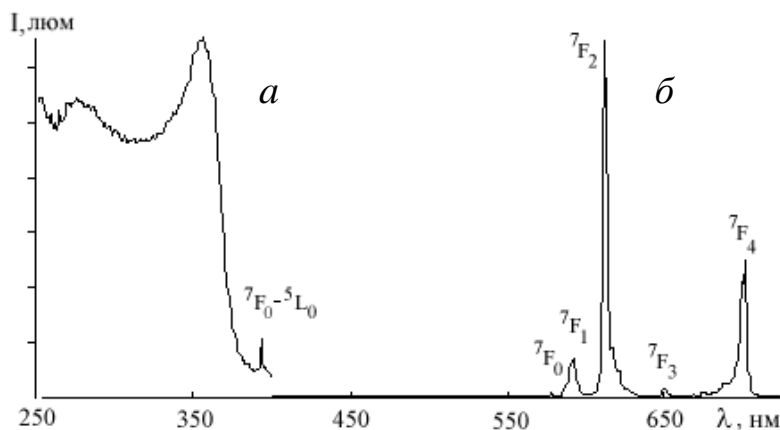


Рис. 2. Спектри збудження (а) та люмінесценції (б) порошку комплексу EuL_3 при кімнатній температурі.

мацію про симетрію внутрішнього оточення центрального іона. У даному випадку співвідношення інтенсивностей $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$ складає приблизно 6.2, що дає підставу допускати наявність нецентросиметричного оточення іона Eu^{3+} . До того ж досить інтенсивний $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ -перехід може свідчити про достатньо високу жорсткість системи, й імовірно утворення метал-органічної каркасної структури.

Середню тривалість післясвітіння комплексу ($\tau_{\text{експ}}$) у твердому стані при кімнатній температурі та збудженні $\lambda = 356$ нм знаходили із кривої загасання люмінесценції для спектрального переходу $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (рис. 3). Вона має експоненцій-

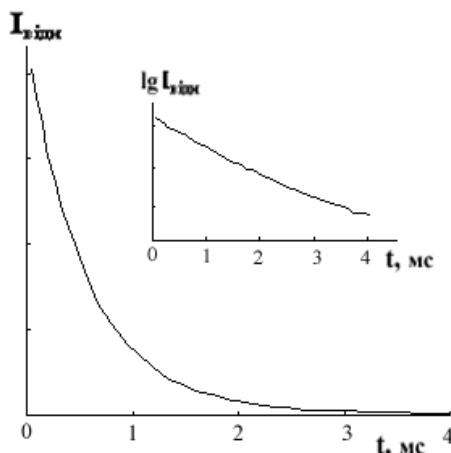


Рис. 3. Крива загасання люмінесценції комплексу Європію з налідіксовою кислотою у звичайних (а) та напівлогарифмічних (б) координатах.

ний характер та описується рівнянням:

$$I_{\text{відн}} = A_1 \cdot \exp(-t/\tau_{\text{експ}}) + y_0.$$

Значення $y_0 = -1731$, $A_1 = 594473$ і $\tau_{\text{експ}} = 0.72$ мс є параметрами відповідної лінії тренду і були розраховані у програмній оболонці Origin 8. Відмітимо, що представлення кривої загасання у вигляді залежності $I_{\text{відн}} = f(t)$, як це зображено на рис. 2, а, а також в окремих публікаціях, є малоінформативним. Більш наглядно її можна представити у напівлогарифмічних координатах (рис. 2, б), прямолінійний хід якої дає можливість пересвідчитися у наявності тільки одного центру світіння.

Для порошкоподібних зразків загальний квантовий вихід люмінесценції ($Q_{\text{заг}}$) може бути визначений при кімнатній температурі дослідним

шляхом, як це описано Брилем [17], з використанням формули

$$Q_{\text{заг}} = \left(\frac{1 - r_{\text{ст}}}{1 - r_x} \right) \left(\frac{I_x}{I_{\text{ст}}} \right) Q_{\text{ст}},$$

де $r_{\text{ст}}$ і r_x — дифузне відбиття (по відношенню до фіксованої довжини хвилі) комплексу та стандартного фосфору відповідно; $Q_{\text{ст}}$ — квантовий вихід стандартного фосфору; I_x та $I_{\text{ст}}$ — площі під контурами емісійних спектрів комплексу та стандарту. В якості стандартного фосфору зазвичай використовують саліцилат натрію. Його спектр емісії містить інтенсивну смугу з максимумом біля 425 нм, що має квантовий вихід 60 % [18] при довжині хвилі збудження між 220 та 380 нм.

Загальний квантовий вихід люмінесценції комплексу Eu^{3+} при збудженні органічного хромофору визначається ефективністю сенсibilізації (квантовий вихід переносу енергії збудження, $Q_{\text{пер}}$) та внутрішнім квантовим виходом іона лантаніду (квантовий вихід емісії, $Q_{\text{ем}}$) (рис. 1) [19–21]:

$$Q_{\text{заг}} = Q_{\text{пер}} Q_{\text{ем}}^{\text{Ln}}.$$

Як відмічалось вище, $Q_{\text{заг}}$ можна визначити експериментально, але вклади окремих $Q_{\text{пер}}$ та $Q_{\text{ем}}^{\text{Ln}}$ не так легко доступні. Знання цих двох величин корисно для оптимізації будови молекул комплексів лантанідів, оскільки це вказує на ефективність індивідуальних стадій, що ведуть до фотосенсibilізованої люмінесценції органолантанідних комплексів. Квантовий вихід емісії $Q_{\text{ем}}^{\text{Ln}}$ відображає, наскільки добре випромінювальні процеси, що характеризуються константою швидкості $A_{\text{рад}}$, можуть конкурувати з не випромінювальними процесами ($A_{\text{нрад}}$). Останні включають зворотну передачу енергії збудження на сенсibilізатор [22–24] і, що більш важливо, процеси гасіння за рахунок матричних коливань (O–H-осцилятори та інші скелетні коливання органічного каркасу молекули-сенсibilізатора) [25–28].

Внутрішній і квантовий вихід люмінесценції іона Eu^{3+} не вдається встановити експериментально при прямому збудженні у $f-f$ -переходах через дуже низьку ефективність поглинання, але можна розрахувати за формулою [20, 28]:

$$Q_{\text{ем}}^{\text{Eu}} = A_{\text{рад}} / (A_{\text{рад}} + A_{\text{нрад}}) = \tau_{\text{експ}} / \tau_{\text{рад}}, \quad (1)$$

де $A_{\text{рад}}$ і $A_{\text{нрад}}$ — вірогідності випромінювальних (рад) та не випромінювальних (нрад) переходів відповідно.

На даний час для розрахунку вірогідності випромінювальних переходів іона Eu^{3+} є декілька підходів. Вона може бути знайдена за формулою (2) [29], де n — показник заломлення середовища. Для порошкоподібних зразків середній показник заломлення має значення 1.5 (отриманий розрахунковим методом [30]). $A_{\text{мд}}$ (11.65 с^{-1}) представляє вірогідність спонтанного випромінювання магнітно-дипольного ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ -переходу у вакуумі, а $I_{\text{заг}}/I_{\text{мд}}$ означає відношення загальної інтегральної інтенсивності випромінювання у скорегованому спектрі люмінесценції комплексу європію до інтегральної інтенсивності магнітно-дипольного ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ -переходу:

$$A_{\text{рад}}(\text{Eu}^{3+}) = \frac{1}{\tau_{\text{рад}}} = A_{\text{мп}} n^3 \frac{I_{\text{заг}}}{I_{\text{мп}}} \quad (2)$$

Використовуючи отриману величину $A_{\text{рад}}$ та експериментальне значення тривалості післясвітіння ($\tau_{\text{експ}}$), вірогідність не випромінювальних переходів можна обчислити за формулою:

$$A_{\text{заг}} = \frac{1}{\tau_{\text{експ}}} = A_{\text{рад}} + A_{\text{нрад}} \quad (3)$$

Інший спосіб розрахунку $A_{\text{рад}}$ засновується на сумуванні вірогідностей випромінювальних переходів A_{0J} для кожного із ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=0-6$) переходів Eu^{3+} :

$$A_{\text{рад}} = \sum A_{0J} = A_{00} + A_{01} + A_{02} + A_{03} + A_{04} + A_{05} + A_{06} \quad (4)$$

У більшості випадків переходи ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{5,6}$ експериментально не спостерігаються і можуть бути проігноровані. Значення окремих A_{0J} розраховують із спектра випромінювання за рівнянням [31–33]:

$$A_{0J} = \frac{A_{01} I_{0J} \nu_{01}}{I_{01} \nu_{0J}}, \quad (5)$$

де A_{01} — коефіцієнт Ейнштейна спонтанного випромінювання між енергіями 5D_0 - та 7F_1 -рівнів, становить $\approx 50 \text{ с}^{-1}$ [34–37]. Величини I_{0J} є інтегральними інтенсивностями переходів ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=0-4$). Вони визначаються як площі під контурами смуг випромінювання, ν_{0J} означає енергетичний бар'єр і може бути встановле-

на як частота барицентру смуг емісії відповідних ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ -переходів. Приклад розрахунку $A_{\text{рад}}$ за обома методами подано у таблиці. Як видно з наведених даних, у залежності від способу розрахунку, значення вірогідності випромінювальних переходів суттєво відрізняються і

Приклад розрахунку фотолюмінесцентних характеристик комплексу Eu^{3+} з налідиксовою кислотою

Параметр	Позначення (спосіб отримання)	Значення
Довжина хвилі барицентру смуги випромінювання, λ_{0J} , нм	λ_{00} (Origin8)	578.3
	λ_{01}	591.4
	λ_{02}	610.0
	λ_{03}	650.7
	λ_{04}	699.2
Частота барицентру смуги випромінювання, ν_{0J} , см^{-1}	ν_{00} ($\nu_{0J}=1/\lambda_{0J}$)	17300
	ν_{01}	16890
	ν_{02}	16340
	ν_{03}	15380
	ν_{04}	14302
Інтегральна інтенсивність смуги випромінювання, I_{0J} , відн.од.	I_{00} (Origin 8)	$2594 \cdot 10^3$
	I_{01}	$8095 \cdot 10^4$
	I_{02}	$5019 \cdot 10^5$
	I_{03}	$1371 \cdot 10^4$
	I_{04}	$2674 \cdot 10^5$
Вірогідність окремого випромінювального переходу, A_{0J} , с^{-1}	A_{00} (рівняння (5))	1.6
	A_{01} (літ. дані)	50
	A_{02} (рівняння (5))	320.5
	A_{03} (рівняння (5))	9.3
	A_{04} (рівняння (5))	195.1
Вірогідність випромінювальних переходів, $A_{\text{рад}}$, с^{-1}	Рівняння (4)	575
	Рівняння (2)	419
Середня тривалість післясвітіння люмінесценції, $\tau_{\text{експ}}$, с	Експеримент	0.00072
Вірогідність не випромінювальних переходів, $A_{\text{нрад}}$, с^{-1}	Рівняння (3): при $A_{\text{рад}} = 575$	814
	при $A_{\text{рад}} = 419$	970
Внутрішній квантовий вихід люмінесценції, $Q_{\text{ем}}^{\text{Eu}}$, %	Рівняння (1): при $A_{\text{рад}} = 575$	41
	при $A_{\text{рад}} = 419$	30

дорівнюють 575 с^{-1} у першому та 419 с^{-1} — у другому випадку. Знайдені за цими величинами значення $A_{\text{нрад}}$ (814 та 970 с^{-1}) будуть давати різні значення внутрішніх квантових виходів (41 та 30% відповідно). Точне з'ясування причини такої розбіжності потребує окремого аналізу. Можливо, вона пов'язана з різним ступенем наближення, що використовується в цих двох підходах.

Необхідно відмітити, що описана вище процедура визначення внутрішнього квантового виходу люмінесценції є значно легшою і експериментально більш доступною, ніж встановлення загального квантового виходу, оскільки не потребує використання стандарту. У той же час величина $Q_{\text{ем}}^{\text{Eu}}$ може успішно використовуватись для порівняння ефективності світіння координаційних сполук Європію у твердому стані. На жаль, цей підхід строго може бути використаний тільки для розрахунку параметрів люмінесценції сполук Eu(III) , так як з усіх іонів лантанідів тільки в його спектрі люмінесценції міститься смуга ізольованого магнітно-дипольного переходу (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$), яка є “внутрішнім стандартом”.

РЕЗЮМЕ. Методом осаждения из водных растворов выделен комплекс европия (III) с налидиксовой кислотой, который проявляет яркую люминесценцию красного цвета при облучении ультрафиолетовым светом. С использованием параметров спектра люминесценции и среднего времени жизни ($\tau_{\text{эксп}} = 0.72\text{ мс}$) рассчитаны вероятности (A_{0J}) отдельных переходов (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0-4$)) иона Eu^{3+} и внутренний квантовый выход люминесценции ($Q_{\text{эм}}$), который характеризует способность излучательных процессов конкурировать с неизлучательными.

SUMMARY. The europium (III) with nalidixic acid complex developing bright red luminescence at irradiation with ultraviolet light was isolated from water solutions by precipitate method. The probabilities (A_{0J}) of Eu^{3+} several transfers (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0-4$)) and luminescence ($Q_{\text{эм}}$) intrinsic quantum yield, characterized the ability of radiative processes to compete with nonradiative, were calculated by use of luminescence spectra parameters and average lifetime ($\tau_{\text{exp}} = 0.72\text{ ms}$).

ЛІТЕРАТУРА

1. Binnemans K. // Chem. Rev. -2009. -**109**, № 9. -P. 4283—4374.
2. Каткова М.А., Витухновский А.Г., Бочкарев М.Н. // Успехи химии. -2005. -**74**, № 12. -С. 1193—1215.

3. Armelao L., Quici S., Barigelletti F. et al. // Coord. Chem. Rev. -2010. -**254**, № 5–6. -P. 487—505.
4. Hilder M., Junk P.C., Kynast U.H. et al. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. -2009. -**202**, № 1. -P. 10—20.
5. Reddy M.L.P., Divya V., Pavithran R. // Dalton Trans. -2013. -**42**. -P. 15249—15262.
6. Li X-L., Niu X., He L-F. et al. // Synth. Metals. -2011. -**161**, № 11–12. -P. 1063—1067.
7. Єгорова А.В. Автореф. дис. ... докт. хім. наук. -Одеса, 2013.
8. Turel I. // Coord. Chem. Rev. -2002. -**232**, № 1–2. -P. 27—47.
9. Теслюк О.И., Бельтюкова С.В., Єгорова А.В. и др. // Журн. неорган. химии. -2000. -**45**, № 12. -С. 2103—2107.
10. Behrens N.B., Diaz G.M., Goodgame D.M.L. // Inorg. Chim. Acta. -1986. -**125**, № 1. -P. 21—26.
11. Cole A., Goodfield J., Williams D.R. et al. // Ibid. -1984. -**92**, № 2. -P. 91—97.
12. Бельтюкова С.В., Кравченко Т.Б., Полуэктов Н.С. и др. // Докл. АН УССР. -1983. -№ 12. -С. 29—31.
13. Полищук А.В., Карасева Э.Т., Медков М.А. и др. // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технол. -2004. -**47**, № 9. -С. 113—116.
14. Polishchuk A.V., Karaseva E.T., Korpela T. et al. // J. Luminescence. -2008. -**128**, № 11. -С. 1753—1757.
15. El-Shenawy A.I., Attal A.H., Refat M.S. // Int. J. Electrochem. Sci. -2014. -**9**. -С. 5187—5203.
16. Vermeersch G., Ronfard-Haret J.C., Azin M. et al. // Photochem. Photobiol. -1991. -**54**, № 5. -P. 661—666.
17. Bril A., Jager-Veenis A.W. // J. Electrochem. Soc. -1976. -**123**, № 3. -P. 396—398.
18. Remya P.N., Biju S., Reddy M.L.P. et al. // Inorg. Chem. -2008. -**47**, № 16. -P. 7396—7404.
19. Comby S., Imbert D., Chauvin A-S. et al. // Ibid. -2004. -**43**, № 23. -P. 7369—7379.
20. Xiao M., Selvin P.R. // J. Amer. Chem. Soc. -2001. -**123**, № 29. -P. 7067—7073.
21. Quici S., Cavazzini M., Marzanni G. et al. // Inorg. Chem. -2005. -**44**, № 3. -P. 529—537.
22. Soares-Santos P.C.R., Cunha-Silva L., Paz F.A.A. et al. // Ibid. -2010. -**49**, № 7. -P. 3428—3440.
23. Steemers F.J., Verboom W., Reinhoudt D.N. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -1995. -**117**, № 37. -P. 9408—9414.
24. Latva M., Takalo H., Mikkala V-M. et al. // J. Luminescence. -1997. -**75**. -P. 149—169.
25. Biju S., Raj D.B.A., Reddy M.L.P. et al. // Inorg. Chem. -2006. -**45**, № 26. -P. 10651—10660.
26. Remya P.N., Biju S., Reddy M.L.P. et al. // Ibid. -2008. -**47**, № 16. -P. 7396—7404.
27. Raj D.B.A., Biju F., Reddy M.L.P. et al. // Ibid. -2010. -**49**, № 19. -P. 9055—9063.
28. Soares-Santos P.C.R., Nogueira H.I.S., Felix V. et al. // Chem. Mater. -2003. -**15**, № 1. -P. 100—108.
29. Shavaleev N.M., Eliseeva S.V., Scopelliti R. et al. // Inorg. Chem. -2010. -**49**, № 8. -P. 3927—3936.

-
30. Pavithran R., Kumar N.S.S., Biju S. et al. // *Ibid.* -2006. -**45**, № 5. -P. 2184—2192.
31. Teotonio E.E.S., Espinola J.G.P., Brito H.F. et al. // *Polyhedron.* -2002. -**21**, № 18. -P. 1837—1844.
32. Carlos L.D., Messaddeq Y., Brito H.F. et al. // *Adv. Materials.* -2000. -**12**, № 8. -P. 594—598.
33. Ferreira R.A.S., Carlos L.D. // *Chem. Materials.* -2001. -**13**, № 9. -P. 2991—2998.
34. Werts M.H.V., Jukes R.T.F., Verhoeven J.W. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* -2002. -**4**. -P. 1542—1548.
35. Boyer J.C., Vetrone F., Capobianco J.A. et al. // *J. Phys. Chem. B.* -2004. -**108**, № 52. -P. 20137—20143.
36. Frey S.T., Gong M.L., Horrocks W.D., Jr. // *Inorg. Chem.* -1994. -**33**, № 15. -P. 3229—3234.
37. Malta O.L., Batista H.J., Carlos L.D. // *Chem. Phys.* -2002. -**282**, № 1. -P. 21—30.

Фізико-хімічний інститут ім. О.В.Богатського
НАН України, Одеса

Надійшла 24.12.2014