



UMCS

UNIwersytet Marii Curie-Skłodowskiej
w Lublinie

Szkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Przyrodniczych

Dziedzina: **Chemia**

Dyscyplina: **Nauki Chemiczne**

mgr Dmytro Vlasyuk

nr albumu: 265160

**Synteza i charakterystyka nowych hybrydowych
materiałów luminescencyjnych
(Synthesis and characterization of
new hybrid luminescent materials)**

Rozprawa doktorska przygotowywana pod kierunkiem naukowym

dr hab. Renaty Łyszczek, prof. UMCS

w Instytucie Nauk Chemicznych

LUBLIN, 2023

**Składam serdeczne podziękowania
Pani Promotor dr hab. Renacie Łyszczek, prof. UMCS
za wyrozumiałość, życzliwość, cenne uwagi merytoryczne,
troskliwą opiekę, rodzinną atmosferę i wszechstronną
pomoc przy wykonywaniu niniejszej pracy.**

**dr hab. Beacie Podkościelnej, prof. UMCS.
za wszechstronną pomoc przy wykonywaniu niniejszej pracy
oraz motywację do podjęcia studiów doktoranckich.**

**Також дякую моїй дружині Вікторії
і моїм батькам, за віру в мене і мотивацію
на протязі всіх 4 років навчання.**

Spis treści

Lista publikacji będących przedmiotem rozprawy doktorskiej.....	5
1. Wstęp.....	6
2. Część Literaturowa.....	8
2.1 Materiały hybrydowe – definicja i historia powstania.....	8
2.2 Charakterystyka oraz klasyfikacja materiałów hybrydowych.....	12
2.3 Strategia oraz metody syntezy materiałów hybrydowych.....	16
2.4 Matryce polimerowe - charakterystyka oraz zastosowanie.....	18
2.5 Nieorganiczne dodatki funkcjonalne – rodzaje oraz charakterystyka.....	21
2.6 Polimery koordynacyjne/szkielety metalo-organiczne jako dodatki luminescencyjne.....	25
2.6.1 Jony lantanowców(III) jako centra metaliczne w konstrukcji polimerów koordynacyjnych.....	28
2.6.2 Właściwości luminescencyjne polimerów koordynacyjnych na bazie jonów lantanowców(III).....	29
2.6.3 Metody syntezy polimerów koordynacyjnych na bazie jonów lantanowców(III) w fazie stałej.....	39
3. Część doświadczalna-badania własne	43
3.1 Określenie celu pracy.....	43
3.2 Metody badawcze stosowane w pracy.....	47
3.3 Opis otrzymanych wyników z przeprowadzonych badań.....	48
3.3.1 Wpływ wybranych metod syntezy na struktury polimerów koordynacyjnych na bazie kwasu 1H-pirazolo-3,5-dikarboksylowego.....	49
3.3.2 Charakterystyka spektroskopowa kompleksów lantanowców(III) z kwasem 1H-pirazolo-3,5-dikarboksylowym.....	51
3.3.3 Właściwości termiczne oraz mechanizmy rozkładu kwasu 1H-pirazolo-3,5-dikarboksylowego oraz jego lantanowcowych(III) kompleksów.....	53
3.3.4 Luminescencyjne materiały hybrydowe na bazie polimerowej matrycy BPA.DA-NVP domieszkowane kompleksami kwasu 1H-pirazolo-3,5-dikarboksylowego z jonami Eu(III) oraz Tb(III).....	57

3.3.5 Właściwości luminescencyjne domieszek oraz zsyntezowanych materiałów hybrydowych BPA.DA-MMA@Ln ₂ L ₃	60
3.3.6 Właściwości termiczne oraz mechanizmy rozkładu materiałów hybrydowych domieszkowanych kompleksami Eu ₂ L ₃ oraz Tb ₂ L ₃	63
3.3.7 Synteza i charakterystyka strukturalna polimerów koordynacyjnych na bazie jonów lantanowców(III) z kwasem chinolino-2,4-dikarboksylowym.....	67
3.3.8 Charakterystyka spektroskopowa w podczerwieni kompleksów lantanowców(III) na bazie kwasu chinolino-2,4-dikarboksylowego.....	79
3.3.9 Właściwości termiczne polimerów koordynacyjnych kwasu chinolino-2,4-dikarboksylowego.....	80
3.3.10 Właściwości luminescencyjne kompleksów na bazie kwasu chinolino-2,4-dikarboksylowego.....	81
3.3.11 Synteza i ogólna charakterystyka materiałów hybrydowych na bazie polimerowej matrycy BPA.DA-NVP domieszkowanych kompleksem jonów Eu(III) z kwasem chinolino-2,4-dikarboksylowym o różnych stężeniach wagowych.....	84
3.3.12 Właściwości luminescencyjne materiałów hybrydowych BPA.DA-NVP@nLn ₂ L ₃	86
3.3.13 Analiza spektroskopowa ATR-FTIR matrycy oraz materiałów hybrydowych BPA.DA-NVP@nLn ₂ L ₃	88
3.3.14 Właściwości termiczne oraz mechanizm rozkładu materiałów hybrydowych BPA.DA-NVP@nEu ₂ L ₃	89
3.3.15 Właściwości mechaniczne materiałów hybrydowych BPA.DA-NVP@nLn ₂ L ₃	93
4. Podsumowanie.....	97
5. Bibliografia.....	103
6. Streszczenie w języku polskim.....	118
7. Streszczenie w języku angielskim.....	120
8. Osiągnięcia naukowe.....	122
9. Aneks-publicacje naukowe wraz z oświadczeniami współautorów.....	128

**LISTA PUBLIKACJI BĘDĄCYCH PRZEDMIOTEM ROSPRAWY
DOKTORSKIEJ pt. „SYNTEZA I CHARAKTERYSTYKA NOWYCH
HYBRYDOWYCH MATERIAŁÓW LUMINESCENCYJNYCH”**

1. **(A1) Vlasyuk, D.**; Łyszczek, R. Effect of Different Synthesis Approaches on Structural and Thermal Properties of Lanthanide(III) Metal–Organic Frameworks Based on the 1H-Pyrazole-3,5-Dicarboxylate Linker. *J Inorg Organomet Polym* **2021**, 31 (8), 3534–3548. <https://doi.org/10.1007/s10904-021-02018-w>.

*IF*₂₀₂₁ = 3,518; *MNiSW*₂₀₂₁ = 70

2. **(A2) Łyszczek, R.**; **Vlasyuk, D.**; Podkościelna, B.; Głuchowska, H.; Piramidowicz, R.; Jusza, A. A Top-Down Approach and Thermal Characterization of Luminescent Hybrid BPA.DA-MMA@Ln₂L₃ Materials Based on Lanthanide(III) 1H-Pyrazole-3,5-Dicarboxylates. *Materials* **2022**, 15 (24), 8826. <https://doi.org/10.3390/ma15248826>.

*IF*₂₀₂₂ = 3,748; *MNiSW*₂₀₂₂ = 140

3. **(A3) Vlasyuk, D.**; Łyszczek, R.; Mazur, L.; Pladzyk, A.; Hnatejko, Z.; Woźny, P. A Series of Novel 3D Coordination Polymers Based on the Quinoline-2,4-Dicarboxylate Building Block and Lanthanide(III) Ions—Temperature Dependence Investigations. *Molecules* **2023**, 28 (17), 6360. <https://doi.org/10.3390/molecules28176360>.

*IF*₂₀₂₃ = 4.927; *MNiSW*₂₀₂₃ = 140

4. **(A4) Vlasyuk, D.**; Łyszczek, R.; Podkościelna, B.; Puszka, A.; Hnatejko, Z.; Stankevič, M.; Głuchowska, H. Luminescent Hybrid BPA.DA-NVP@Eu₂L₃ Materials: In Situ Synthesis, Spectroscopic, Thermal, and Mechanical Characterization. *Materials* **2023**, 16 (19), 6509. <https://doi.org/10.3390/ma16196509>.

*IF*₂₀₂₃ = 3.748; *MNiSW*₂₀₂₃ = 140

Łączny IF zgodnie z rokiem opublikowania: 15,941

Łączna liczba punktów MNiSW zgodnie z rokiem opublikowania: 490

1. WSTĘP

Badania i rozwój nowatorskich materiałów hybrydowych i nanokompozytów o unikalnych właściwościach stały się w ostatnich latach jedną z najintensywniej rozwijających się dziedzin chemii materiałowej. Materiały te sprzyjają nie tylko rozwojowi innowacyjnych technologii, ale są również szeroko wykorzystywane we wszystkich aspektach życia codziennego. Jednym z powodów tego trendu jest fakt, że ta klasa materiałów wykazuje pożądane właściwości niedostępne dla oddzielnych komponentów i najczęściej stanowią połączenie elementów nieorganicznych i organicznych [1]. Przykładowo materiały ceramiczne czy też polimerowe będące w powszechnym użyciu, można łączyć z substancjami o odmiennym charakterze np. cząsteczkami biologicznymi dzięki czemu tworzą się nowe materiały funkcjonalne o odmiennych cechach [2-3]. Poszukiwanie nowych materiałów wymaga podejścia interdyscyplinarnego, w tym łączenia różnych nauk min. chemicznych, biologicznych oraz fizycznych. Hybrydowe materiały pochodzenia naturalnego często działają jako układy modelowe dla ich syntetycznych odpowiedników, a wiele przykładów podejść biomimetycznych można znaleźć w opracowanych i wykorzystywanych już materiałach. Wymagania przyszłych technologii działają jako siła napędowa badań i rozwoju tych materiałów [1].

Rozwój cywilizacyjny związany jest nieodłącznie z nowymi technologiami opierającymi się o nowe zaawansowane materiały o zaprogramowanych cechach funkcjonalnych. Materiały hybrydowe stanowią integralny element zaawansowanych materiałów, których ciągły rozwój wydaje się być zapewniony ze względu na szereg czynników. Najważniejszym z nich są niewyczerpane możliwości otrzymywania materiałów hybrydowych o praktycznie nieskończonym spektrum właściwości, które będą przeciwdziałać ekonomicznym i technicznym ograniczeniom istniejących już technologii. Jednocześnie bardziej dostępne staną się metody prognostyczne, które w oparciu o aktualny stan wiedzy będą pomocne w procesie projektowania nowych materiałów do konkretnych zastosowań. Umożliwi to predykcyjne podejście do inżynierii molekularnej i ułatwi opracowywanie nowych funkcjonalnych materiałów [3].

Luminescencyjne materiały hybrydowe oparte na polimerowych matrycach oraz lantanowcowych związkach kompleksowych, znajdują zastosowania w organicznych

diodach elektroluminescencyjnych (OLED), wyświetlaczach optycznych lub w aktywnych optycznie włóknach polimerowych do transmisji danych [4]. Jony lantanowców emitują światło o różnej barwie w szerokim zakresie od UV do NIR, co czyni je bardzo atrakcyjnymi dodatkami zarówno do matryc nieorganicznych jak i polimerowych. Pierwsze eksperymenty na materiałach optycznych opartych na PMMA (poli-(metakrylanie metylu)) domieszkowanych β -diketonianami lantanowców(III) [4-5] sięgają lat 60. XX wieku, kiedy związki te zostały przetestowane, jako aktywne składniki w laserach chelatowych. W kolejnych latach pojawiały się liczne prace dotyczące polimerycznych materiałów hybrydowych dotowanych przede wszystkim różnego rodzaju kompleksami chelatowymi lantanowców(III) o strukturze dyskretnej. Natomiast liczba doniesień literaturowych dotyczących powłok ochronnych przed promieniowaniem UV na bazie matryc polimerowych dotowanych lantanowcowymi polimerami koordynacyjnymi jest znikoma. Atrakcyjność tych związków kompleksowych wynika z faktu, że ich struktura i właściwości mogą być zaprojektowane poprzez odpowiedni dobór centr metalicznych oraz ligandów mostkujących, które łącząc się tworzą niekończone struktury w jednym, dwu lub trzech wymiarach. Związki te niejednokrotnie wykazują porowaty charakter, co czyni je nową generacją materiałów o szerokim spektrum zastosowań w separacji i magazynowaniu gazów, usuwaniu zanieczyszczeń, farmacji, czy też katalizie. Dlatego też polimery koordynacyjne coraz częściej wykorzystuje się również, jako elementy bardziej złożonych układów wieloskładnikowych. Podjęta tematyka związana z projektowaniem i syntezą nowych hybrydowych materiałów opartych na polimerach koordynacyjnych lantanowców(III) stwarza szerokie możliwości poznawcze i wpisuje się dobrze w nurt współczesnej chemii koordynacyjnej i materiałowej. Luminescencyjne materiały hybrydowe mogą być stosowane bezpośrednio jako innowacyjne zaawansowane materiały optyczne lub jako prekursory substancji w fazie stałej, zapewniające obiecujące zastosowania w optyce, elektronice, mechanice, membranach, powłokach funkcjonalnych i ochronnych, katalizie, czujnikach i medycynie [3].

2. CZĘŚĆ LITERATUROWA

2.1 Materiały hybrydowe – definicja i historia powstania

Materiały hybrydowe wytworzone przez naturę istnieją od miliardów lat i stały się one inspiracją do projektowania ich syntetycznych odpowiedników. Z historycznego punktu widzenia, takie materiały nie zostały wytworzone przez ludzkość, ale są wytworem ewolucji, w wyniku której powstały złożone wielofunkcyjne hierarchiczne układy [6]. Natura wytworzyła hybrydowe materiały nieorganiczno-organiczne o wyjątkowej i złożonej strukturze, które są odporne na pękanie. Przykładami takich naturalnych materiałów nieorganiczno-organicznych są muszle mięczaków, skorupiaki i kości, w tym kości ludzkie [7].

Dopiero całkiem niedawno, w geologicznej skali czasu, pojawiły się pierwsze materiały hybrydowe (MH) wytworzone przez ludzkość. Materiały hybrydowe na bazie gliniek modyfikowanych dodatkami organicznymi stanowią nieodzowny element ludzkiej egzystencji i historycznie były wykorzystywane do celów artystycznych, społecznych, przemysłowych oraz handlowych [8]. Prawdopodobnie jedno z pierwszych zastosowań MH na bazie gliny miało miejsce na długo przed starożytnością w regionie Morza Śródziemnego, gdzie glinę i glebę mieszano z rozkładającym się moczem w celu usprawnienia procesów prania. W historii ludzkości, stosowanie gliniek hybrydowych rozpowszechniło się stopniowo na całym świecie. Na przykład w Chinach gliny hybrydowe pozwoliły na produkcję bardzo cienkiej ceramiki (porcelany ze skorupki jaj), dzięki interkalacji mocznika w przestrzeni międzywarstwowej, co ułatwiło ich dalsze rozwarstwianie i poprawiało plastyczność materiału [9]. W Ameryce Południowej, cywilizacje prekolumbijskie pozostawiły zwłaszcza w swoich freskach, dobrze znany pigment tzw. błękit Majów, ściśle związany z ich życiem religijnym i sztuką. W pigmentcie tym naturalny barwnik organiczny (niebieskie indygo) został umieszczony w kanałach mikrowłóknistej gliny (pałygorskit) [10-11]. Powstały pigment charakteryzował się intensywnym niebieskim zabarwieniem, i był znacznie bardziej odporny na warunki atmosferyczne i biodegradację niż sam barwnik indygo. Stabilizacja barwnika organicznego przez część mineralną pozwala nam podziwiać pozostałości sprzed 12 wieków (freski, rzeźby, kodeksy itp.), a tym samym lepiej poznać te zaginione cywilizacje.

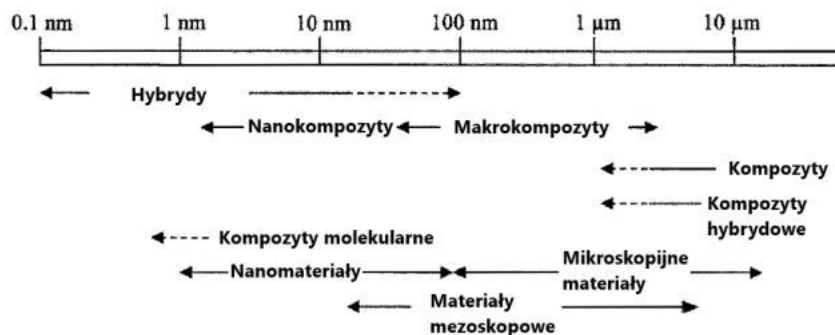
Te pierwsze historyczne przykłady materiałów hybrydowych ukazują współczesne reguły konstruowania materiałów hybrydowych polegające na łączeniu w nanoskali składników nieorganicznych i (bio)organicznych, oraz synergiczne efekty tego łączenia, którymi są (wielo)funkcjonalność, wyjątkowa przetwarzalność i aplikacyjność. Materiały te stanowią odpowiedź na rozwój cywilizacyjny społeczeństw. Wyjątkowo gwałtowny rozwój materiałów hybrydowych do celów naukowych i przemysłowych miał miejsce od wczesnych lat czterdziestych XX. wieku [7]. W następnych latach miały miejsce konstrukcje MH o fundamentalnym znaczeniu dla rozwoju wielu dziedzin naukowych, które zostały przedstawione na Rysunku 1. W latach 50. XX wieku wykonano interkalacje jednostek organicznych wewnątrz gliny i innych nieorganicznych związków o strukturze warstwowej. Pierwsze syntetyczne mieszane materiały organiczno-nieorganiczne o zaprojektowanej strukturze powstały w połowie lat 80. XX wieku jako efekt ekspansji nowej koncepcji „chimie douce” (*franc.* miękka chemia), jako nowej gałęzi inżynierii materiałowej różniącej się od konwencjonalnej chemii ciała stałego, która łączy chemię nieorganiczną z organiczną i jest inspirowana naturalnymi procesami biologicznymi [3]. Efektem takiego nowego podejścia było wprowadzenie terminu „kompozyt hybrydowy”, który pojawił się w połowie lat 80. XX wieku, a metoda zol-żel wprowadzona w latach 1980-1995 stała się kluczową techniką syntezy materiałów hybrydowych o różnej strukturze, morfologii i właściwościach fizycznych [7].



Rysunek 1. Rozwój materiałów hybrydowych od początku lat 40. XX wieku [12]

Jednym z prekursorów syntezy materiałów hybrydowych metodą zol-żel był David Avnir, który udowodnił, że łagodne warunki syntezy oferowane przez proces zol-żel umożliwiają mieszanie w skali nanometrycznej składników nieorganicznych i organicznych o szerokim zakresie składu chemicznego i różnej morfologii, oferując tym samym szeroki wachlarz zaawansowanych materiałów funkcjonalnych o zadanych właściwościach [13]. Materiały hybrydowe wytwarzane przez D. Avnira znalazły zastosowanie w bardzo różnych dziedzinach związanych z optyką, katalizą, czujnikami, biokatalizą, czy też mikrośnikami substancji aktywnych. W okresie ostatnich 30 lat zainteresowanie materiałami hybrydowymi stale rośnie, zarówno w środowisku naukowym, jak i przemysłowym, oraz w naszym codziennym życiu. Inną fundamentalną cechą tych materiałów, która umożliwiła ich zauważalny rozwój przemysłowy, jest łatwość ich przetwarzania, która jest w pełni kompatybilna z istniejącymi procesami przemysłowymi, prowadzącymi do powstania filmów/powłok, membran, włókien, proszków, monolitów [14-17].

Związki organiczne i nieorganiczne cechują się różnymi właściwościami fizykochemicznymi, a ich nieograniczona kombinacja stwarza możliwości otrzymania szerokiego spektrum materiałów hybrydowych o różnych właściwościach funkcjonalnych [1]. W literaturze naukowej istnieje wiele definicji materiałów hybrydowych, jak również ich kategorii podziału. Materiały hybrydowe definiuje się jako połączenie składników organicznych i nieorganicznych, których rozproszenie wynosi od kilku do kilkudziesięciu nanometrów (Rysunek 2) [18]. Głównym parametrem kategoryzacji i podziału tych materiałów jest wielkość fazy rozpraszanej.



Rysunek 2. Definicje materiałów względem rozmiarów części organiczno/nieorganicznej.

W oparciu o ustalenia *Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej* (IUPAC), materiały hybrydowe definiuje się jako materiały składające się z mieszaniny składników nieorganicznych, organicznych lub ich kombinacji, które przenikają się w skali mniejszej niż 1 μm [19]. Składniki organiczne oferują elastyczność strukturalną, łatwe przetwarzanie, potencjał półprzewodnikowy, regulowane właściwości elektroniczne, fotoprzewodnictwo i wydają luminescencję [20-21]. Natomiast składniki nieorganiczne często wprowadzają właściwości magnetyczne i elektryczne oraz stabilność termiczną i mechaniczną [22-23]. Powstały materiał hybrydowy uzyskuje nowe właściwości, wynikające ze składu jakościowego i ilościowego poszczególnych składników, ich struktury oraz charakteru oddziaływań między nimi [24]. Dlatego materiały hybrydowe oferują wiele niezwykłych cech niedostępnych dla pojedynczych składników, które można regulować przez ich odpowiedni dobór, zawartość, rozproszenie i sposób wiązania z innymi składnikami [25].

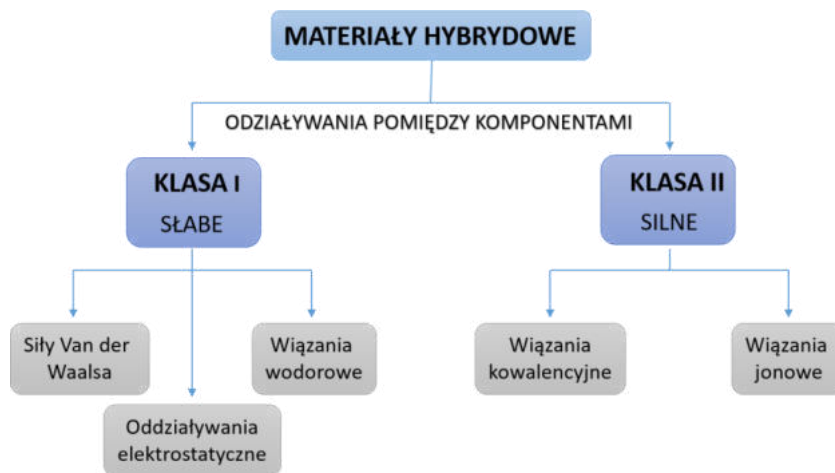
Definicja IUPAC materiałów hybrydowych obejmuje wiele grup materiałów wieloskładnikowych w tym: kompozyty polimerowo-polimerowe (inaczej mieszanki), kompozyty metalowo-metalowe, kompozyty metalowo-ceramiczne, kompozyty metalowo-polimerowe i kompozyty ceramiczno-polimerowe. Ze względu na mnogość różnych kategorii materiałów hybrydowych w niniejszym opracowaniu skupiono się na nieorganiczno-organicznym materiałach hybrydowych, w których ilość organicznego składnika polimerowego jest większa niż składnika nieorganicznego. Należy zauważyć, że termin „kompozyt” historycznie kojarzy się z makroskopowymi materiałami hybrydowymi, w których faza rozproszona jest zazwyczaj większa niż 1 mm. Wielu autorów prac naukowych odnosi termin „kompozyt” do materiałów wieloskładnikowych, w których składniki oddziałują ze sobą poprzez wiązania niekowalencyjne, a termin „materiał hybrydowy” do materiałów, w których składniki są połączone wiązaniami kowalencyjnymi.

2.2 Charakterystyka oraz klasyfikacja materiałów hybrydowych

Materiały hybrydowe organiczno-nieorganiczne można zdefiniować jako układy wieloskładnikowe, w których co najmniej jeden ze składników występuje w rozmiarze submikrometrycznym lub nanometrycznym, a składowe są ze sobą połączone silnymi lub słabymi siłami. Wyjściowe właściwości fizykochemiczne tych materiałów nie są prostą sumą indywidualnego wkładu składników ale efektem interakcji między nimi, który jest podstawą podziału tych materiałów na dwie główne klasy (Rysunek 3) [14, 26].

Klasa I dotyczy materiałów hybrydowych, w których komponenty są powiązane słabymi oddziaływaniami typu wiązań wodorowych, siłami Van der Waalsa lub oddziaływaniami elektrostatycznymi. Przykładami takich materiałów mogą być mieszaniny i wzajemnie przenikające się sieci.

Klasa II, materiały hybrydowe, w których występują silne oddziaływania chemiczne między składnikami min. powstające gdy oddzielne nieorganiczne bloki budulcowe są kowalencyjnie związane z polimerem organicznym lub polimery nieorganiczne i organiczne są kowalencyjnie połączone ze sobą (np. wiązaniami kowalencyjnymi w tym koordynacyjnymi oraz wiązaniami jonowymi) [15-16].



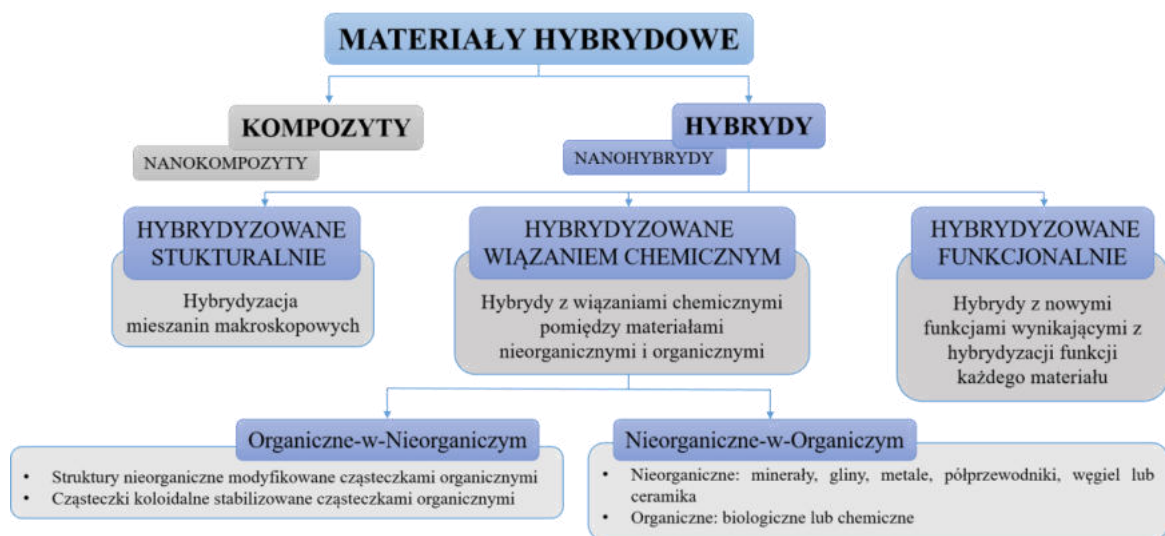
Rysunek 3. Klasyfikacja materiałów hybrydowych ze względu na rodzaj oddziaływań pomiędzy organicznymi i nieorganicznymi składnikami.

Materiały hybrydowe można również sklasyfikować na podstawie rodzaju i stopnia rozproszenia prekursorów organicznych i nieorganicznych [16]. Ze względu na wzajemną

nierozpuszczalność składników nieorganicznych i organicznych można otrzymywać układy heterogeniczne. Materiały hybrydowe jednorodne lub/i jednofazowe można otrzymać poprzez racjonalny dobór komponentów i/lub wybór dwufunkcyjnych składników zawierających elementy organiczne i nieorganiczne lub poprzez połączenie obu rodzajów składników w fazach, w których jeden z nich występuje w dużym nadmiarze [26].

W związku z istnieniem kilku klasyfikacji materiałów hybrydowych zidentyfikowano dwa odrębne obszary w dziedzinie materiałów hybrydowych: modyfikację materiałów nieorganicznych cząsteczkami organicznymi i odwrotnie, modyfikację matryc organicznych składnikami nieorganicznymi. Ogólnie powyższe materiały można sklasyfikować w następujący sposób (Rysunek 4) [27]:

- (1) materiały nieorganiczne modyfikowane cząsteczkami organicznymi (związki organiczno-nieorganiczne), które można podzielić na:
 - (a) struktury nieorganiczne modyfikowane cząsteczkami organicznymi;
 - (b) cząstki koloidalne stabilizowane cząsteczkami organicznymi.
- (2) materiały organiczne modyfikowane cząsteczkami nieorganicznymi (nieorganiczno-organiczne).



Rysunek 4. Ogólna klasyfikacja materiałów hybrydowych zawierających składniki organiczne i nieorganiczne [26].

Projektowanie nowych materiałów hybrydowych o zadanych cechach funkcjonalnych wymaga znajomości właściwości fizykochemicznych komponentów materiału, które wnoszą/wzmacniają określone właściwości. Dzięki nowoczesnym technikom analitycznym i szerokiemu spektrum metod badawczych w tym metodom spektroskopowym, zostały poznane relacje pomiędzy strukturą a właściwościami, które pozwalają na konstruowanie materiałów o pożądanym cechach. Wybrane charakterystyczne właściwości wyjściowych komponentów organicznych i nieorganicznych przedstawiono w Tabeli 1.

Przy wyborze składników organicznych, którymi zazwyczaj są polimery, kieruje się zwykle głównie ich właściwościami mechanicznymi i termicznymi. Oprócz tego, przy wyborze składnika organicznego należy uwzględnić inne właściwości, takie jak równowaga hydrofobowa/hydrofilowa, stabilność chemiczna, biokompatybilność, właściwości optyczne i/lub elektryczne oraz funkcje chemiczne (tj. solwatacja, zwilżalność, reaktywność itp.). Komponenty organiczne materiałów hybrydowych w wielu przypadkach są łatwiejsze w obróbce mechanicznej i są łatwiejsze do formowania. Składniki nieorganiczne zapewniają zazwyczaj stabilność mechaniczną i termiczną, ale także wprowadzają nowe cechy funkcjonalne, które zależą od charakteru chemicznego, struktury, wielkości i krystaliczności fazy nieorganicznej (krzemionka, tlenki metali przejściowych, fosforany metali, nanoglinki, nanometale, chalcogenki metali).

Tabela 1. Porównanie wybranych właściwości konwencjonalnych składników organicznych i nieorganicznych [28] wykorzystywanych w materiałach hybrydowych.

Właściwości	Organiczne	Nieorganiczne
Charakter wiązań	Kowalencyjne [C-C] (+słabe siły van der Waalsa, oddziaływania elektrostatyczne lub wiązania wodorowe).	Jonowe lub jono-kowalencyjne [M-O]
T_g (temperatura zeszklenia)	(-100°C do 200°C)	(>200°C)
Stabilność termiczna	(<350°C, oprócz poliamidów, 450°C)	(>>100°C)
Gęstość	0,9 - 1,2	2,0 - 4,0
Współczynnik załamania światła	1,2 – 1,6	1,15 – 2,7
Właściwości mechaniczne	Sprężystość; Plastyczność; Gumowatość (zależna od T _g).	Twardość; Wytrzymałość; Kruchość.
Hydrofobowość, Przepuszczalność	Hydrofilowy; Hydrofobowy; ± przepuszczalny dla gazów.	Hydrofilowy; Niska przepuszczalność gazów.
Właściwości elektryczne	Izolacyjne dla przewodnictwa; Właściwości redoks.	Izolacyjne dla półprzewodników; Właściwości redoks; Właściwości magnetyczne.
Przetwarzalność	Wysoka: <ul style="list-style-type: none"> • Formowanie, odlewanie. • Tworzenie warstw z roztworu. • Kontrola lepkości 	Niska dla proszków (wymaga zmieszania z polimerami lub rozproszenia w roztworach); Wysoka dla metody zol-żelu (podobnie jak dla polimerów).

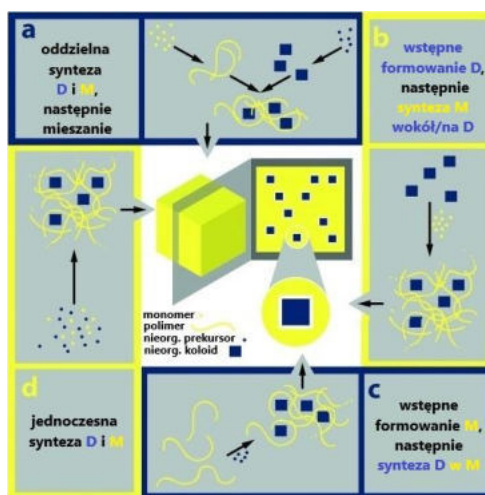
Cechy materiałów hybrydowych wynikają nie tylko z właściwości zastosowanych komponentów jak wskazano powyżej, ale są również efektem synergii dwóch lub więcej faz poprzez różny charakter interakcji między częścią organiczną i nieorganiczną.

Niezależnie od charakteru komponentów oraz rodzaju oddziaływań pomiędzy nimi, finalne właściwości materiałów organiczno-nieorganicznych wynikają również z zastosowanych metod ich syntezy.

2.3 Strategia oraz metody syntezy materiałów hybrydowych

W celu otrzymania materiału o określonych właściwościach oraz formie, jest bardzo ważne zastosowanie odpowiedniej metody syntezy podczas etapu projektowania nowego materiału hybrydowego. W przypadku najprostszego połączenia binarnego nieorganiczno-organicznego materiału hybrydowego istnieją dwa składniki: matryca i faza rozproszona. Z jednej z wielu definicji materiału hybrydowego faza rozproszona znajduje się w domenie koloidalnej (1-1000 nm) i może występować w postaci cząstek, włókien lub warstw [29]. Zatem matryca może posiadać charakter krystaliczny lub amorficzny. W związku z tym syntetyczne metody otrzymywania materiałów hybrydowych ogólnie można podzielić na kategorie (strategie), w których ma miejsce:

- (1) Oddzielna synteza matrycy (M) oraz fazy rozproszonej (D), po której następuje etap łączenia obydwu faz. Jest to tzw. metoda *ex situ* (Rysunek 5a).
- (2) Utworzenie fazy rozproszonej (D) (najczęściej nieorganicznych nanocząstek), z jednoczesnym formowaniem matrycy (M) (najczęściej polimerowej). Jest to tzw. metoda *ex situ* (Rysunek 5b).
- (3) Wstępna synteza matrycy (M) i synteza fazy rozproszonej (D) wewnątrz matrycy (polimeru) – *in situ* (Rysunek 5c).
- (4) Jednoczesne tworzenie matrycy (M) i fazy rozproszonej (D) – *in situ* (Rysunek 5d).



Rysunek 5. Ogólne strategie syntezowania materiałów hybrydowych [30].

Wymienione wyżej strategie mogą być stosowane do wytwarzania materiałów hybrydowych zarówno **klasy I**, jak i **klasy II**. Na przykład podejście (1) może prowadzić do powstania materiałów hybrydowych klasy II, polega ono na funkcjonalizacji nieorganicznej (fazy rozproszonej) i matrycy (polimerowej) komplementarnymi ugrupowaniami, które w reakcji ze sobą prowadzą do tworzenia wiązań kowalencyjnych [31]. Podejście (2) prowadzi zazwyczaj do otrzymania materiałów klasy I, przykładem może być wzmocnianie matryc polimerowych krzemianami o budowie warstwowej, takimi jak minerały ilaste (montmorylonit lub kaolinit). Warstwowa struktura krzemianów wymaga złuszczenia, które może być generowane bezpośrednio przez infiltrację (przenikanie) monomerami, które rozsuwają warstwy podczas polimeryzacji [32]. Przygotowanie składnika nieorganicznego (faza rozproszona) wewnątrz wstępnie uformowanego polimeru (matrycy) jest mniej powszechnym podejściem (3) i zazwyczaj wymaga umiarkowanych warunków syntezy w celu zapewnienia, że struktura polimeru organicznego pozostanie nie zmieniona [33]. Takie łagodne warunki (np. temperatura syntezy) są stosowane w hydrolitycznych metodach syntezy jak zol-żel z udziałem alkoholów metali. Jednoczesne tworzenie matrycy oraz fazy rozproszonej w podejściu (4) uzyskuje się za pomocą prekursorów hybrydowych, które można kopolimeryzować z dodatkowymi monomerami po jednej stronie i tworzeniem nieorganicznych części po drugiej stronie. Szeroko stosowana klasa takich prekursorów hybrydowych pochodzi od tetraetoksylanu (TEOS) przez podstawienie jednego ugrupowania etanolanu grupą funkcyjną, która może być (ko-)polimeryzowana z monomerem organicznym. Takie grupy funkcyjne obejmują na przykład grupy akrylanowe lub metakrylanowe [32].

W związku z istnieniem szerokiej gamy materiałów hybrydowych w różnych formach, wyróżniają się różne metody ich otrzymywania. Wśród najpopularniejszych sposobów otrzymywania materiałów hybrydowych można wyróżnić metody:

- ❖ Metoda zol-żel – polegająca na utworzeniu dwóch faz (organicznej i nieorganicznej), w których występują silne oddziaływania na ich granicy. Ta metoda pozwala na zsyntezowanie materiałów hybrydowych o wysokim stopniu zdyspersgowania fazy nieorganicznej w polimerze.

❖ Polimeryzacja *in situ* – metoda polegająca na użyciu technik takich jak polimeryzacja w masie (rodnikowa, blokowo-strąceniowa), polimeryzacja w rozpuszczalniku (jonowa, rodnikowa, koordynacyjna), polimeryzacja suspensyjna, polimeryzacja emulsyjna. Użycie różnych metod polimeryzacji pozwala na otrzymanie wysoko homogenicznych materiałów hybrydowych, w których składniki organiczno-nieorganiczne mogą być związane na poziomie molekularnym lub nanometrycznym, za pomocą zarówno silnych (kowalencyjnych) jak i słabych (wiązania wodorowe, oddziaływania elektrostatyczne, siły Van der Waalsa) wiązań chemicznych.

Wyżej wymienione metody są najbardziej uniwersalne i użyteczne do różnych strategii projektowania materiałów hybrydowych. W niniejszej pracy do otrzymania nowych materiałów wykorzystano technikę polimeryzacji w masie (rodnikową) zachodzącą pod wpływem promieniowania UV. Ta technika charakteryzują się powstaniem wolnych rodników pod wpływem światła ultrafioletowego inicjujących reakcję polimeryzacji. Również pozwala na wytworzenie materiałów o różnych kształtach, jednocześnie przy zużyciu małej ilości energii, dużej kontroli procesu polimeryzacji, wysokiego stopnia utwardzania oraz stosunkowo szybkiego czasu reakcji.

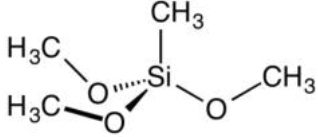
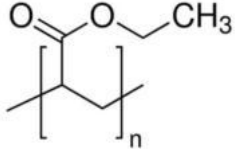
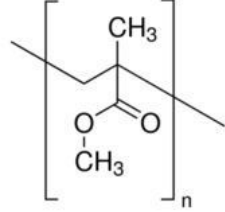
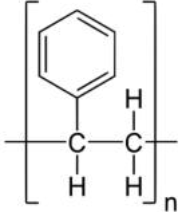
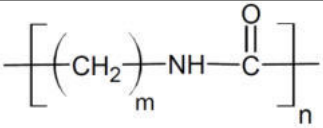
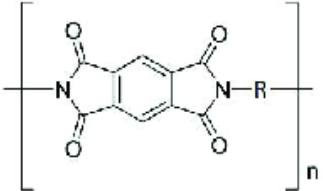
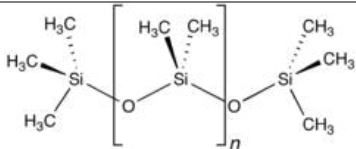
2.4 Matryce polimerowe - charakterystyka oraz zastosowanie

Składniki organiczne w nieorganiczno-organicznych materiałach hybrydowych to albo małe cząsteczki organiczne, albo związki makrocząsteczkowe. Dużą grupę materiałów hybrydowych (nieorganiczno-organicznych) stanowią materiały syntezowane na bazie polimerowej matrycy (jako składnik organiczny). W takich połączeniach preferowane są interakcje chemiczne między polimerem organicznym a składnikiem nieorganicznym, ponieważ prowadzi to do powstania bardziej stabilnych i wysoce jednorodnych materiałów. Często składniki nieorganiczne są włączane do polimeru jako molekularne elementy budulcowe [32, 34]. Do utworzenia takich układów polimerycznych można zastosować różne strategie: jednym z najczęściej stosowanych podejść jest polimeryzacja *in situ* polimeru organicznego w obecności ugrupowania nieorganicznego. Szeroka różnorodność polimerów (Tabela 2), które można zastosować w tym podejściu, oprócz dobrze znanych metod przetwarzania polimerów, sprawia, że ta grupa materiałów jest bardzo interesująca

dla wielu zastosowań technologicznych. Dla uzyskania jednorodnych materiałów hybrydowych, ważne jest, aby polimer i składniki nieorganiczne wykazywały wysoką kompatybilność, co zwykle osiąga się przez pewnego rodzaju interakcję chemiczną poprzez siły Van der Waalsa, mostki wodorowe (wiązania wodorowe) lub wiązania kowalencyjne. W związku z tym łańcuch polimerowy musi zapewniać wystarczającą kompatybilność z często hydrofilowymi formami nieorganicznymi, lub składniki nieorganiczne powinny być dostosowane do łańcucha polimerowego poprzez odpowiednią modyfikację.

Tabela 2. Przykłady najczęściej stosowanych monomerów/polimerów w roli matrycy organiczej (polimerowej).

Skrót	Nazwa	Wzór
<i>PET</i>	Poli(tereftalan etylenu)	
<i>APTS</i>	Aminopropylotrimetoksysilan	
<i>DGEBA</i>	Eter diglicydylowy bisfenolu A	
<i>GPTMS</i>	Glicydoksypropylotrimetoksysilan	
<i>HEMA</i>	Metakrylan 2-hydroksyetylu	
<i>MPTMS</i>	Metakryloksypropylotrimetoksysilan	

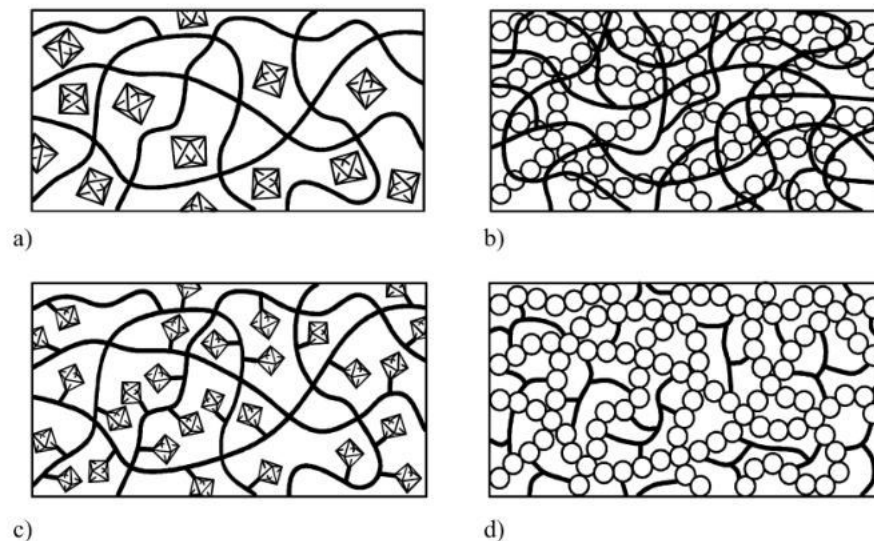
MTMS	Metylotrimetoksysilan	
PAE	Poli(akrylan etylu)	
PMMA	Poli(metakrylan metylu)	
PS	Polistyren	
PI(al)	Poliimidy alifatyczne	
PI(ar)	Poliimidy aromatyczne	
PDMS	Polidimetylosiloksan	

Polimerowe matryce wykazują wiele zalet, które pozwalają uzyskiwać materiały o unikatowych właściwościach. Wśród tych zalet można wymienić przede wszystkim występowanie w strukturze polimerów różnorodnych grup funkcyjnych (hydroksylowych,

estrowych, karbonylowych, karboksylowych, amidowych, epoksydowych, itp.), które biorą bezpośredni udział w interakcjach z nieorganicznymi składnikami. Podatność do modyfikacji grup funkcyjnych matryc polimerowych lub oddzielnych monomerów zwiększa ich potencjał do tworzenia materiałów hybrydowych. Struktura i charakter wyjściowych monomerów są kluczowe w procesie projektowania matrycy polimerowej, która determinuje finalne właściwości materiałów hybrydowych takie jak: sztywność, twardość, kruchość, elastyczność, wytrzymałość mechaniczna, właściwości termiczne oraz optyczne.

2.5 Nieorganiczne dodatki funkcjonalne – rodzaje oraz charakterystyka

Dodatek funkcjonalny w chemii materiałowej jest często rozumiany jako substancja, dodatek której prowadzi do powstania nowej właściwości lub modyfikacji już istniejącej cechy danego materiału. W przypadku materiałów hybrydowych rolę dodatku funkcjonalnego może pełnić nieorganiczny związek (część nieorganiczna), który w połączeniu z częścią polimerową (organiczną) – matrycą pozwala na utworzenie materiału wykazującego dodatkowe cechy funkcjonalne lub modyfikacje, poprzez synergizm właściwości poszczególnych komponentów. Materiały hybrydowe modyfikowane nieorganicznymi związkami zyskują duże zainteresowanie ze względu na wpływ nieorganicznych dodatków na zmianę min. właściwości: mechanicznych [35], termicznych [36-37], elektrycznych [38] i magnetycznych [39] w porównaniu do czystych polimerów organicznych. Charakter, ilość oraz sposób oddziaływania nieorganicznego dodatku z matrycą polimerową mają bezpośredni a czasami kluczowy wpływ na właściwości otrzymanych materiałów. Z chemicznego punktu widzenia można wyróżnić kilka sposobów włączania układów nieorganicznych do polimerów organicznych w zależności od oddziaływań między ugrupowaniami: materiały o silnych, słabych lub bez wiązań chemicznych między dwoma składnikami (Rysunek 6).



Rysunek 6. Różne rodzaje nieorganiczno-organicznych materiałów hybrydowych: a) osadzanie ugrupowania nieorganicznego w polimerze organicznym; b) przenikające się sieci z wiązaniami chemicznymi; c) włączanie grup nieorganicznych przez wiązanie do szkieletu polimeru oraz (d) podwójny nieorganiczno-organiczny polimer hybrydowy [40].

Istnieje duża różnorodność grup związków nieorganicznych, które można stosować w syntezie materiałów hybrydowych. Ważnym etapem jest dobranie odpowiedniej matrycy, która pozwoli na wbudowanie danego dodatku w swoją strukturę na poziomie nano lub molekularnym. W literaturze naukowej najczęściej są spotykane dodatki nieorganiczne opierające się na bazie:

- ❖ *Stałych cząstek nieorganicznych:* nanocząstki złota (AuNPs) i srebra (AgNPs), fosforany wapnia (CaP), minerały naturalne (hydroksyapatyt), tlenki metali (SiO_2 , CeO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , ZnO , TiO_2 , MoO_3 i inne), kropki kwantowe (siarczek kamdu/cynku (CdSe/ZnS), tellurek kadmu (CdTe), selenek żelaza(II) (FeSe)) – związki te charakteryzują się wysoką stabilnością termiczną, dobrymi właściwościami optycznymi, przewodnictwem elektrycznym oraz dobrymi właściwościami mechanicznymi.

- ❖ *Porowatych związków nieorganicznych:* zeolity (H-ZSM-5), sita molekularne (13X, HY), porowaty krzem, mezoporowate materiały krzemionkowe (MCM-41, MCM-50, MCM-48) i szkielety metalo-organiczne (MOF) (IRMOF-1, MIL-100, MOF-808) – dodatki te ze względu na porowatą strukturę oraz posiadanie dużej powierzchni właściwej,

wykazują zdolność do wymiany jonowej, separacji gazów, transportu substancji aktywnych oraz katalitycznych właściwości w reakcjach bio-chemicznych.

❖ *Skoordynowanych jonów metali w tym związków kompleksowych nieorganicznych i metalo-organicznych*: nieorganiczne kompleksy metali, klastry metali, metalo-organiczne kompleksy o strukturach dyskretnych oraz polimerowych (**polimery koordynacyjne, CP** oraz **szkielety metalo-organiczne, MOF**) na bazie jonów metali przejściowych z bloków *d* i *f* (najczęściej używane są: jony Zn^{2+} , Cu^{2+} , $Fe^{2,3+}$, $Ti^{2,3+}$, Ni^{2+} , Co^{2+} , Mo^{4+} , $Ru^{2,3+}$, Ln^{3+} , itd.) – związki te cechuje wysoka różnorodność strukturalna oraz wysoki stopień krystaliczności, pozwalają na uzyskanie wysokiej stabilności termicznej, właściwości fotoluminescencyjnych, katalitycznych, optycznych oraz antybakteryjnych.

❖ *Materiałów nieorganicznych*: nanowłókna [41], nanocząstki (grafen, disiarczek molibdenu) i nanoglinki (Laponite XLG, Montmorylonit) [42] – posiadają wysoką wytrzymałość mechaniczną, regulowany rozmiar i kształty oraz charakteryzują się wysoką biokompatybilnością.

Wbudowanie związków nieorganicznych w skali nano do polimerów organicznych daje możliwość tworzenia bardzo szerokiej gamy materiałów o dużym potencjale aplikacyjnym w różnych kierunkach (medycynie, inżynierii chemicznej, budownictwie, przemyśle energetycznym, ochronie środowiska itd.). Dla optymalnej kontroli właściwości tych nowych materiałów bardzo ważne jest odpowiednie dostosowanie procesu formowania produktu końcowego. Na przykład wytworzenie wysoce przezroczystych optycznych materiałów wymaga innych procesów niż wytworzenie materiałów charakteryzujących się dobrymi właściwościami termicznymi i mechanicznymi.

Poniżej przedstawiono kilka przykładów materiałów hybrydowych opartych na polimerowych matrycach modyfikowanych składnikami nieorganicznymi.

Hybrydowe membrany PEO-LiX, które składają się ze stałych elektrolitów polimerowych na bazie poli(tlenku etylenu) (na bazie PEO) połączonych z solą litu zasadniczo spełniają główne wymagania (tj. niski koszt, dobrą stabilność chemiczną i bezpieczeństwo) jako wydajne separatory elektrolitów. Rozproszenie w takiej membranie nanocząstek SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 i $BaTiO_3$ ulepsza właściwości elektryczne i mechaniczne [44]. Takie polimery jak np. nafion, PVA, PVDF, poliimid itp., które są powszechnie

stosowane jako membrany w wysokotemperaturowych ogniwach paliwowych z membraną protonowymienną (PEM), wykazują lepsze właściwości fizyko-chemiczne po włączeniu wypełniaczy tlenkowych [44-46]. W przypadku takich modyfikowanych membran zaobserwowano lepszą wydajność baterii w wyższych temperaturach (110–120°C) i niższej wilgotności względnej (80–90%) [47].

Kolejnym przykładem materiału hybrydowego jest poli(tereftalan etylenu) (PET) domieszkowany nanowłóknami ZnO, który został przygotowany poprzez połączenie metody zol-żel i elektroprzędzenia. Materiał ten wykazał wysoką zdolność luminescencji, umożliwiając jego zastosowanie w fotokatalizatorach, czujnikach gazu, emiterach światła i ogniwach słonecznych [48].

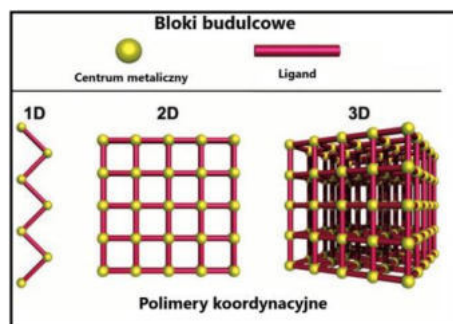
Również żywice epoksydowe i polidimetylosiloksanowe (PDMS) modyfikowane tlenkami metali przejściowych (TiO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , ZrO_2 itp.) wykazują duży potencjał w zastosowaniach optycznych (ponieważ zastosowane tlenki mogą zwiększać współczynniki załamania światła dla obu polimerów przy jednoczesnym zachowaniu przezroczystości materiału), na przykład w soczewkach, przezroczystych powłokach czy enkapsulacji LED [49]. TiO_2 może również wprowadzać właściwości fotokatalityczne do materiałów polimerowych i poprawiać odporność na degradację UV. Przeprowadzono również szereg badań na materiałach hybrydowych opartych na PDMS domieszkowanych TiO_2 , CaO lub SiO_2 jako składnikami nieorganicznymi do stosowania jako materiały bioaktywne w organizmie ludzkim w celu wspomaganie naprawy i tworzenia kości poprzez tworzenie apatyty [50-52]. Materiały hybrydowe oparte na żywicach epoksydowych są szeroko badane pod kątem zastosowań w izolacji elektrycznej, powłokach ognioodpornych i antykorozyjnych, klejach, laminatach, częściach lotniczych itp. [53].

Hybrydowy materiał PMMA-g- ZrO_2 , który bazuje się na połączeniu poli(metakrylanu metylu) PMMA z tlenkiem cyrkonu, charakteryzuje się wyższą stabilnością termiczną, odpornością chemiczną, wysoką przepuszczalnością światła widzialnego oraz bardzo dobrymi właściwościami mechanicznymi i odpornością na zarysowania i zużycie w porównaniu do czystego PMMA. Materiał posiada potencjalne zastosowanie w elektronice do budowy niskotemperaturowych tranzystorów cienkowarstwowych TFT, jako izolowana

bramka. Tego typu tranzystory są stosowane w budowie kolorowych wyświetlaczy ciekłokrystalicznych [54-55].

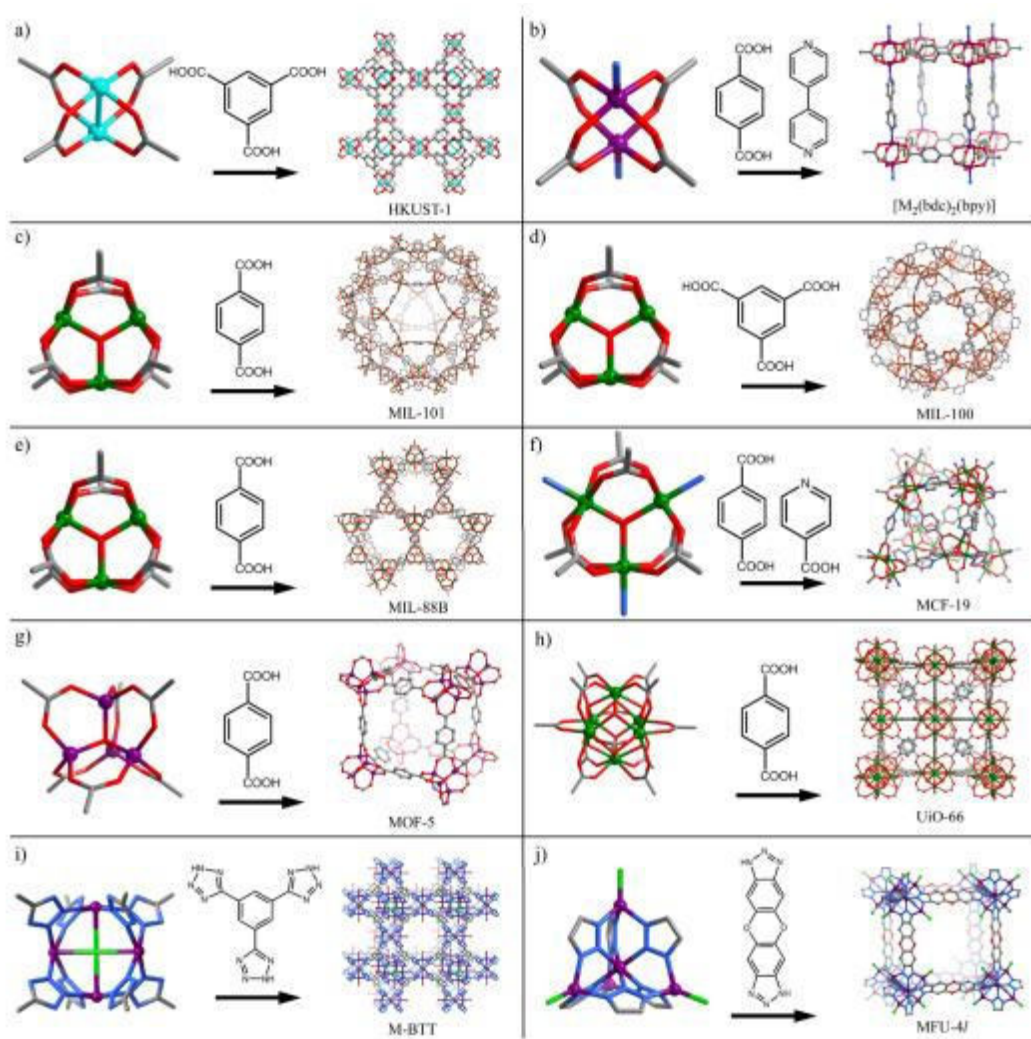
2.6 Polimery koordynacyjne/szkielety metalo-organiczne jako dodatki luminescencyjne

Polimery koordynacyjne CP (*ang.* coordination polymers) to związki kompleksowe zbudowane z powtarzających się jednostek koordynacyjnych metal-ligand, rozbudowujących się w 1-, 2- lub 3- wymiarach (Rysunek 7). Wielowymiarowe polimeryczne związki kompleksowe o potencjalnie porowatych właściwościach są określane mianem szkieletów metalo-organicznych MOF (*ang.* metal-organic frameworks) [56]. Wymiarowość polimeru koordynacyjnego oraz jego struktura krystaliczna wynika z geometrii koordynacyjnej centrum metalicznego (liczba koordynacyjna oraz wielościan koordynacyjny) oraz geometrii (długości, pozycji atomów donorowych oraz konformacji) i zdolności koordynacyjnych ligandów (obecność atomów będących donorami par elektronowych np. atomów tlenu (O), azotu (N)). Polimery koordynacyjne powstają, gdy ligand ma zdolność tworzenia wielu wiązań koordynacyjnych i pełni funkcję mostka między co najmniej dwoma centrami metali. Ligandy mostkujące stosowane w projektowaniu i syntezie polimerów koordynacyjnych dzielą się na dwie główne grupy: ligandy obojętne N-donorowe zawierające w swojej strukturze pierścienie heterocykliczne (imidazol, triazol, pirydyna, pirazol, chinolina, itd.) oraz anionowe wywodzące się z kwasów karboksylowych o charakterze aromatycznym i alifatycznym. Dodatkowo ligandy mostkujące mogą wiązać centra metaliczne przez grupy: karbonylową, tiolową czy też aminową [57].



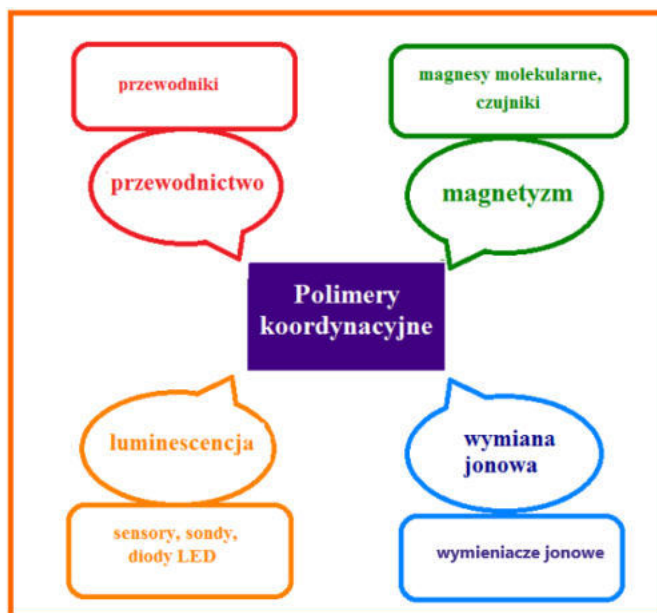
Rysunek 7. Schemat konstrukcji polimerów koordynacyjnych o różnej wymiarowości.

Rozpatrując struktury krystaliczne polimerów koordynacyjnych, można zauważyć, że bardzo często centra metaliczne tworzą wieloatomowe układy/klastry jonów metali związane ze sobą zazwyczaj poprzez grupę karboksylanową OCO lub/i jon O^{2-} , które stanowią drugorzędowe jednostki budulcowe (ang. secondary building units, SBU) [58-59]. Jednostki te są charakterystyczne dla danego jonu metalu i ułatwiają projektowanie struktur o określonych cechach. Przykłady jednostek SBU wraz z popularnymi ligandami mostkującymi umieszczono na Rysunku 8.



Rysunek 8. Przykłady polimerów koordynacyjnych konstruowanych w oparciu o wieloatomowe jednostki SBU (lewa kolumna) oraz mostkujące ligandy O- lub N-donorowe [58].

Ze względu na dużą dostępność bloków budulcowych, którymi są teoretycznie wszystkie jony metali ze wszystkich bloków energetycznych układu okresowego oraz ligandów zarówno nieorganicznych jak też organicznych, możliwości konstruowania tego typu połączeń koordynacyjnych są praktycznie nieograniczone. Dodatkowym czynnikiem zwiększającym liczbę konstruowanych polimerów koordynacyjnych są warunki syntezy, które wpływają na skład i strukturę związków [60-62]. Polimery koordynacyjne oprócz różnorodności strukturalnej wykazują wiele innych cech takich jak: duża powierzchnia właściwa, wysoka stabilność termiczna, specyficzne właściwości luminescencyjne oraz magnetyczne, które nadają tym związkom cechy funkcjonalne, które mogą być wykorzystane w praktyce. Powyższe właściwości sprawiają (Rysunek 9), że polimery koordynacyjne są rozpatrywane jako nowej generacji materiały funkcjonalne stosowane w separacji i magazynowania gazów, syntezie nowych materiałów magnetycznych i luminescencyjnych, katalizie heterogenicznej oraz medycynie [63-64]. Z powyższych względów, ta grupa związków kompleksowych może pełnić rolę domieszek funkcjonalnych stosowanych do formowania nowych materiałów o specyficznych/zadanych właściwościach.



Rysunek 9. Spectrum aplikacyjne polimerów koordynacyjnych.

2.6.1 Jony lantanowców(III) jako centra metaliczne w konstrukcji polimerów koordynacyjnych

Jony lantanowców(III) są stosowane w konstrukcji polimerów koordynacyjnych jako centra metaliczne w dużej mierze ze względu na unikatowe właściwości spektroskopowe w tym luminescencyjne i magnetyczne [65-68]. Lantanowce tworzą szereg pierwiastków o liczbach atomowych od 57 (lantan) do 71 (lutet) i leżą w szóstym okresie układu okresowego pierwiastków oraz należą do pierwiastków *f*-elektronowych (Tabela 3). W związkach chemicznych, w tym w związkach kompleksowych, lantanowce występują najczęściej na trzecim stopniu utlenienia. Znane są tylko nieliczne przykłady związków kompleksowych jonów lantanowców na odmiennych stopniach utlenienia. Są to głównie kompleksy ceru(IV) oraz terbu(IV) [69]. Konfigurację elektronową lantanowców oraz ich jonów Ln(III) zamieszczono w Tabeli 3. Trójwartościowe jony lantanowców mają duże promienie jonowe i charakteryzują się zmiennymi liczbami koordynacyjnymi (LK) w zakresie 3-12, którym odpowiadają otoczenia geometryczne zdeterminowane przez odpychanie steryczne między ligandami [70]. Ze wzrostem liczby atomowej lantanowca, obserwuje się postępujące obniżenie wielkości promienia atomowego/jonowego jako efekt tzw. kontrakcji lantanowcowej, spowodowanej zwiększającym się ładunkiem jądra atomowego [71]. Różnice pomiędzy promieniami jonowymi sąsiednich lantanowców są bardzo małe rzędu 1 pm. Z kolei różnica promieni jonowych dla tego samego jonu lantanowca(III) o LK=6 i LK=12 wynosi tylko 30 pm, co sprawia, że jony Ln(III) adaptują różnorodne środowiska koordynacyjne. Większe różnice w promieniach jonowych obserwuje się pomiędzy pierwiastkami pochodzącymi z grupy lantanowców lekkich (La-Gd) i ciężkich (Tb-Lu), co przekłada się na charakterystyczne liczby koordynacyjne. Analiza struktur krystalicznych związków kompleksowych lantanowców przeprowadzona na 1389 związków w latach 1935-1995 ujawnia, że najczęściej obserwowanymi liczbami koordynacyjnymi w kompleksach są 9 i 8 [56], odpowiednio w grupie lantanowców lekkich i ciężkich [56].

Tabela 3. Konfiguracja elektronowa lantanowców oraz ich jonów Ln(III).

Ln	Ln⁰	Ln(III)
<i>La</i>	[Xe] 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁰
<i>Ce</i>	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹
<i>Pr-Eu</i>	[Xe] 4f ⁿ 6s ² , n= 3-7	[Xe] 4f ⁿ n= 2-6
<i>Gd</i>	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁷
<i>Tb-Yb</i>	[Xe] 4f ⁿ 6s ² , n= 9-14	[Xe] 4f ⁿ n= 8-13
Lu	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴

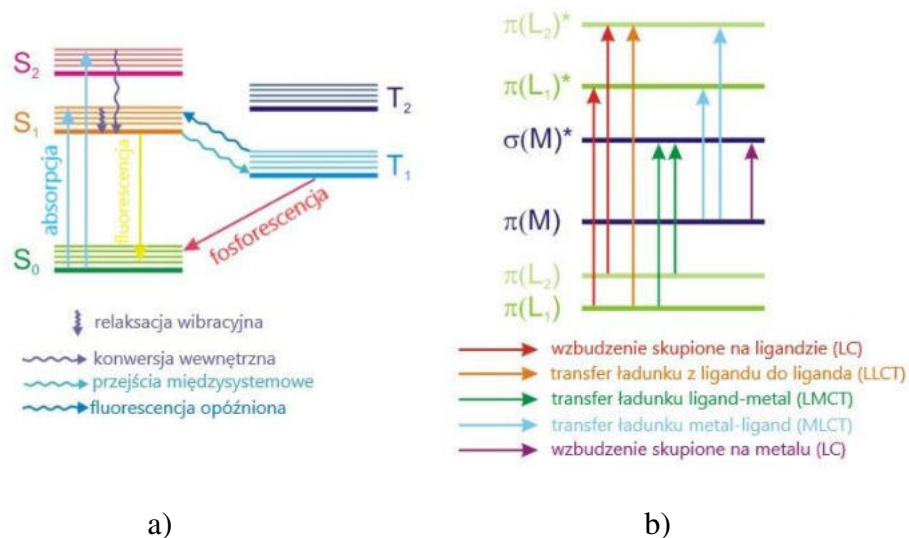
W ujęciu teorii Miękkich i Twardych Kwasów i Zasad (*ang.* Hard and Soft Acids and Bases) Pearsona, jony lantanowców są rozpatrywane jako twarde kwasy Lewisa [71], wykazujące duże powinowactwo chemiczne do twardych zasad Lewisa, którymi są donorowe atomy tlenu, w tym pochodzące z anionów kwasów karboksylowych. Przyjmuje się, że około 75 % związków kompleksowych zawiera wiązania Ln-O, podczas gdy 25% stanowią wiązania Ln-N [69].

Z powyższych względów, biorąc pod uwagę projektowanie polimerów koordynacyjnych w oparciu o jony lantanowców(III), głównymi organicznymi blokami budulcowymi tych związków są kwasy karboksylowe [72-76].

2.6.2 Właściwości luminescencyjne polimerów koordynacyjnych na bazie jonów lantanowców(III)

Luminescencja jest ważną właściwością polimerów koordynacyjnych, często odgrywającą kluczową rolę w ich zastosowaniach. Luminescencja to promieniowanie niespójne, które pojawia się w wyniku wzbudzenia atomów, jonów lub cząsteczek. Luminescencja powstaje, gdy zachodzą przejścia na poziomach energetycznych (zwane spontanicznymi przejściami radiacyjnymi) ze stanów o wyższej energii do stanów o niższej energii, w tym stanu podstawowego. Procesy towarzyszące luminescencji są często wizualizowane na diagramach Jabłońskiego (Rysunek 10 a). Absorpcja światła zachodzi w

bardzo krótkich femtosekundowych ramach czasowych i odpowiada wzbudzeniu cząsteczki ze stanu podstawowego (S_0) do stanu wzbudzonego (S_1 , S_2 , ...). Należy zauważyć, że każdy stan ma swój własny zestaw poziomów oscylacyjnych, które są wypełniane po wzbudzeniu z różnym prawdopodobieństwem i po połączeniu tworzą widmo absorpcji. Po absorpcji fotonu najbardziej prawdopodobny proces nazywany jest konwersją wewnętrzną lub relaksacją oscylacyjną. Proces ten jest dłuższy niż wzbudzenie (przedział pikosekundowy) i towarzyszy mu relaksacja strukturalna wzbudzonej cząsteczki. Nadmiar energii jest przekształcany w ciepło, a relaksacja jest zatem procesem niepromienistym. Cząsteczka może istnieć w tym stanie wzbudzonym przez nanosekundę i dłużej, a następnie powraca do stanu podstawowego, emitując foton w procesie zwanym fluorescencją. Innymi procesami, które mogą wystąpić po wzbudzeniu, to niepromienista relaksacja po zderzeniu wzbudzonej cząsteczki z innymi cząsteczkami lub przejście międzysystemowe do najniższego wzbudzonego stanu trypletowego (T_1). Relaksacja ze stanu trypletowego do stanu podstawowego z emisją fotonów nazywana jest fosforescencją. Możliwe jest również przejście z powrotem do stanu S_1 , po którym następuje opóźniona fluorescencja.



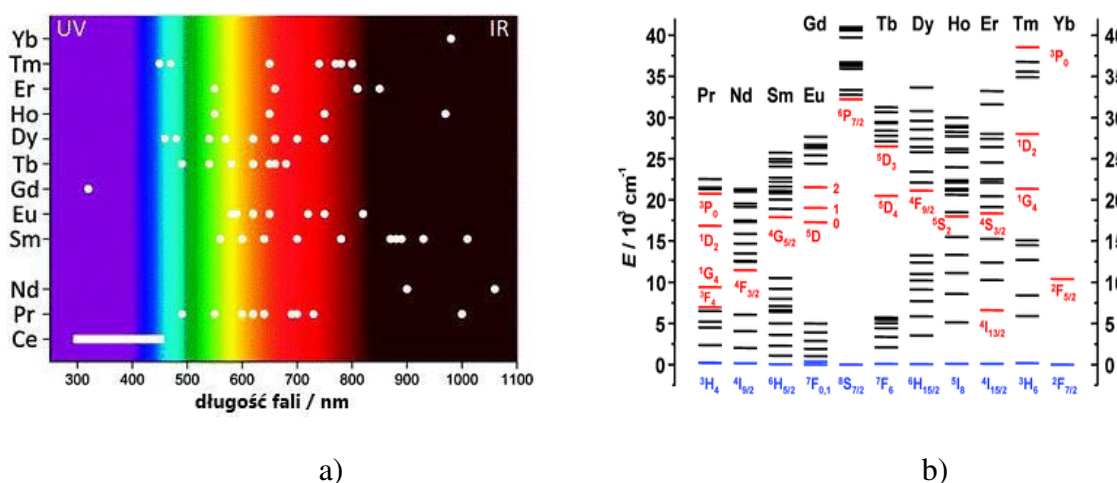
Rysunek 10. a) Diagram Jabłońskiego - schematyczne przedstawienie zjawisk luminescencyjnych. b) Schematyczne przedstawienie zjawisk luminescencyjnych w polimerach koordynacyjnych (po prawej).

Polimery koordynacyjne to złożone układy składające się z jonów metali, jednego lub więcej typów ligandów, które mogą zawierać w kanałach cząsteczki rozpuszczalnik lub inne cząsteczki takie jak amoniak, ditlenek węgla, metan, tlen etc. (zwane „gościami”). Emisja światła (luminescencja) przez polimery koordynacyjne może wynikać z różnych rodzajów przejść elektronowych, których źródłem są (Rysunek 10 b):

- ligandy organiczne;
- jony metali (szeroko obserwowane w lantanowcowych związkach związane z tzw. „efektem antenowym”);
- procesy przenoszenia ładunku:
 - ligand-metal (*ang.* ligand to metal charge transfer, LMCT);
 - metal-ligand (*ang.* metal to ligand charge transfer, MLCT);
- Cząsteczki „gościa” zamknięte w kanałach porowatych polimerów koordynacyjnych [77].

W przypadku luminescencyjnych polimerów koordynacyjnych zbudowanych z jonów lantanowców(III) największe znaczenie aplikacyjne mają procesy luminescencyjne związane z jonami metali. Konfiguracja elektronowa jonów lantanowców(III) charakteryzuje się stopniowym wypełnianiem orbitali $4f$ elektronami, począwszy od $4f^0$ dla La(III) aż do $4f^{14}$ dla Lu(III). Te konfiguracje elektronowe $[Xe] 4f^n$ ($n=0-14$) generują dużą liczbę poziomów energetycznych, odpowiedzialnych za szczególne właściwości spektroskopowe lantanowców(III) [77]. Elektronowe poziomy energetyczne są dobrze zdefiniowane, ponieważ orbitale $4f$ są ekranowane przez całkowicie wypełnione podpowłoki $5s^2$ i $5p^6$, a dodatkowo są mniej czułe na środowisko chemiczne wokół jonu lantanowca(III). Efektem tego są charakterystyczne wąskie pasma emisyjne powstające w wyniku przejść $4f-4f$ obserwowane dla jonów Ln(III). Wszystkie jony Ln(III) z wyjątkiem La(III) i Lu(III) mogą generować luminescencję związaną z przejściami $f-f$ w zakresie od ultrafioletu (UV) przez światło widzialne (UV), aż do bliskiej podczerwieni (NIR). Jony Eu(III), Tb(III), Sm(III), oraz Tm(III) emitują odpowiednio światło czerwone, zielone, pomarańczowe i niebieskie. Dodatkowo jony Tb(III) i Eu(III) charakteryzują się przerwą energetyczną pomiędzy ich głównym stanem emisyjnym i podstawowym, która jest

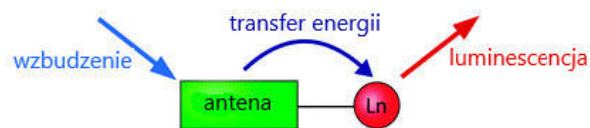
wystarczająco duża, aby uniknąć wyraźnego wygaszenia oscylacyjnego dzięki czemu emisja tych jonów jest najintensywniejsza. Jony Yb(III), Nd(III) oraz Er(III) wykazują luminescencję w zakresie bliskiej podczerwieni oraz wykazują efekt konwersji w górę (UC) (*ang.* up-conversion), gdy dwa lub więcej fotony NIR łączy się w jedną krótszą długość fali (Rysunek 11 a,b). Również jony Pr(III), Sm(III), Dy(III), Ho(III) oraz Tm(III) wykazują emisję w zakresie NIR podczas gdy jony Gd(III) wykazują emisję w obszarze UV, w przypadku nieobecności ligandów organicznych [69, 77-82]. Uzyskanie stanów wzbudzonych niezbędnych do procesu luminescencji jonów lantanowców(III) jest dosyć trudne. Ze względu na regułę Laporte'a, molowe współczynniki absorpcji (ϵ) dla przejść $f-f$ są bardzo niskie ($<10 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) i tylko bardzo ograniczone ilości promieniowania są absorbowane w procesie bezpośredniego wzbudzenia w poziomach $4f$ co przekłada się na nieefektywną luminescencję przez jony Ln(III) [77-78, 83].



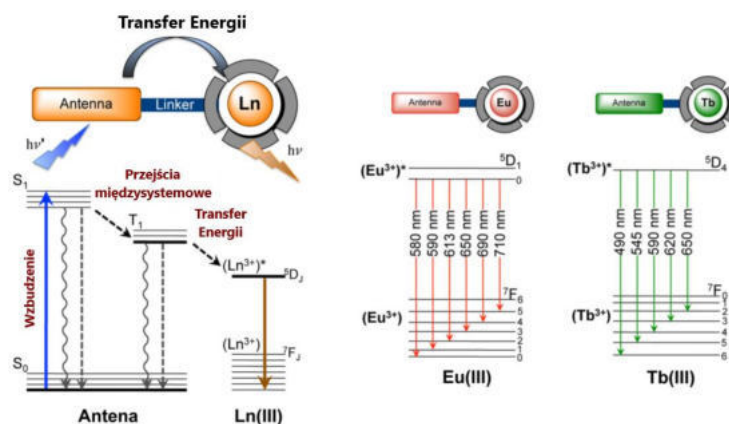
Rysunek 11. a) Długość fali głównych przejść emisyjnych trójwartościowych związków koordynacyjnych lantanowców w zakresie od bliskiego UV do bliskiej podczerwieni NIR [84]; b) Diagram Dieke'a poziomów energii jonów Ln(III) i przejść radiacyjnych odpowiadających typowym emisjom konwersji w górę UC (*ang.* up-conversion).

Aby ominąć problem niskiej absorpcji światła związanej z przejściami $f-f$ w związkach lantanowców, często wykorzystuje się tzw. „efekt antenowy” (*ang.* antenna effect), którego mechanizm działania przedstawiono na Rysunku 12 a,b. Ogólnie akceptowana propozycja wyjaśnienia transferu energii z „anten” na jon lantanowca

została podane przez G.A. Crosby oraz R. E. Whan [85]. W tym procesie następuje wzbudzenie odpowiedniego liganda związanego z jodem lantanowca(III) poprzez naświetlanie promieniowaniem UV, do singletowego stanu wzbudzonego (S_1). Wzbudzony stan singletowy może dezaktywować przejścia radiacyjnie do stanu podstawowego (proces fluorescencji, przejście $S_1 \rightarrow S_0$) lub ulega bezpromienistemu przejściu międzysystemowemu (*ang.* Intersystem Crossing) ze stanu singletowego S_1 do stanu trypletowego T_1 . Stan trypletowy T_1 może być dezaktywowany radiacyjnie do stanu podstawowego S_0 przez przejście zabronione spinowo $T_1 \rightarrow S_0$, co prowadzi do procesu fosforescencji. Alternatywnie, może mieć miejsce bezpromieniste przejście ze stanu trypletowego T_1 do stanu wzbudzonego jonu lantanowca $Ln(III)^*$. Po tym pośrednim wzbudzeniu poprzez transfer energii (*ang.* Energy Transfer), jon lantanowca(III) może ulegać promienistemu przejściu do niższego stanu $4f$ związanemu z fotoemisją charakterystycznego promieniowaniu o określonej długości fali lub ulegać dezaktywacji w wyniku bezpromienistych procesów [78-79].



a)



b)

Rysunek 12. a) Efekt antenowy dla luminescencji lantanowców (Ln na II lub III stopniu utlenienia [84]; b) Schemat efektu antenowego w przypadku jonów Eu(III) oraz Tb(III).

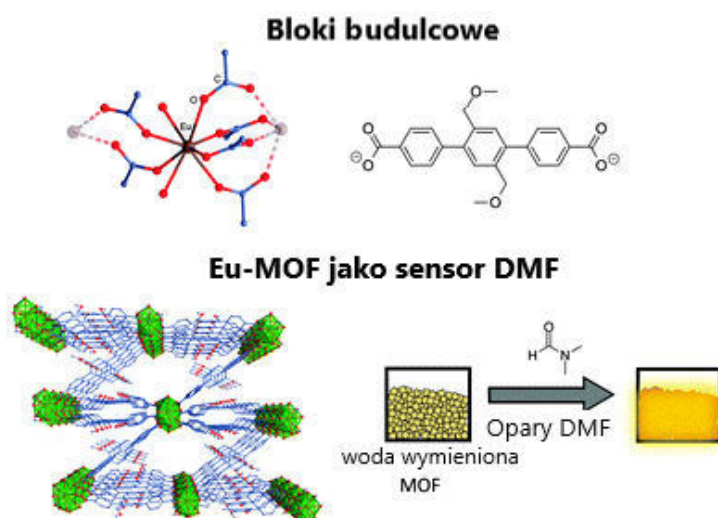
W związkach kompleksowych lantanowców(III), funkcję anten pełnią najczęściej ligandy organiczne. I. E. Weissman zauważył po raz pierwszy, iż intensywność luminescencji pochodzącej od jonów lantanowców(III) w związkach kompleksowych wzrasta, gdy wzbudzenie jonów Ln(III) następuje długością fali odpowiadającą maksimum absorpcji dla liganda. A więc ma miejsce transfer energii z liganda na jon Ln(III) [86]. Projektowanie lub wybór odpowiednich ligandów antenowych jest istotnym parametrem wpływającym na wydajność oraz intensywność emisji jonów Ln(III). Z badań eksperymentalnych luminescencyjnych kompleksów lantanowców(III) wynika szereg reguł pomocnych w poszukiwaniu odpowiednich związków organicznych (ligandów), które będą pełniły funkcję efektywnej „anteny”. Aby uzyskać optymalną wydajność kwantową luminescencji, należy wybrać ligand o stanie T_1 o odpowiedniej energii równej lub nieco wyższej od wzbudzonego stanu Ln(III), tak aby różnica energii pomiędzy stanem trypletowym liganda a wzbudzonymi stanami lantanowców wynosiła około 2500–3500 cm^{-1} . Większa różnica powoduje, że transfer energii jest mniej wydajny, podczas gdy mniejsza luka energetyczna umożliwia częściowe przeniesienie energii wzbudzenia z metalu do ligandu, z późniejszym radiacyjnym lub niepromienistym zanikiem ze stanu wzbudzonego ligandu. Wzbudzone stany ligandów o niższej energii niż wzbudzone stany f lantanowców(III) nie pozwalają na transfer energii z liganda do metalu. Poziomy energii można oszacować na podstawie diagramu Dieke’a dla jonów lantanowców(III) (Rysunek 11 b), ale należy je określić eksperymentalnie lub za pomocą obliczeń kwantowych dla wybranego liganda [87-88].

Poniżej podano kilka przykładów takich związków kompleksowych, które wykazują doskonałe właściwości luminescencyjne i znalazły praktyczne zastosowania [88-90].

Izostrukturalne luminescencyjne jednowymiarowe polimery koordynacyjne $\{[\text{Ln}_3(\text{bidc})_4(\text{fen})_2(\text{NO}_3)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$, (Ln = Gd, Eu, Tb) otrzymano w warunkach solwotermalnych w wyniku reakcji soli Ln(III) z 1,10-fenantroliną (fen) oraz kwasem benzimidazolo-5,6-dikarboksylowym (H_2bidc) [92]. Warto zauważyć, że tylko grupa karboksylanowa liganda bidc^{2-} uczestniczy w koordynacji jonów Ln(III), podczas gdy funkcjonalny atom azotu nie bierze udziału w tworzeniu wiązania koordynacyjnego. Pokazuje to też tendencję oksofilową jonów lantanowców, co należy wziąć pod uwagę przy projektowaniu CP i wyborze odpowiednich warunków reakcji i ligandów. Koordynacja fenantroliny pokazuje,

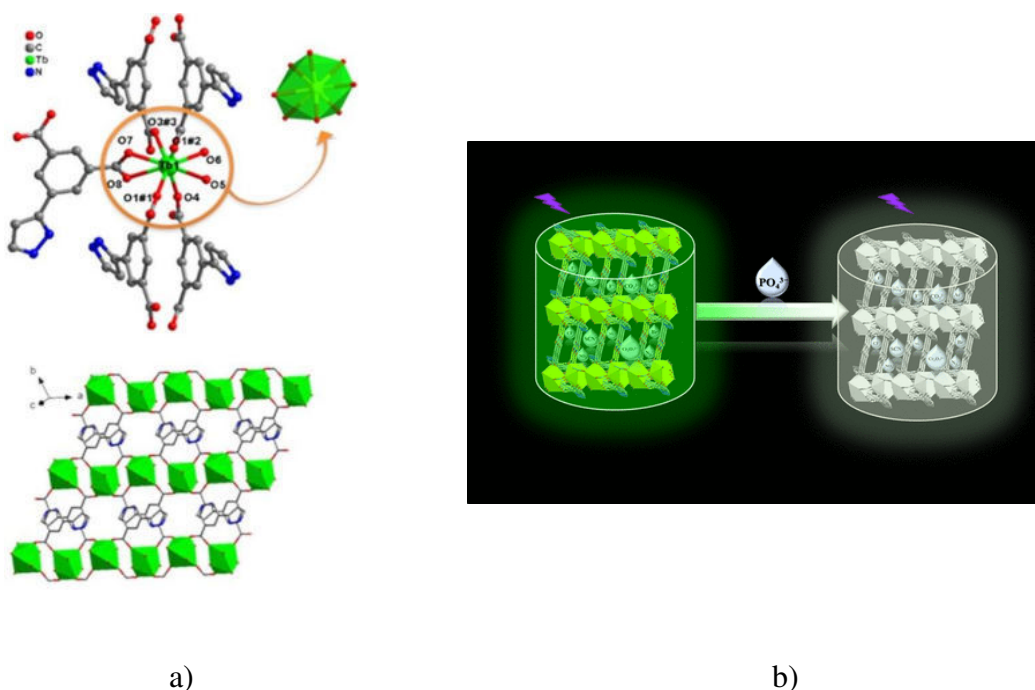
że, zastosowanie chelatujących ligandów będących donorami azotu jest jednym ze sposobów obejścia oksofilowości. Otrzymane związki wykazują niebieski kolor emisji jonów Gd(III), czerwoną emisję Eu(III) i zieloną emisję dla jonów Tb(III). Komplex na bazie jonów Gd(III) umożliwia szczegółową analizę fotofizyki ligandów w sieci polimerów koordynacyjnych. Eksperymenty z domieszkowaniem wszystkich trzech lantanowców w jednym związku pozwalają na łatwe dostosowanie koloru emisji.

Ciekawym przykładem struktury metalo-organicznej jest kompleks Eu(III) o składzie $[\text{Eu}_2\text{L}_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3\text{DMF}$ ($\text{L} = 2',5'$ -bis(metoksymetylo)-[1,1':4',1''-terfenylo]-4,4''-dikarboksylian), pokazany na Rysunku 13. Związek ten, charakteryzują się porowatą, trójwymiarową strukturą szkieletową, i może służyć jako czujnik DMF. Pod wpływem par DMF wymieniony materiał wykazywał dramatyczny wzrost intensywności emisji Eu(III). Poprzez szczegółowe badania luminescencji materiałów zawierających H_2O i D_2O wykazano, że wzrost luminescencji po ekspozycji na DMF jest tylko częściowo spowodowany usunięciem wygaszających cząsteczek H_2O . Głównym czynnikiem selektywnego wzrostu luminescencji jest interakcja pomiędzy cząsteczkami DMF i ligandem (L), która prowadzi do poprawy „efektu antenowego”. Prototypowy czujnik wykonany z tego związku charakteryzował się czasem reakcji rzędu kilku minut i dobrą stabilnością w ciągu kilku cykli [93].



Rysunek 13. MOF oparty na Eu(III) do wykrywania DMF: bloki budulcowe, struktura i sposób wykrywania [93].

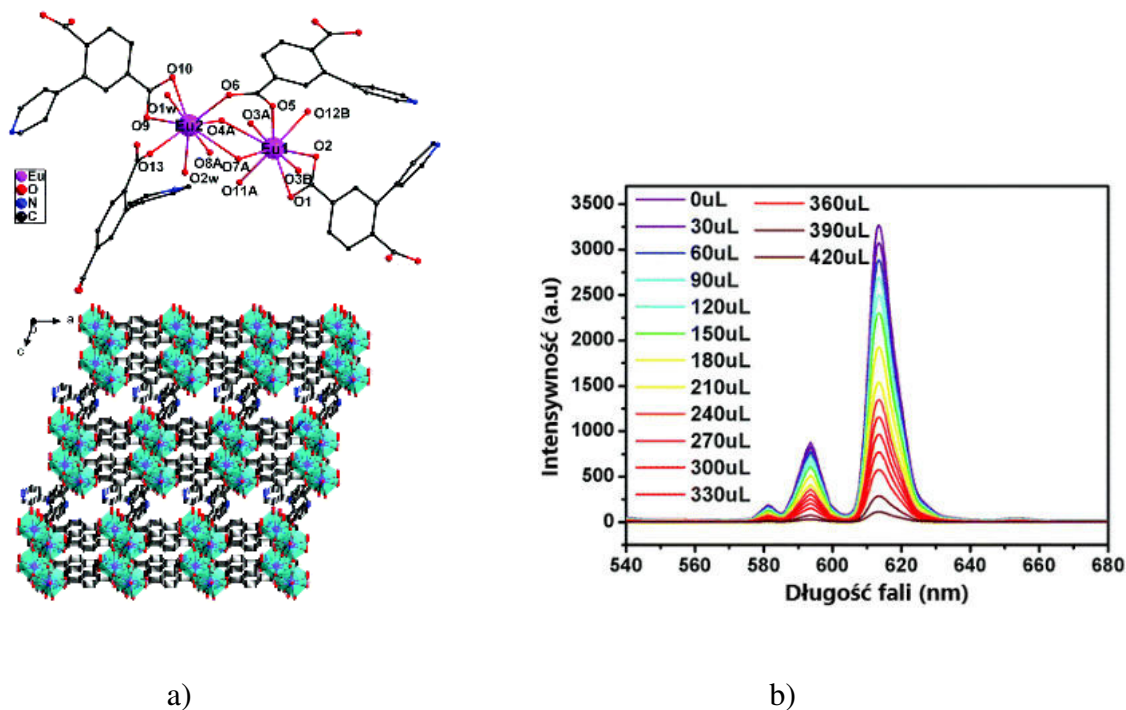
Zhao i in. zsyntezowali polimer koordynacyjny na bazie jonów Tb(III) i kwasu 5-(1H-pirazol-3-ilo)izoftalowego (H₂pia) (Rysunek 14 a), w którym wolny ligand H₂pia wykazywał pasmo emisji przy 393 nm po wzbudzeniu przy 331 nm. Widmo luminescencji kompleksu w stanie stałym [Tb(Hpia)(pia)(H₂O)₂]_n zawierało cztery pasma emisji Tb(III) przy 493, 546, 589 i 624 nm ($\lambda_{wz} = 254$ nm) odpowiadające przejściom *f-f* odpowiednio: ⁵D₄-⁷F₆, ⁵D₄-⁷F₅, ⁵D₄-⁷F₄ i ⁵D₄-⁷F₃. Otrzymany Tb-MOF wykazywał efekt wygaszenia luminescencji w obecności anionów fosforanowych(V) w wodnej zawieszynie. Przy stężeniu jonów PO₄³⁻ wynoszącym 3,27·10⁻⁴ M, pasma luminescencji przy 546 nm (przejście ⁵D₄-⁷F₅) prawie całkowicie zanikały (Rysunek 14 b) [94].



Rysunek 14. a) Jednostka asymetryczna [Tb(Hpia)(pia)(H₂O)₂]_n oraz widok dwuwymiarowej warstwy jednostki strukturalnej utworzonej przez jony Tb(III) i liganda; b) wygaszanie emisji poprzez obecność jonów PO₄³⁻ [94].

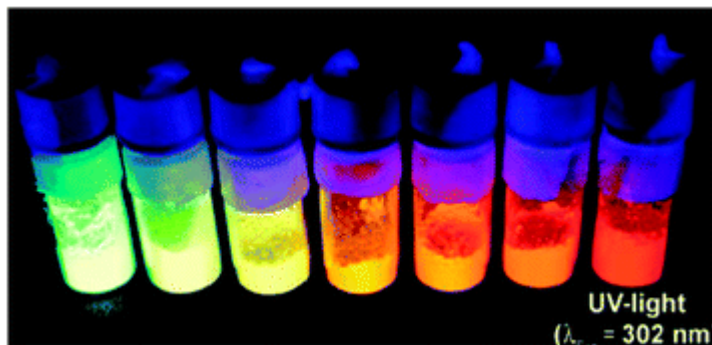
Duan i in. otrzymali stabilne polimery koordynacyjne z jonami Ln(III), z których dwa związki {[Eu₄(pta)₅(Hpta)₂(H₂O)₄]·9H₂O}_n i {[Tb(Hpta)(C₂O₄)]·3H₂O}_n (H₂pta - kwas 2-(4-pirydylo)tereftalowy) wykazywały emisję promieniowania (Rysunek 15 a). Eu-MOF po wzbudzeniu przy 366 nm wykazywał pasma emisji przy 581, 593, 613 i 653 nm, odpowiadające charakterystycznym przejściom ⁵D₀-⁷F₀, ⁵D₀-⁷F₁, ⁵D₀-⁷F₂ i ⁵D₀-⁷F₄ jonów Eu(III). Tb-MOF po wzbudzeniu przy 376 nm wykazywał cztery pasma emisji przy 490,

546, 585 i 622 nm, które można przypisać przejściom $^5D_4-^7F_J$ ($J = 6-3$) jonów Tb(III). Obydwa MOF-y wykazywały zdolność do wykrywania jonów Fe^{3+} w roztworze wodnym z wygaszaniem intensywności luminescencji o 98% (Rysunek 15 b). Tb-MOF wykazywał efekt wygaszania luminescencji w obecności jonów $Cr_2O_7^{2-}$ z wysoką wydajnością wygaszania do 98%. Co więcej, Tb-MOF wykazał radykalny efekt wygaszania luminescencji wynoszący 96% w obecności nitrofuranu w roztworze DMF [95].



Rysunek 15. a) Otoczenie koordynacyjne jonów Eu(III) oraz widok struktury 3D polimeru koordynacyjnego; b) widma emisji w roztworach wodnych w obecności różnych stężeń jonów Fe(III) [95].

Dostosowanie kolorów emisji można osiągnąć poprzez współdomieszkowanie kilkoma różnymi jonami metali wyjściowego polimeru koordynacyjnego. Przykładem może być porowaty dwuwymiarowy polimer koordynacyjny $[Gd_2Cl_6(bipy)_3]$ (bipy = 4,4'-bipirydyna), który pełnił funkcję gospodarza, który był domieszkowany różnymi ilościami jonów Eu(III) i Tb(III) pełniącymi funkcje „gości”. Zmiana barwy emitowanego światła była efektem zmiany stosunku stężeń jonów gościa (Rysunek 16) [96].



Rysunek 16. Zdjęcie serii kryształów mieszanych $[Gd_{2-x-y}Eu_xTb_yCl_6(bipy)_3] \cdot 2bipy$ (bipy = 4,4'-bipirydyna) pod wpływem promieniowania UV (zawartość jonów Tb(III) maleje, a zawartość jonów Eu(III) wzrasta od lewej do prawej) [96].

Właściwości fotofizyczne polimerów koordynacyjnych są wykorzystywane do tworzenia materiałów elektroluminescencyjnych do diod LED [97-98], jako środki kontrastowe w obrazowaniu biomedycznym, teranostyce i terapii fotodynamicznej [99]. W ostatnich latach coraz więcej uwagi poświęca się nieliniowym właściwościom optycznym polimerów koordynacyjnych, w tym generowaniu drugiej harmonicznej, absorpcji wielofotonowej, up-konwersji luminescencji i laserach [100-101]. Najszerszym obszarem wykorzystania właściwości luminescencyjnych polimerów koordynacyjnych są czujniki chemiczne służące do identyfikacji różnych analitów – kationów i anionów w roztworach wodnych i niewodnych [102-104], gazów (wodoru, tlenu, ditlenku węgla, tlenku węgla, amoniaku, pary wodnej itp.) [105-106], lotnych związków organicznych (węglowodorów aromatycznych, nitrozwiązków aromatycznych, amin itp.) [107-108], związków biologicznych (witamin, substancji farmaceutycznych, toksyn, DNA i RNA itp.) [109-110]. Sygnał analityczny w czujnikach tego typu z reguły związany jest albo z obniżeniem natężenia luminescencji w obecności analitu (efekt „wygaszenia”), albo z jego wzrostem (efekt „włączenia”). Szerokie spektrum zastosowań oraz różnorodność strukturalna luminescencyjnych polimerów koordynacyjnych spowodowała, że związki te odgrywają wiodący charakter w nowych materiałach, a co za tym idzie w innowacyjnych technologiach.

2.6.3 Metody syntezy polimerów koordynacyjnych na bazie jonów lantanowców(III) w fazie stałej

Finalna struktura i właściwości fizykochemiczne polimerów koordynacyjnych zależą nie tylko od prekursorów bloków budulcowych tj. centr metalicznych i stosowanych ligandów, ale także zastosowanej metody syntezy i warunków jej prowadzenia. Zarówno z punktu widzenia poznawczego jak również aplikacyjnego, ważnym elementem który należy uwzględnić przy projektowaniu syntezy tych związków jest wydajność procesu syntezy, rozmiary cząsteczek jak również morfologia otrzymanego produktu. Różnorodność chemiczna wykorzystywanych bloków budulcowych sprawia, że nie można zastosować jednej procedury syntezy do otrzymywania wszystkich polimerów koordynacyjnych a należy każdorazowo uwzględnić indywidualne cechy prekursorów. Pierwotne syntezy polimerów koordynacyjnych mające miejsce w latach 90. XX wieku opierały się głównie o metody hydro- oraz solwotermalne, które stwarzały najlepsze warunki do otrzymywania tych trudnorozpuszczalnych związków w formach monokrystalicznych, pozwalających na ich dalsze badania metodami rentgenostrukturalnymi. Zaobserwowano, że na końcowy produkt reakcji syntezy CP/MOF mają duży wpływ takie czynniki jak: stosunek molowy metal:ligand, stężenie soli jonów metalu i ligandu organicznego, temperatura, ciśnienie, pH, rodzaj rozpuszczalnika a także czas prowadzenia reakcji [111,112]. Wpływ powyższych czynników uwzględnia się także w wielu innych metodach syntezy polimerów koordynacyjnych, które rozwinęły się bardzo szeroko na przestrzeni kolejnych trzydziestu lat. Metody te różnią się głównie źródłem dostarczanej energii, niezbędnej do procesu kompleksowania (Tabela 4) jak również czasem trwania reakcji [112]. Ponadto, w ostatnich latach mają miejsce tzw. procesy postmodyfikacji (*ang.* *postsynthetic modification*) zsyntezowanych polimerów koordynacyjnych, które pozwalają na dalsze zmiany funkcjonalne w ich strukturze [113]. W ostatnich latach, zgodnie z zasadami „zielonej chemii” obserwuje się wykorzystanie metod bezrozpuszczalnikowych w syntezie CP/MOF a w szczególności mechanochemię [114]. Zwięzłą charakterystykę najpopularniejszych metod syntezy polimerów koordynacyjnych zawarto w Tabeli 4.

Tabela 4. Charakterystyka różnych metod syntezy polimerów koordynacyjnych w tym szkieletów metalo-organicznych [115].

Metoda syntezy	Źródło Energii	Czas reakcji	Zalety
<i>Solwotermalna/ Hydrotermalna</i>	Ogrzewanie konwencjonalne	Godziny/dni	Prosta procedura, wysoka wydajność.
<i>Wytrąceniowa</i>	Ogrzewanie konwencjonalne	Godziny	Proste warunki, niski koszt energetyczny.
<i>Mechanochemia</i>	Siła mechaniczna	Minuty do godzin	Proste warunki, unikanie stosowania rozpuszczalników organicznych, krótki czas reakcji.
<i>Elektrochemiczna</i>	Prąd elektryczny	Minuty do godzin	Łagodne warunki reakcji, krótki czas reakcji.
<i>Sonochemiczna</i>	Fale dźwiękowe (w zakresie ultradźwięków)	Minuty do godzin	Prosty i wydajny proces syntezy, krótki czas reakcji.
<i>Mikroemulsyjna</i>	-	Godziny/dni	Kontrola morfologii struktur CP/MOF
<i>Post-modyfikacja</i>	-	Godziny	Pozwala na projektowanie wielofunkcyjnych MOF-ów.

Jak wspomniano powyżej, metody hydro-/solwotermalne są najpowszechniejszymi metodami syntezy związków typu CP/MOF. W tej metodzie substraty reakcji oraz odpowiednio dobrany rozpuszczalnik umieszcza się w szczelnym zamkniętym naczyniu (autoklawie), i następnie ogrzewa się pod ciśnieniem autogenicznym przez kilka godzin, a nawet kilka dni [116]. W tradycyjnych autoklawach, temperatura reakcji jest głównym parametrem, który można kontrolować podczas syntezy CP/MOF. Określenie optymalnej temperatury syntezy CP/MOF jest ściśle związane z zastosowaną metodologią. W przypadku reakcji hydro-/solwotermalnych, reakcję syntezy prowadzi się w temperaturze powyżej temperatury wrzenia rozpuszczalnika, w pozostałych metodach, reakcja syntezy przebiega w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika lub temperaturze niższej [111]. Temperatura reakcji syntezy wpływa w oczywisty sposób na szybkość reakcji ale także ma bardzo duży wpływ na końcową strukturę związku i wpływa na proces zarodkowania kryształów CP/MOF.

Metoda wytrąceniowa jest jedną z najprostszych metod syntezy CP/MOF i może być stosowana w przypadku związków trudno rozpuszczalnych. W porównaniu z reakcjami hydro-/solwotermalnymi, zaletami tej metody jest: szybka procedura syntezy, brak zapotrzebowania na energię i wysoka wydajność [117]. Metoda wytrąceniowa wymaga aby substraty reakcji przed zmieszaniem były rozpuszczone. W przypadku słabego wytrącania indukowanego rozpuszczalnikiem, istnieją dwie proste procedury otrzymania osadu. Jedną z nich jest oddzielne rozpuszczenie prekursorów w różnych rozpuszczalnikach, a następnie zmieszanie roztworów celem wypadnięcia osadów. Druga procedura polega na tym, że prekursorzy rozpuszcza się w jednym rozpuszczalniku, a powstały łatwo rozpuszczalny CP/MOF przenosi się do innego rozpuszczalnika, aby wywołać proces wytrącania [118]. Modyfikacje metody wytrąceniowej związane są przede wszystkim ze zmianą: prekursorów (np. różne związki metali), stężeń prekursorów, rozpuszczalnika, pH oraz środowiska reakcji. Zalety tej metody wynikają głównie z różnicy w rozpuszczalności prekursorów i powstałych w fazie stałej polimerów koordynacyjnych [119].

Kolejną mniej popularną metodą otrzymywania polimerów koordynacyjnych jest metoda mechanochemiczna, w której jest stosowana siła mechaniczna (rozcieranie/mielenie) jako główny sposób dostarczenia energii aktywacji (inicjacji) reakcji chemicznej. Metoda ta zyskuje coraz bardziej na popularności w syntezie różnego typu materiałów min. mieszanych tlenków metali, nanocząstek, stopów, biokoniugatów, polimerów, zeolitów jak również w ostatnich latach CP/MOF [120-121]. Do zalet syntezy mechanochemicznej zalicza się: (1) unikanie stosowania rozpuszczalników organicznych; (2) skrócony czas reakcji, zwykle nie dłuższy niż 60 min; (3) tlenki metali mogą zastępować sole metali, dzięki czemu następuje redukcja produktów ubocznych; (4) powtarzalność produktów dzięki wysokoenergetycznemu procesowi mielenia mechanicznego [122]. W 2006 roku Pichon i współpracownicy donieśli o pierwszych CP/MOF zsyntetyzowanych poprzez mielenie mechanochemiczne [123]. W tym doniesieniu potwierdzono użyteczność metod mechanochemicznych do wytwarzania porowatych i wielowymiarowych sieci koordynacyjnych.

Komercyjne wykorzystanie polimerów koordynacyjnych wymaga produkcji tych związków na skalę przemysłową. Wdrożenie przemysłowych metod syntezy CP/MOF wiąże się z następującymi wyzwaniami: (1) redukcją kosztów substratów i wzrostem

wydajności procesu syntezy, (2) obniżenie ilości produktów ubocznych (w tym akumulacji anionów spowodowanych użytymi solami), (3) ekonomiczne otrzymywanie ligandów organicznych i kontrola wielkości cząstek CP/MOF oraz (4) usuwanie rozpuszczalników i nieprzereagowanych substratów wyjściowych [111]. Dlatego ogromne znaczenie ma badanie różnych metod syntezy polimerów koordynacyjnych i szczegółowe zdefiniowanie wpływu różnych czynników na finalne związki.

3. Część doświadczalna - badania własne

3.1 Określenie celu pracy

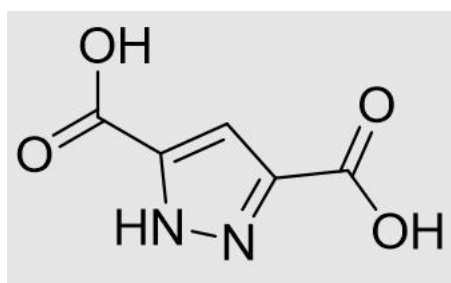
Rozwój nowoczesnych technologii nieodłącznie jest związany z rozwojem wielu dziedzin chemii w tym chemii koordynacyjnej i materiałowej, które oferują materiały o zaprojektowanych właściwościach funkcjonalnych. Materiały hybrydowe łączące w sobie pożądane cechy różnorodnych pod względem chemicznym komponentów są szczególnie atrakcyjne, ponieważ zazwyczaj stanowią połączenie nieorganicznych i organicznych elementów strukturalnych o właściwościach wzajemnie się uzupełniających, lub stanowiących synergiczny efekt oddziaływań pomiędzy składnikami. Dodatki nieorganiczne w formie związków kompleksowych bazujących na ligandach organicznych znajdują coraz szersze wykorzystanie w chemii materiałowej [76,78].

Głównym celem badawczym przedstawionej pracy była synteza i charakterystyka nowych hybrydowych materiałów luminescencyjnych opartych na polimerowych matrycach oraz kompleksach lantanowców(III) o strukturze polimerów koordynacyjnych. Dodatek związków kompleksowych do polimerycznych matryc miał na celu wprowadzenie właściwości luminescencyjnych do polimerowego (organicznego) materiału, czego efektem miały być nowe materiały hybrydowe o charakterze nieorganiczno-organicznym. Zsyntezowane hybrydowe materiały o właściwościach luminescencyjnych mogą znaleźć potencjalne zastosowanie do wytworzenia nowych lakierów ochronnych przed działaniem szkodliwego promieniowania UV, w technice światłowodowej, różnego typu wzmacniaczach optycznych, a także w opracowaniu nowych czujników luminescencyjnych.

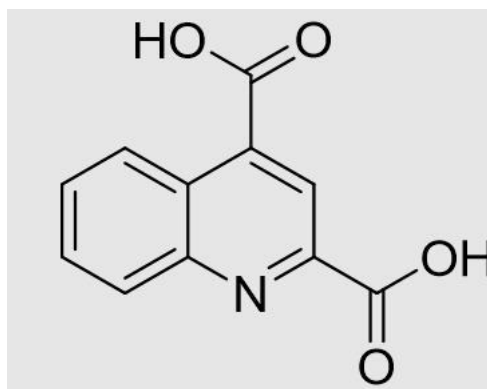
Synteza nowych materiałów hybrydowych o właściwościach luminescencyjnych obejmowała dwa główne etapy badań. Pierwszy etap dotyczył zaprojektowania i otrzymania w fazie stałej związków kompleksowych wybranych jonów lantanowców(III) tj. Nd(III), Eu(III), Tb(III) i Er(III) o strukturze polimerów koordynacyjnych z organicznymi kwasami dikarboksyłowymi tj. 1H-pirazolo-3,5-dikarboksyłowym oraz chinolino-2,4-dikarboksyłowym zawierającymi ugrupowania chromoforowe (Rysunek 17). Ligandy te miały dwojaką funkcję do spełnienia w otrzymanych związkach

kompleksowych. Pierwsza rola wynikała z ich struktury i była związana z założonymi właściwościami koordynacyjnymi, a w szczególności ze zdolnością do tworzenia polimerycznych połączeń koordynacyjnych z jonami lantanowców(III). Drugą zakładaną rolą tych ligandów było pełnienie funkcji „anten”, które wykazywałyby się zdolnością absorpcji promieniowania UV i efektywnego transferu energii do jonu centralnego lantanowca(III), czego efektem byłoby wzmocnione zjawisko luminescencji jonów lantanowców(III) (w zakresie VIS – jony Eu(III) i Tb(III), w zakresie NIR – Nd(III) i Er(III)) w zsyntezowanych związkach kompleksowych.

Wybór kwasów karboksylowych do syntezy polimerów koordynacyjnych lantanowców(III) opierał się na następujących rozważaniach: (i) obecności dwóch grup karboksylowych jako donorów atomów tlenu, w pozycjach pierścieni heteroatomowych sprzyjających tworzeniu mostkujących połączeń z jonami Ln(III), (ii) możliwości deprotonacji jednej lub dwóch grup COOH, co sprzyja tworzeniu różnorodnych struktur krystalicznych, (iii) obecności N-donorowych atomów w pierścieniach heterocyklicznych, które mogą tworzyć dodatkowe wiązania koordynacyjne z jonami Ln(III); oraz (iv) braku doniesień dotyczących syntezy materiałów hybrydowych domieszkowanych polimerami koordynacyjnymi lantanowców(III) z tymi kwasami.



a)



b)

Rysunek 17. Wzory strukturalne: a) kwasu 1H-pirazolo-3,5-dikarboksylowego; b) kwasu chinolino-2,4-dikarboksylowego.

Cele szczegółowe pierwszego etapu badań dotyczyły:

1. optymalizacji procesu syntezy kompleksów lantanowców(III) z kwasem 1H-pirazolo-3,5-dikarboksylowym metodami: strąceniową, mechanochemiczną oraz hydrotermalną;
2. optymalizacji procesu syntezy kompleksów lantanowców(III) z kwasem chinolino-2,4-dikarboksylowym metodą hydrotermalną, w warunkach różnej temperatury (100, 120 oraz 150°C);
3. określenie składu i struktury uzyskanych połączeń koordynacyjnych w fazie stałej, na podstawie badań spektroskopowych, dyfraktometrycznych i termicznych;
4. zdefiniowanie sfery koordynacyjnej atomów centralnych w otrzymanych związkach kompleksowych, określenie rodzajów koordynacji przez ligandy organiczne oraz poznanie funkcji cząsteczek rozpuszczalnika zawartego w ich strukturze;
5. wyznaczenie stabilności termicznej oraz mechanizmu rozkładu termicznego związków kompleksowych w atmosferze powietrza oraz identyfikacja produktów gazowych rozkładu w atmosferze azotu;
6. określenie właściwości luminescencyjnych związków kompleksowych celem sprawdzenia możliwości wykorzystania danego kompleksu jako domieszka luminescencyjna w materiale hybrydowym;
7. zdefiniowanie wpływu warunków syntezy na strukturę i właściwości fizykochemiczne związków kompleksowych.

Drugi etap badań obejmował syntezę i charakterystykę materiałów hybrydowych na bazie matryc polimerowych m.in. metakrylanów oraz winylowych pochodnych aromatycznych z wybranymi zsyntezowanymi w pierwszym etapie polimerami koordynacyjnymi lantanowców(III).

Cele szczegółowe tego etapu badań obejmowały następujące zadania:

1. optymalizację procesów syntezy matryc polimerowych metodą fotopolimeryzacji UV;
2. optymalizację procesów syntezy materiałów hybrydowych domieszkowanych kompleksami lantanowców(III) (obejmującą odpowiedni dobór ilościowy dodatku luminescencyjnego) metodami: *ex situ* (top-down) oraz *in situ*;
3. charakterystyka spektroskopowa uzyskanych materiałów celem określenia oddziaływań pomiędzy komponentami matrycy;
4. określenie stabilności termicznej i mechanizmu rozkładu uzyskanych serii materiałów hybrydowych domieszkowanych różnymi ilościami związków kompleksów oraz wpływ ich zawartości na zachowanie termiczne materiałów;
5. określenie wpływu domieszek na skład lotnych produktów gazowych rozkładu materiałów hybrydowych w atmosferze azotu;
6. wyznaczenie wpływu ilości domieszki na właściwości luminescencyjne otrzymanych materiałów hybrydowych;
7. wyznaczenie wpływu zawartości dodatku luminescencyjnego na właściwości mechaniczne wybranych materiałów hybrydowych;

Na tym etapie badań został określony wpływ domieszkowania polimerów organicznych związkami kompleksowymi lantanowców(III) na ich właściwości fizykochemiczne min. stabilność termiczną, wytrzymałość mechaniczną a przede wszystkim właściwości luminescencyjne. Prowadzone badania miały również na celu wyjaśnienie struktury i sposobu wiązania dodawanego związku kompleksowego do polimerycznej matrycy.

3.2 Metody badawcze stosowane w pracy

Do scharakteryzowania polimerów koordynacyjnych na bazie jonów lantanowców(III) zostały użyte następujące metody badawcze:

- ❖ Analiza elementarna (analizatory zawartości C, H i N: Perkin-Elmer CHNS 2400; EuroEA3000, EuroVector);
- ❖ Spektroskopia w podczerwieni: metoda osłabionego całkowitego odbicia ATR/FTIR (NICOLET 6700, Thermo Scientific);
- ❖ Analiza termiczna w atmosferze powietrza metodą TG-DSC (TG-termograwimetria; DSC-skaningowa kalorymetria różnicowa, SETSYS 16/18, Setaram);
- ❖ Technika sprzężona TG-FTIR w atmosferze azotu (TG Q5000, Thermo Scientific; NICOLET 6700 FT-IR, Thermo Scientific);
- ❖ Rentgenowska analiza fazowa XRD (PANalytical Empyren, Panalytical);
- ❖ Rentgenowska analiza strukturalna monokryształów (Rigaku XtaLAB MM7HFMR, detektor Pilatus 200K);
- ❖ Spektroskopia luminescencyjna (Hitachi F7000 zakres UV-VIS, Andor Shamrock 500 zakres NIR, QuantaMasterTM 40 dla pomiarów czasów życia i wydajności kwantowej) oraz Horiba PTI QuantaMasterbased;
- ❖ Mikroskopia optyczna oraz konfokalna (MA200 Nikon).

Do scharakteryzowania otrzymanych materiałów hybrydowych oprócz wyżej wymienionych metod zostały użyte dodatkowe metody badawcze takie jak:

- ❖ Mikroskopia optyczna (Morphologi G3) oraz mikroskopia SEM (Quanta 3D FEG (FEI));
- ❖ Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego ^1H NMR (Bruker Ascend 500 MHz);

- ❖ Dynamiczna analiza mechaniczna (DMA) (DMA Q800 Analyzer TA Instruments);
- ❖ Próby zginania i pomiary twardości (Zwick/Roell, Z010) – do określenia właściwości mechanicznych.

3.3 Opis otrzymanych wyników z przeprowadzonych badań

Przedstawione opracowanie opiera się na cyklu 4 prac A1-A4, które można podzielić na dwie grupy prac uzupełniających się tematycznie A1 i A2 oraz A3 i A4. Każda grupa prac opierała się na dwóch podobnych etapach przeprowadzonych badań, w których I etap polegał na syntezie i charakterystyce nowych związków koordynacyjnych o strukturze polimerowej wykazujących właściwości luminescencyjne [A1, A3], zatem II etapem było wykorzystanie otrzymanych związków w etapie I do syntezy nowych materiałów hybrydowych oraz charakterystyka otrzymanych materiałów [A2, A4].

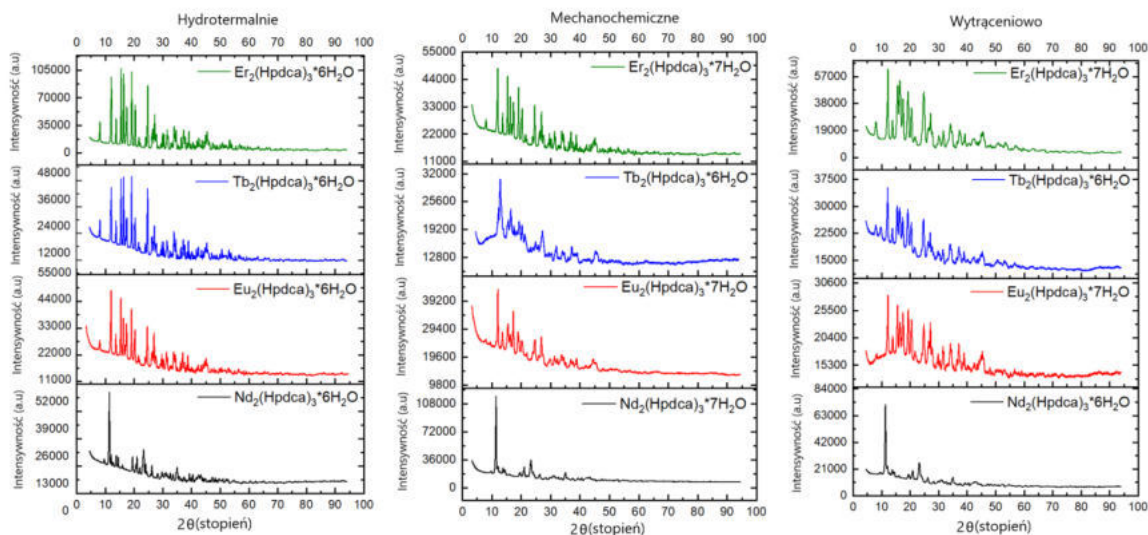
Zsyntezowano związki kompleksowe skonstruowane na bazie wybranych jonów lantanowców(III) takich jak: Nd(III), Eu(III), Tb(III) oraz Er(III) i kwasach dikarboksyłowymi tj. kwasie 1H-pirazolo-3,5-dikarboksylowym (H_2pdca) [A1] i kwasie chinolino-2,4-dikarboksylowym (H_3Qdca) [A3] z użyciem metod: wytrąceniowej [A1], mechanochemicznej (czas ucierania 45 min) [A1] oraz hydrotermalnej [A1, A3] pod ciśnieniem autogenicznym w czasie ogrzewania 72h w temperaturze 100°C [A1, A3], 120°C [A1, A3] i 150°C [A3]. We wszystkich wykorzystanych metodach stosowanym rozpuszczalnikiem była woda.

Dwa szeregi nowych materiałów hybrydowych otrzymane metodą fotopolimeryzacji (UV), domieszkowane różnymi ilościami lantanowcowych związków kompleksowych zostały opisane w pracach A2 i A4. W syntezie materiałów hybrydowych wykorzystano dwa typy matryc polimerowych, w których każdy opierał się o dwa rodzaje monomerów. Pierwszy szereg materiałów hybrydowych, które zostały opisane w pracy A2, opierały się na matrycę polimerową wywodzącą się z monomerów: diakrylanu glicerolu bisfenolu A (BPA.DA) oraz metakrylanu metylu (MMA), dotowaną kompleksami $Ln_2(Hpdca)_3 \cdot nH_2O$ (gdzie $Ln = Eu(III)$ oraz $Tb(III)$; $n=6-7$) [A1]. Drugi szereg materiałów zaprojektowano w

oparciu o matrycę polimerową na bazie diakrylanu glicerolu bisfenolu A (BPA.DA) oraz N-winyłpirolidonu (NVP) [A4], dotowaną kompleksem $[\text{Eu}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_x] \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (gdzie $x=3-4$, $y=1-3$) [A3].

3.3.1 Wpływ wybranych metod syntezy na struktury polimerów koordynacyjnych na bazie kwasu 1H-pirazalo-3,5-dikarboksylowego [A1]

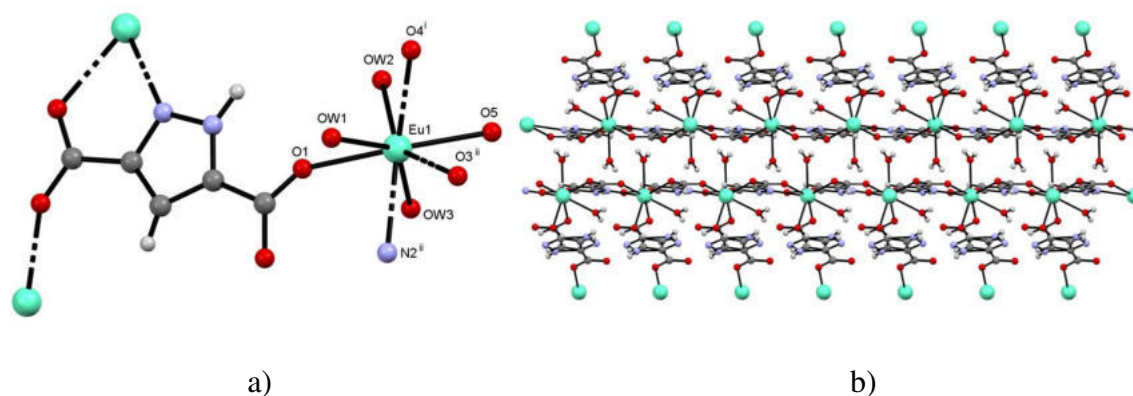
Otrzymano polikrystaliczne kompleksy wybranych jonów lantanowców(III) z kwasem 1H-pirazalo-3,5-dikarboksylowym o ogólnym wzorze $\text{Ln}_2(\text{Hpdca})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, gdzie $\text{Ln}=\text{Nd(III)}$, Eu(III) , Tb(III) i Er(III) ; $\text{Hpdca}=\text{C}_5\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_4^{2-}$ oraz $n=6$ lub 7 stosując metodę hydrotermalną, mechanochemiczną oraz wytrąceniową. Porównanie dyfraktogramów proszkowych (XRD) związków zsyntezowanych różnymi metodami (Rysunek 18), wykazało, że jony Eu(III) , Tb(III) i Er(III) tworzą z anionowym ligandem Hpdca^{2-} związki izostrukuralne, niezależnie od zastosowanej metody syntezy. Jedynie związki kompleksowe jonów Nd(III) tworzą inną fazą krystaliczną, lecz także taką samą w różnych warunkach syntezy. Porównanie eksperymentalnych dyfraktogramów proszkowych (XRD) kompleksów neodymu(III) z dyfraktogramami obliczonymi na podstawie danych strukturalnych opublikowanych przez J. Xia [124], potwierdza, że otrzymane kompleksy neodymu(III) są izomorficzne z trójwymiarowymi polimerami koordynacyjnymi raportowanymi wcześniej w literaturze. W danych kompleksach liczba koordynacyjna jonów neodymu(III) wynosi 9 a sfera koordynacyjna zawiera ligandy 1H-pirazalo-3,5-dikarboksylanowe oraz akwa ligandy. Koordynacja jonów Nd(III) następuje przez grupy karboksylanowe o charakterze monodentnym, bidentno-mostkującym oraz bidentno-chelatującym, jak również poprzez jeden atom azotu pochodzącego z pierścienia pirazolowego [124].



Rysunek 18. Dyfraktogramy proszkowe kompleksów $\text{Ln}_2(\text{Hpdca})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ otrzymanych trzema różnymi metodami (hydrotermalnie, mechanochemicznie oraz wytrąceniowo).

Najwyższy stopień krystaliczności zaobserwowano dla produktów syntezy hydrotermalnej, co umożliwiło przeprowadzenie rentgenowskiej analizy strukturalnej monokryształów dla kompleksu $\text{Eu}_2(\text{Hpdca})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Dana analiza wykazała, że kompleks europu(III) krystalizuje w jednoskośnej grupie przestrzennej $P2_1/c$. Parametry komórki elementarnej są następujące: $a=10,9897(7)$ Å; $b=10,2103(5)$ Å; $c=10,5766(7)$ Å; $\beta=100,149(5)$; $V=1168,2(1)$ Å³; $Z=4$. Uzyskane dane są zgodne z tymi opublikowanymi dla znanych dwuwymiarowych polimerów koordynacyjnych lantanowców(III) opisanych w literaturze naukowej [124-122]. Biorąc pod uwagę izomorficzność kompleksów Eu(III), Tb(III) i Er(III), można stwierdzić, że wszystkie kompleksy tych jonów uzyskane różnymi metodami syntezy mają formę polimerów koordynacyjnych. Otoczenie koordynacyjne jonów Eu(III) w kompleksie $\text{Eu}_2(\text{Hpdca})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ jest zdefiniowane przez 4 ligandy Hpdca^{2-} i 3 cząsteczki akwa ligandów a liczba koordynacyjna wynosi 8 (Rysunek 19 a.). Sfera koordynacyjna centrum metalicznego składa się z czterech karboksylanowych atomów tlenu, trzech atomów tlenu pochodzących ze skoordynowanych cząsteczek wody i jednego atomu azotu z pierścienia pirazolowego. Długości wiązań Eu–O wahają się od 2,343(7) do 2,465(8) Å, podczas gdy długość wiązania Eu–N wynosi 2,519(7) Å [A1, (Tabela A.2)]. Jak można zaobserwować na Rysunku 19 a, ligand 1H-pirazolo-3,5-dikarboksylanowy zachowuje się jako tetradentny ligand mostkująco-chelatujący, wiążący trzy różne jony

Eu(III). Grupy karboksylanowe wykazują charakter monodentny oraz bidentno-mostkujący.



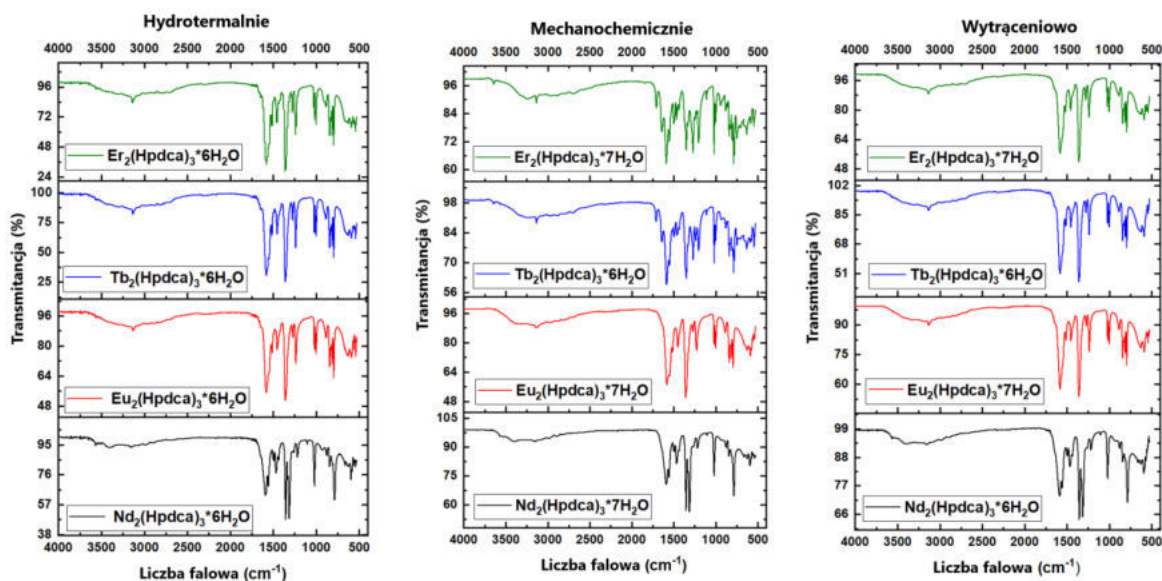
Rysunek 19. a) Fragment struktury oraz otoczenie koordynacyjne jonu Eu(III) w kompleksie $\text{Eu}_2(\text{Hpdca})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; b) Widok upakowania struktury kompleksu $\text{Eu}_2(\text{Hpdca})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wzdłuż osi a^* .

Biorąc pod uwagę liczbę cząsteczek wody w otrzymanych kompleksach, wszystkie związki wytworzone w warunkach hydrotermalnych zawierają sześć cząsteczek wody dokładnie tak, jak to zaobserwowano w opisywanych wcześniej kompleksach [124-125]. Sześć cząsteczek wody występuje także w kompleksach Tb(III) zsyntetyzowanych innymi metodami. Kompleksy Eu(III) i Er(III) otrzymane zarówno metodą mechanochemiczną, jak i strąceniową wykazują siedem cząsteczek wody podobnie jak kompleks Nd(III) otrzymywany mechanochemicznie. Uwzględniając izostrukuralność kompleksów Eu(III), Tb(III) oraz Er(III), ta siódma cząsteczka wody znajduje się prawdopodobnie w zewnętrznej sferze koordynacyjnej atomów centralnych.

3.3.2 Charakterystyka spektroskopowa kompleksów lantanowców(III) z kwasem 1H-pirazalo-3,5-dikarboksylowym [A1]

Widma ATR-FTIR kompleksów lantanowców(III) z kwasem **1H-pirazalo-3,5-dikarboksylowym** wskazują na obecność diagnostycznych pasm pochodzących od grup COO, co potwierdza fakt zdeprotonowania obydwu grup COOH w wolnym kwasie ($\nu(\text{C}=\text{O})$, 1687 cm^{-1} ; $\delta(\text{C}-\text{O}-\text{H})$, 1243 cm^{-1}) i koordynacji jonów metali przez anionowy ligand (Rysunek 20). Na widmach ATR-FTIR kompleksów izomorficznych (Eu, Tb i Er),

asymetryczne $\nu_{as}(\text{COO})$ i symetryczne $\nu_s(\text{COO})$ drgania rozciągające grup karboksylanowych pojawiają się w przedziałach odpowiednio 1597-1579 i 1359-1348 cm^{-1} . Bardzo podobne położenie pasm pochodzących z drgań rozciągających grup karboksylanowych, sugeruje te same sposoby koordynacji grup COO w kompleksach Eu(III), Tb(III) i Er(III). Natomiast widma ATR-FTIR kompleksów neodymu(III) wykazują bardzo podobne położenie asymetrycznych drgań rozciągających grup karboksylanowych (1589-1586 cm^{-1}), podczas gdy symetryczne drgania rozciągające COO są przesunięte w stronę niższych liczb falowych (1312 cm^{-1}) w porównaniu do pozostałych kompleksów. Fakt ten wskazuje na odmienne zachowanie koordynacyjne grup karboksylanowych w ligandach 1H-pirazolo-3,5-dikarboksylanowych w kompleksach neodymu(III) (Rysunek 20).

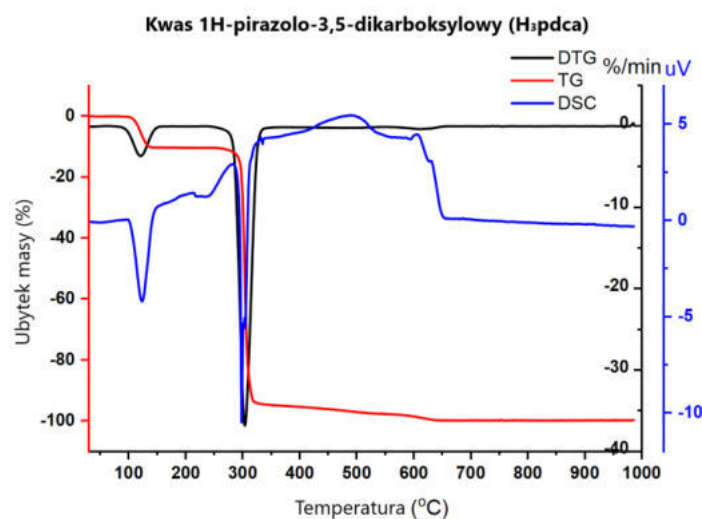


Rysunek 20. Widma ATR-FTIR kompleksów $\text{Ln}_2(\text{Hpdca})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ otrzymanych trzema metodami (hydrotermalnie, mechanochemicznie oraz wytrąceniowo).

Widma ATR-FTIR wszystkich badanych kompleksów lantanowców(III) wyraźnie wskazują na obecność w ich strukturach cząsteczek wody (Rysunek 20). W zakresie liczb falowych 3500-2400 cm^{-1} zaobserwowano szerokie pasmo pochodzące od drgań rozciągających grup O-H (ν_{OH}) od cząsteczek wody biorących udział w wiązaniach wodorowych.

3.3.3 Właściwości termiczne oraz mechanizmy rozkładu kwasu 1H-pirazolo-3,5-dikarboksylowego oraz jego lantanowcowych(III) kompleksów [A1]

Analiza termiczna wykazała termiczną stabilność kwasu 1H-pirazolo-3,5-dikarboksylowego do temperatury 92°C w atmosferze powietrza. Dalsze ogrzewanie prowadzi do procesu dehydratacji zachodzącego w zakresie temperatury 93-140°C, któremu towarzyszył efekt endotermiczny (pik top 122°C, $\Delta H=49,14$ kJ/mol). Stabilność formy bezwodnej obserwowana jest w zakresie 141-260°C (świadczy o tym plateau na krzywej TG). Główny etap rozkładu związany z efektem endotermicznym (pik top 297°C, $\Delta H=73,40$ kJ/mol) i największym ubytkiem masy (83%) miał miejsce w zakresie temperatury 261-318°C. Stałe pozostałości (ok. 7%) uległy całkowitemu spaleniu do temperatury 640°C (Rysunek 21).



Rysunek 21. Krzywe TG, DTG i DSC kwasu 1H-pirazolo-3,5-dikarboksylowego (H₃pdca) w atmosferze powietrza.

Wyniki analizy termicznej wykonanej w atmosferze powietrza dla kompleksów lantanowców(III) zsyntezowanych różnymi metodami przedstawiono w Tabeli 5. Analizując otrzymane dane ustalono największą stabilność termiczną dla kompleksów otrzymanych metodą hydrotermalną. Kompleksy Eu(III), Tb(III) i Er(III) są stabilne odpowiednio do 88, 115 i 81°C podczas gdy kompleks Nd(III) otrzymany w warunkach hydrotermalnych oraz kompleksy otrzymane metodami mechanochemicznymi i strąceniowymi wykazują trwałość jedynie do temperatury 30°C. W wyższej temperaturze

obserwowano usunięcie 6-7 cząsteczek wody w zakresie temperatury 30-268°C. Z kształtów krzywych TG, DTG i DSC można stwierdzić, że proces dehydratacji kompleksów otrzymanych w warunkach hydrotermalnych przebiega jednoetapowo, natomiast w kompleksach metali wytworzonych metodami: mechanochemiczną oraz strąceniową, uwolnienie cząsteczek wody przebiega w dwóch, trudno rozróżnialnych etapach, w szerszym zakresie temperatury. Usunięcie skoordynowanych cząsteczek wody ze struktur badanych związków zachodzi z różnym nakładem energetycznym. Największe wartości efektu endotermicznego obserwowane były dla kompleksu tego samego jonu syntezowanego w warunkach hydrotermalnych (261-335 kJ/mol), podczas gdy najmniejszy nakład energii potrzebny do usunięcia cząsteczek wody ze struktury zarejestrowano dla związku otrzymanego metodą wytrąceniową (154-239 kJ/mol). Usunięcie skoordynowanych cząsteczek wody prowadzi do rozpadu struktur metalo-organicznych, co znajduje odzwierciedlenie w ubytkach masy na krzywych TG. Proces ten rozpoczyna się w zakresie temperatury 241-272°C. Powyżej tego zakresu temperaturowego następuje rozkład wraz ze spalaniem fragmentów organicznych związków w nakładających się na siebie etapach. Procesom tym towarzyszą silne efekty egzotermiczne. W przypadku kompleksów terbu(III), powyżej 530°C tworzy się pośredni produkt stały, którym jest najprawdopodobniej $Tb_2(CO_3)_3$. Związek ten jest stabilny termicznie do 930°C, po czym przekształca się w Tb_4O_7 .

Tabela 5. Wyniki analizy termicznej dla kompleksów $\text{Ln}_2(\text{Hpdca})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (otrzymanych różnymi metodami) wykonanej w atmosferze powietrza.

Hydrotermalnie	ΔT_1 (°C)	Ubytek masy (%)		ΔT_2 (°C)	Ubytek masy (%)		ΔH (kJ/mol)	Onset point (°C)	Pik top (°C)
		Eks.	Obl.		Eks.	Obl.			
<i>Nd₂(Hpdca)₃·6H₂O</i>	30-262	13,03	12,57	272-730	60,85	60,81	331,438	160,73	204,13
<i>Eu₂(Hpdca)₃·6H₂O</i>	88-228	11,77	12,36	245-780	59,96	59,72	261,446	175,03	209,73
<i>Tb₂(Hpdca)₃·6H₂O</i>	115-242	11,76	12,65	264-948*	60,51	57,92	335,683	184,81	217,91
<i>Er₂(Hpdca)₃·6H₂O</i>	81-243	11,63	11,93	257-727	57,73	57,76	263,47	173,88	206,3
Mechanochemicznie	ΔT_1 (°C)	Ubytek masy (%)		ΔT_2 (°C)	Ubytek masy (%)		ΔH (kJ/mol)	Onset point (°C)	Pik top (°C)
		Eks.	Obl.		Eks.	Obl.			
<i>Nd₂(Hpdca)₃·7H₂O</i>	30-246	14,21	14,37	256-762	62,03	61,62	186,071	203,18	230,42
<i>Eu₂(Hpdca)₃·7H₂O</i>	30-242	13,58	14,12	259-675	60,58	60,55	259,823	165,89	199,42
<i>Tb₂(Hpdca)₃·6H₂O</i>	30-268	11,61	11,93	270-598	61,91	60,05	219,89	170,75	195,01
<i>Er₂(Hpdca)₃·7H₂O</i>	30-243	13,16	12,69	260-679	61,07	61,47	307,309	159,78	194,42
Wytrąceniowo	ΔT_1 (°C)	Ubytek masy (%)		ΔT_2 (°C)	Ubytek masy (%)		ΔH (kJ/mol)	Onset point (°C)	Pik top (°C)
		Eks.	Obl.		Eks.	Obl.			
<i>Nd₂(Hpdca)₃·6H₂O</i>	30-246	13,65	12,57	263-660	60,72	60,82	154,869	204,57	230,79
<i>Eu₂(Hpdca)₃·7H₂O</i>	30-241	13,58	13,65	252-701	60,39	58,52	222,807	167,65	204,08
<i>Tb₂(Hpdca)₃·6H₂O</i>	30-232	12,64	11,93	241-671	55,78	54,38	203,051	172,01	205,21
<i>Er₂(Hpdca)₃·7H₂O</i>	30-234	12,95	13,65	242-672	58,75	58,55	239,522	167,26	201,28

ΔT_1 - zakres temperatury procesu dehydratacji; ΔT_2 - zakres temperatury rozkładu $\text{Ln}_2(\text{Hpdca})_3$; ΔH - wartość entalpii procesu dehydratacji.

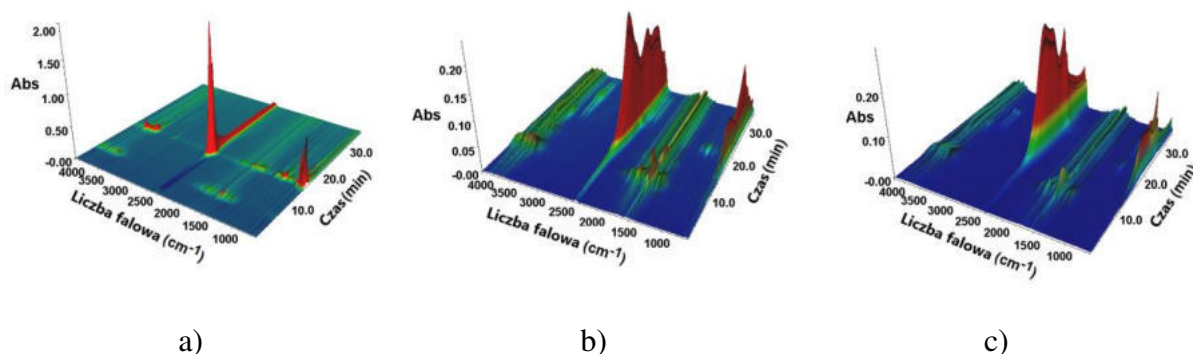
Analiza termiczna wolnego kwasu H_3pdca oraz jego związków kompleksowych z jonami lantanowców(III) metodą sprzężoną TG-FTIR pozwoliła na określenie zachowania termicznego związków w atmosferze obojętnej oraz identyfikację lotnych produktów ich rozkładu. Analiza widm FTIR gazowych substancji wydzielanych w trakcie analizy termicznej wolnego kwasu w atmosferze azotu, pozwala na wyróżnienie trzech głównych

etapów rozkładu obejmujących: (1) proces dehydratacji, (2) proces dekarboksylacji oraz (3) wydzielanie pirazolu.

Analiza widm FTIR wydzielających się produktów gazowych podczas rozkładu termicznego badanych związków kompleksowych w atmosferze azotu (Rysunek 22) wykazała uwalnianie w pierwszej kolejności cząsteczek wody dla wszystkich kompleksów (drżania rozciągające, $\nu(\text{OH})$ i deformacyjne $\delta(\text{OH})$ w zakresach 4000-3000 oraz 2000-1300 cm^{-1}). Cząsteczki wody są wydzielane w najniższej temperaturze w przypadku kompleksu neodymu(III) (powyżej 62°C), natomiast w przypadku pozostałych kompleksów powyżej 87°C. Dalsze ogrzewanie bezwodnych kompleksów prowadzi do procesu ich dekarboksylacji zachodzącego w wyniku zerwania wiązań: $\text{Ln-O}_{\text{karb}}$ oraz pirazol-COO. Efektem tego procesu jest uwalnianie cząsteczek ditlenku węgla ($\nu(\text{CO}_2)$, 2400-2200 cm^{-1} oraz $\delta(\text{CO}_2)$, 699 cm^{-1}), które są obserwowane na widmach FTIR powyżej 220°C dla kompleksu neodymu(III) i powyżej 266°C dla pozostałych kompleksów metali. Biorąc pod uwagę fakt, że grupy karboksylanowe były związane z centrami lantanowców w różny sposób, cząsteczki CO_2 wydzielają się w sposób ciągły. W zakresie temperatury ok. 386-446°C, jako produkty gazowe obserwuje się cząsteczki pirazolu (w przypadku kompleksów europu(III), terbu(III) i erbu(III)), z którymi są związane następujące charakterystyczne pasma w zakresach 3600-3400, 1500-1350 cm^{-1} oraz ostre pasmo przy 775, 750 and 725 cm^{-1} pochodzące od rozciągających drgań $\nu(\text{NH})$ oraz $\nu(\text{CH})$, jak również drgań szkieletowych pirazolu i drgań zginających poza płaszczyznowych grup CH.

W dalszym etapie rozkładu związków kompleksowych wydzielają się takie gazy jak cyjanowódór, ($\nu(\text{CH})$, 3400-3200 cm^{-1} ; $\nu(\text{CN})$, 1450-1380 i 750-650 cm^{-1}) w zakresie temperatury 446-667°C oraz hydrazyna i amoniak ($\nu(\text{NH})$, 3350-3195 cm^{-1} ; $\nu(\text{N-N})$ 1630-1304 oraz $\delta(\text{NH})$, 970 cm^{-1}) w zakresie temperatury 566-667°C. Na widmach FTIR lotnych produktów rozkładu kompleksów, dodatkowo zaobserwowano charakterystyczne pasma pochodzące od wydzielanych izocyjanianów ($\nu(-\text{NCO})$, 2300-2200 cm^{-1}). Wszystkie te związki są produktami gazowymi rozkładu pirazolu, który to proces mógł być dodatkowo katalizowany materiałem tygla (platyna). Ze względu na różnorodność strukturalną badanych związków kompleksowych, powyższe produkty gazowe zostały zarejestrowane

w przypadku kompleksu neodymu(III) powyżej 446°C, a dla pozostałych kompleksów powyżej 586°C.

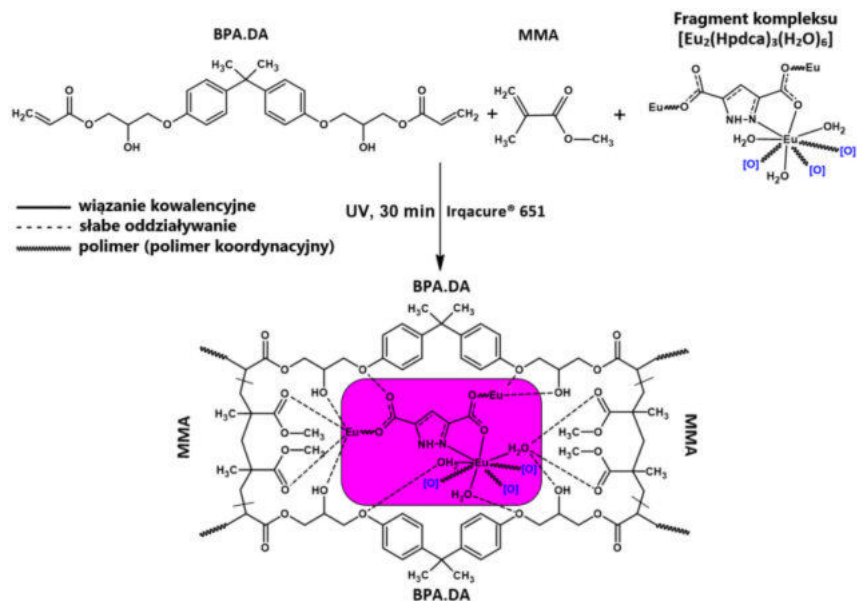


Rysunek 22. Wykresy widm FTIR wydzielonych gazów dla: a) kwasu H₃pdca; b) kompleksu Nd₂(Hpdca)₃·6H₂O oraz c) kompleksu Eu₂(Hpdca)₃·6H₂O.

3.3.4 Luminescencyjne materiały hybrydowe na bazie polimerowej matrycy BPA.DA-NVP domieszkowane kompleksami kwasu 1H-pirazolo-3,5-dikarboksyłowego z jonami Eu(III) oraz Tb(III) [A2]

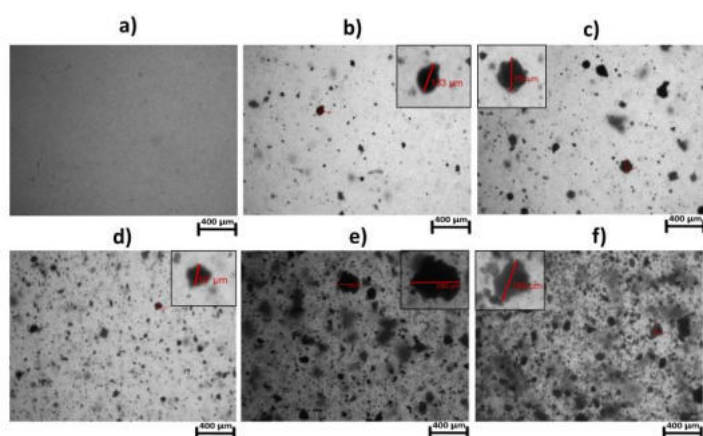
Otrzymane w fazie stałej kompleksy europu(III) i terbu(III) z kwasem 1H-pirazolo-3,5-dikarboksyłowym zostały zastosowane jako dodatki luminescencyjne do syntezowanych materiałów hybrydowych [A2].

Synteza polimerowych materiałów hybrydowych polegała na zmieszaniu odpowiednio stałych polimerów koordynacyjnych Eu₂(Hpdca)₃·6H₂O (Eu₂L₃) i Tb₂(Hpdca)₃·6H₂O (Tb₂L₃) w ilościach tak dobranych, aby ich końcowe stężenia w finalnych materiałach wynosiły: 0,1; 0,2; 0,5; 1 i 2% wag. w mieszaninie monomerów BPA.DA oraz MMA (z dodatkiem fotoinicjatora) i po przeprowadzeniu reakcji fotopolimeryzacji (UV). Otrzymano w formie bloków polimerowe materiały hybrydowe BPA.DA-MMA@nLn₂L₃ (Ln=Eu lub Tb) o różnych zawartościach domieszki (0,1; 0,2; 0,5; 1 i 2% wag.), wykazujące się charakterystyczną luminescencją dla jonów Eu(III) i Tb(III) oraz atrakcyjnymi cechami typowymi dla polimerów takimi jak: wytrzymałość mechaniczna, elastyczność, przezroczystość i łatwość przetwarzania. Schemat syntezy materiałów hybrydowych i proponowaną ich strukturę przedstawiono na Rysunku 23.

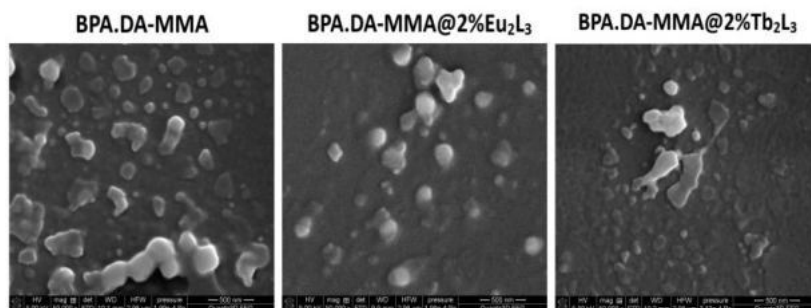


Rysunek 23. Schemat syntezy materiałów hybrydowych na bazie kompleksu $\text{Eu}_2(\text{Hpdca})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i proponowana struktura otrzymanych materiałów.

Analiza mikroskopowa materiałów hybrydowych wykazała, że w większości przypadków cząstki wbudowanych kompleksów lantanowców(III) o nieregularnych kształtach miały średnicę w zakresie 10–290 μm (Rysunek 24). Obrazy ze skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) czystej matrycy blokowej i materiałów hybrydowych wskazują, iż powierzchnia materiałów nie jest gładka i widoczne są na niej nieregularne kształty (Rysunek 25).



Rysunek 24. Obrazy z mikroskopu optycznego: a) BPA.DA-MMA; b) BPA.DA-MMA@0,1% Eu_2L_3 ; c) BPA.DA-MMA@0,2% Eu_2L_3 ; d) BPA.DA-MMA@0,5% Eu_2L_3 ; e) BPA.DA-MMA@1% Eu_2L_3 ; f) BPA.DA-MMA@2% Eu_2L_3 .



Rysunek 25. Obrazy SEM (powiększenie 1 μm) matrycy i hybrydowych materiałów domieszkowanych 2% wag. Eu_2L_3 i 2% wag. Tb_2L_3 .

Widma ATR-FTIR otrzymanych materiałów hybrydowych są zdominowane przez pasma absorpcyjne związane z drganiami matrycy polimerowej. Ugrupowania bisfenolu A oraz fragmenty łańcuchów alifatycznych są odpowiedzialne za szereg pasm w zakresie $3600\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ związanych z drganiami rozciągającymi $\nu(\text{C}_{\text{Ar}}\text{H})$, $\nu(\text{CH})$ oraz $\nu(\text{OH})$. Pasma drgań rozciągających i deformacyjnych grup CH_2 oraz CH_3 występują odpowiednio przy 2950 i 2875 cm^{-1} oraz 1455 i 1385 cm^{-1} . Szereg pasm przy 1634 , 1607 , 1581 oraz 1508 cm^{-1} pochodzi od drgań rozciągających $\nu(\text{C}_{\text{Ar}}\text{C}_{\text{Ar}})$ pierścieni aromatycznych. Intensywne pasma przy 1236 oraz 1180 cm^{-1} zostały przypisane do drgań rozciągających $\nu(\text{C-O})$ oraz $\nu(\text{C-O-C})$ grup estrowych. Pasma w zakresie $1060\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ przy liczbach falowych 1039 , 1011 , 984 , 828 , 758 , 737 , oraz 727 cm^{-1} zostały przyporządkowane rozciągającym drganiom szkieletowym $\nu(\text{CC})$ w ugrupowaniach metyl(metakrylanowych) oraz drganiom zginającym i torsyjnym poza płaszczyznowym $\gamma(\text{C}_{\text{Ar}}\text{C}_{\text{Ar}})$ oraz $\gamma(\text{C}_{\text{Ar}}\text{H})$ aromatycznych pierścieni.

Dodatek niewielkich ilości kompleksów lantanowców nie spowodował widocznych zmian na widmach podczerwieni otrzymanych materiałów, co może wynikać z małej intensywności charakterystycznych drgań domieszek. Charakterystyczne pasma kompleksów lantanowców(III) pokrywają się z pasmami matrycy polimerowej. Jedyne różnice pomiędzy widmami w podczerwieni czystej matrycy i otrzymanych materiałów obserwowano przy paśmie 1732 cm^{-1} pochodzącym od drgań rozciągających $\nu(\text{C=O})$, które przesunęło się nieznacznie w kierunku niższych liczb falowych 1728 cm^{-1} na widmach materiałów $\text{BPA.DA-MMA@2\%Ln}_2\text{L}_3$. To nieznaczne przesunięcie może być skutkiem udziału grup karbonylowych w wiązaniu centr metalicznych osadzonych kompleksów

lantanowców(III), tworzeniu wiązań wodorowych i/lub obecności innego rodzaju oddziaływań słabych pomiędzy składnikami materiałów hybrydowych.

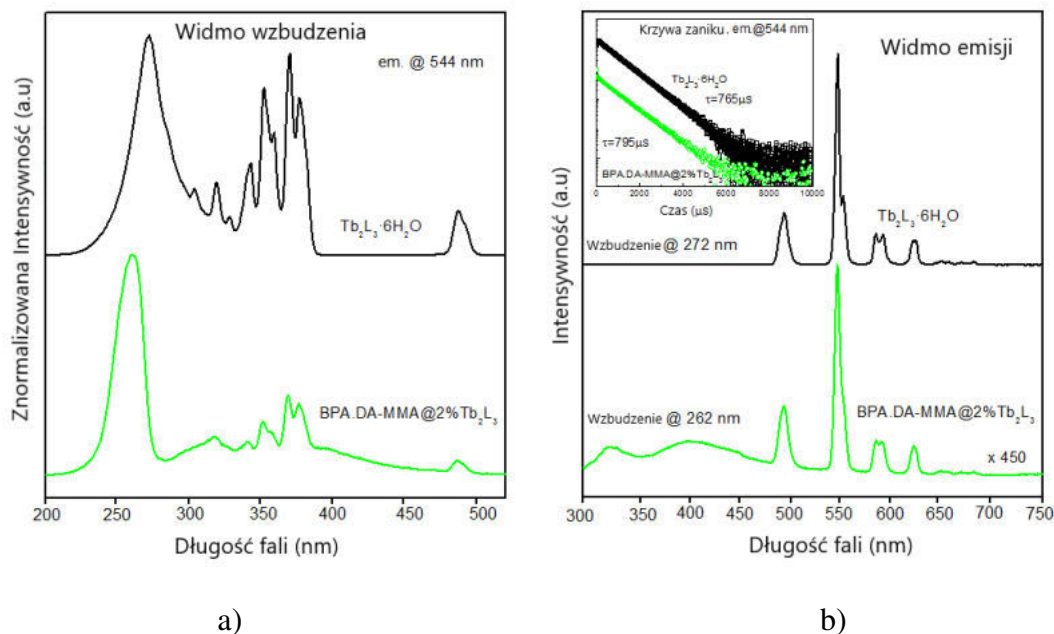
3.3.5 Właściwości luminescencyjne domieszek oraz zsyntezowanych materiałów hybrydowych BPA.DA-MMA@Ln₂L₃ [A2]

Określono właściwości luminescencyjne wyjściowych domieszek tj. związków kompleksowych Eu₂(Hpdca)₃·6H₂O (Eu₂L₃) i Tb₂(Hpdca)₃·6H₂O (Tb₂L₃) oraz materiałów hybrydowych BPA.DA-MMA@Ln₂L₃ zawierających różne ilości domieszki. Dla wszystkich stężeń kompleksów Tb(III) i Eu(III) w materiałach hybrydowych właściwości emisyjne i wzbudzeniowe pozostały takie same, różniąc się jedynie intensywnością sygnału (ze zwiększeniem zawartości % kompleksu rośnie intensywność emisji), dlatego zaprezentowano wyniki dla materiałów hybrydowych zawierających najwyższe stężenia domieszek (@2%Ln₂L₃).

Rysunek 26 a, przedstawia porównanie widm wzbudzenia kompleksu Tb₂L₃ oraz materiału hybrydowego BPA.DA-MMA@2%Tb₂L₃ zarejestrowanych dla najbardziej intensywnej emisji (544 nm) światła zielonego. Silne szerokopasmowe pasmo absorpcji w obszarze UV odpowiada najskuteczniejszemu wzbudzeniu jonów terbu(III) poprzez ligand (przeniesienie energii ze stanu trypletowego liganda, poprzedzone absorpcją do stanu singletowego i międzystemowym przejściem (*ang.* ISC) do stanu trypletowego) (Rysunek 26 a).

Na widmach emisyjnych kompleksu Tb₂L₃ oraz materiałów hybrydowych aktywowanych kompleksem terbu(III) (Rysunek 26 b) zaobserwowano kilka linii emisyjnych typowych dla przejść emisyjnych *4f-4f* jonów Tb(III). Najbardziej intensywne pasmo (544 nm) jest powiązane z przejściem ⁵D₄ → ⁷F₅, natomiast pozostałe cztery linie odpowiadają przejściom ⁵D₄ → ⁷F_{6,4,3,2} (Rysunek 26 a). Widmo emisyjne zarejestrowane dla materiału hybrydowego różniło się tylko nieznacznie od zarejestrowanego widma kompleksu terbu(III). W zakresie 290-470 nm, widmo materiału hybrydowego wykazywało szerokie pasmo o niskiej intensywności związane prawdopodobnie z emisją polimerowej matrycy (BPA.DA-MMA).

Profile zaniku luminescencji (pokazane we wkładce Rysunku 26 b) miały ten sam charakter dla wszystkich obserwowalnych linii z długą stałą czasową (czas życia) wynoszącą 750–800 μs zarówno dla kompleksu Tb(III), jak i hybrydowych materiałów.

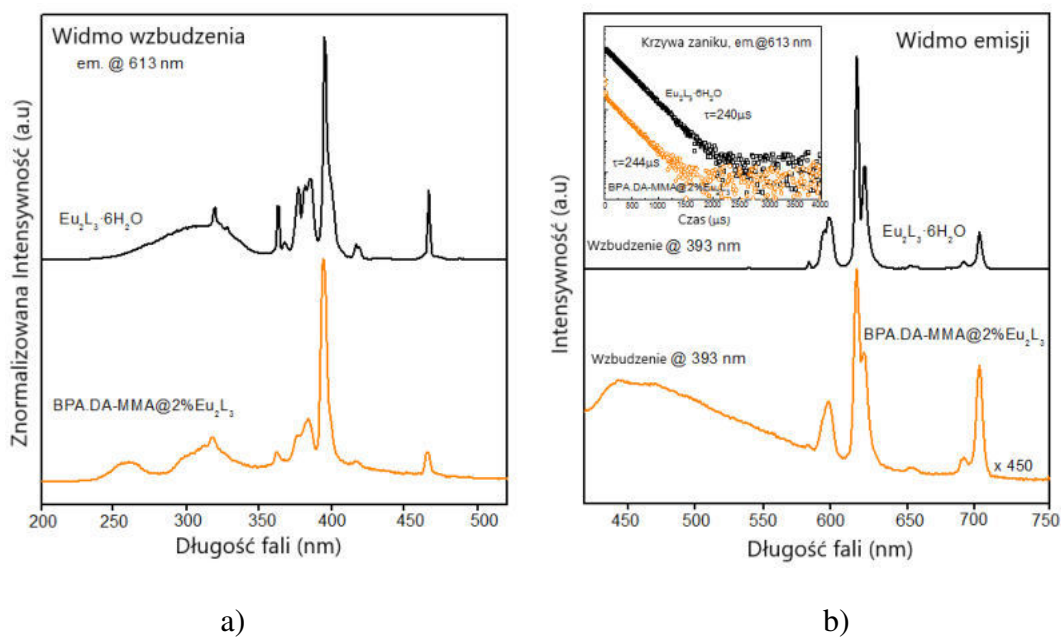


Rysunek 26. a) Porównanie widm wzbudzenia kompleksu Tb_2L_3 i materiału hybrydowego $\text{BPA.DA-MMA@2\%Tb}_2\text{L}_3$ (emisja 544 nm); b) Porównanie widm emisyjnych zarejestrowanych dla kompleksu Tb_2L_3 i materiału hybrydowego $\text{BPA.DA-MMA@Tb}_2\text{L}_3$ (wzbudzenie UV).

W przypadku materiałów domieszkowanych kompleksem Eu_2L_3 , w widmach wzbudzenia zarejestrowanych dla wszystkich próbek (Rysunek 27 a) pasmo przenoszenia energii ligand-jon zostało stłumione, a optymalnym mechanizmem wzbudzania jonów europu(III) było bezpośrednie wzbudzenie poziomów Eu(III). Oznaczało to, że ligand H_3pdca nie jest dobrym sensybilizatorem luminescencji jonów Eu(III). W przypadku materiałów hybrydowych dodatkowe pasmo wzbudzenia widoczne w zakresie UV (ok. 260 nm) jest prawdopodobnie związane z polimerową matrycą.

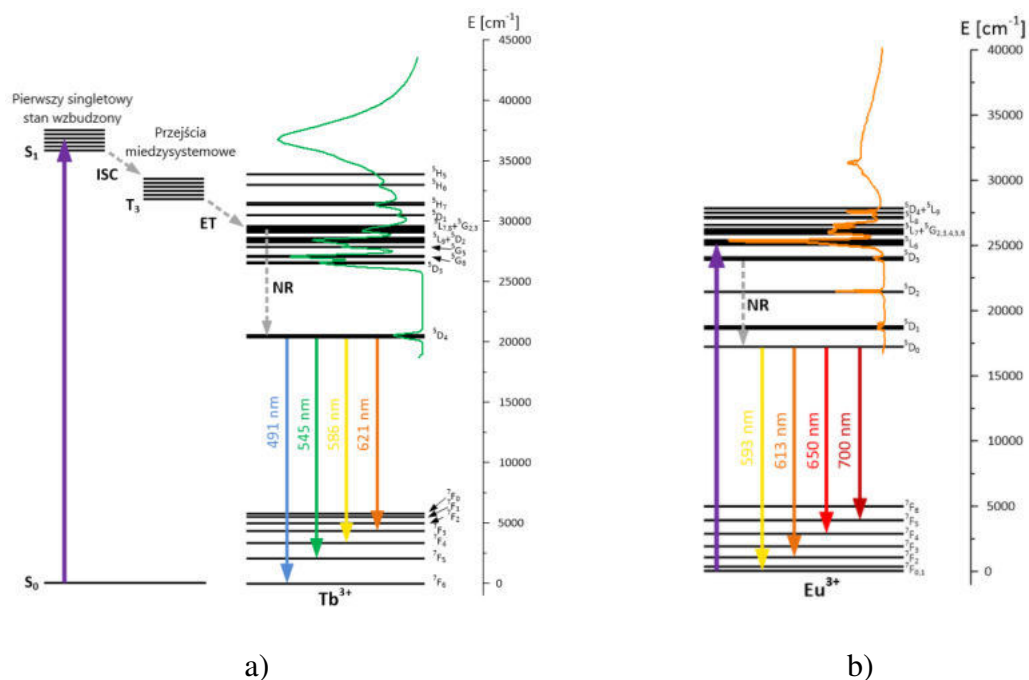
Widma emisji kompleksu Eu_2L_3 i materiału $\text{BPA.DA-MMA@2\%Eu}_2\text{L}_3$ (Rysunek 27 b) wykazywały typowe przejścia $4f-4f$ dla jonu europu(III) i posiadały kilka linii emisyjnych w zakresie widzialnym, związanych z przejściami optycznymi od stanu $^5\text{D}_0$ do stanów $^7\text{F}_j$ (Rysunek 27 b.). Najbardziej intensywne pasmo było zaobserwowano przy 613

nm, co odpowiada przejściu $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, odpowiedzialnemu za typową pomarańczowo-czerwoną emisję obserwowaną w luminoforach domieszkowanych europem(III). Podobnie jak w poprzednim przypadku, zarejestrowane zaniki fluorescencji miały taki sam charakter dla wszystkich linii emisyjnych. Czas zaniku emisji (Rysunek 27 b) jest prawie wykładniczy ze stałą czasową rzędu 240 μs . W przypadku materiału hybrydowego szybka aktywność zaniku emisji była wyraźnie widoczna w początkowej fazie rozpadu i była związana z luminescencją polimerowej matrycy.



Rysunek 27. a) Porównanie widm wzbudzenia kompleksu Eu_2L_3 i materiału hybrydowego $\text{BPA.DA-MMA@2\%Eu}_2\text{L}_3$ ($\lambda_{\text{em}}=613$ nm); b) Porównanie widm emisji zarejestrowanych dla kompleksu Eu_2L_3 i materiału hybrydowego $\text{BPA.DA-MMA@2\%Eu}_2\text{L}_3$ ($\lambda_{\text{wz}}=393$ nm).

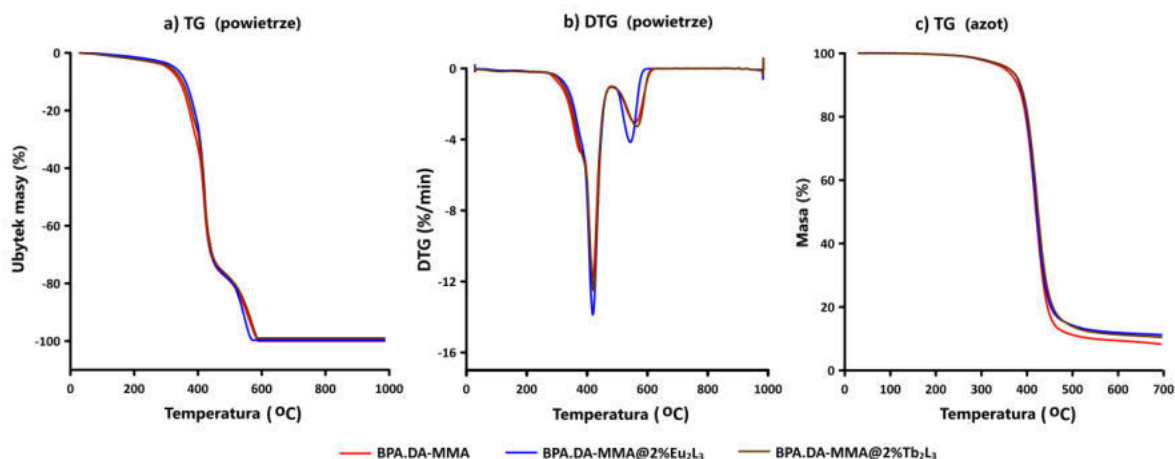
Najbardziej efektywne mechanizmy wzbudzenia jonów Tb(III) i Eu(III) w omawianych kompleksach przedstawiono na Rysunku 28 wraz z zaznaczonymi przejściami emisyjnymi odpowiednio ze stanów wzbudzonych 5D_4 i 5D_0 .



Rysunek 28. a) Mechanizm transferu energii w kompleksie Tb_2L_3 (ISC – przejście międzysystemowe, ET – transfer energii, NR – przejścia niepromieniste) wraz z przejściami emisyjnymi jonów $Tb(III)$ z poziomu 5D_4 wraz z widmem wzbudzenia. b) Schemat poziomów energetycznych $Eu(III)$ wraz z najbardziej efektywną ścieżką wzbudzenia, widmem wzbudzenia i przejściami emisji z poziomu 5D_0 .

3.3.6 Właściwości termiczne oraz mechanizmy rozkładu materiałów hybrydowych domieszkowanych kompleksami Eu_2L_3 oraz Tb_2L_3 [A2]

Analiza termiczna matrycy polimerowej BPA.DA-MMA i zsyntetyzowanych materiałów hybrydowych wykazała, że obecność domieszek w postaci związków kompleksowych wpływa na stabilność termiczną i mechanizm rozkładu badanych materiałów (Rysunek 29). Zachowanie termiczne badanych materiałów jest także uwarunkowane rodzajem atmosfery, w jakiej wykonano pomiary oraz postacią badanych materiałów (bloki, B lub proszki, P).



Rysunek 29. a) Krzywe TG i b) DTG matrycy polimerowej (BPA.DA-MMA) oraz materiałów hybrydowych (BPA.DA-MMA@2%Eu₂L₃ i BPA.DA-MMA@2%Tb₂L₃) w atmosferze powietrza; c) Krzywe TG materiałów w atmosferze azotu.

Szczególną uwagę skupiono na materiałach z 2% dodatkiem kompleksów lantanowców(III), dla których wprowadzone dodatki miały największy wpływ na właściwości termiczne materiału.

Kształty krzywych TG-DTG matrycy polimerowej (BPA.DA-MMA) i syntetyzowanych materiałów BPA.DA-MMA@2%Eu₂L₃ i BPA.DA-MMA@2%Tb₂L₃ w atmosferze powietrza, wykazują dwa główne etapy rozkładu (Rysunek 29, Tabela 6). Krzywe TG matrycy oraz powyższych materiałów zarejestrowane w atmosferze powietrza wykazują ubytek masy wynoszący około 74% w zakresach temperatury odpowiednio: 229-448, 163-454 oraz 119-454°C. W oparciu o dane zawarte w Tabeli 6 można wnioskować, że materiał domieszkowany kompleksem terbu(III) charakteryzował się mniejszą stabilnością termiczną w porównaniu do materiału domieszkowanego kompleksem europu(III). Najniższą stabilność wykazywał materiał z 2% dodatkiem kompleksu Tb₂L₃. Zaobserwowane niewielkie różnice w rozkładzie termicznym polimerowej matrycy i materiałów hybrydowych, są związane z właściwościami termicznymi osadzonych kompleksów lantanowców(III) i ich interakcją z matrycą polimerową.

Z analizy krzywych DSC zarejestrowanych w powietrzu wynika że, w pierwszym etapie dominowały efekty endotermiczne wywołane nakładającymi się na siebie procesami topnienia i dekompozycją matrycy polimerowej oraz rozkładem domieszek (Tabela 6).

Różnice w charakterystyce ($T_{\text{onset}}/T_{\text{pik}}$, ΔH) tych efektów endotermicznych związane są z mechanizmem rozkładu analizowanych materiałów a także właściwościami termicznymi pośrednich produktów stałych rozkładu. Zróżnicowany mechanizm ich rozkładu może wskazywać na odmienne interakcje (min. wiązania kowalencyjne, wiązanie wodorowe, siły van der Waalsa, etc.) występujące pomiędzy matrycą a kompleksem lantanowca(III) uwarunkowane również zawartością domieszki.

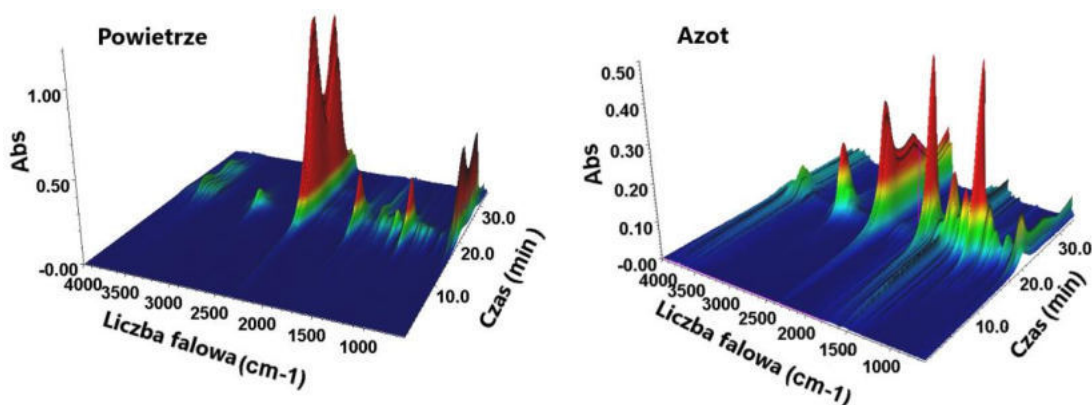
Drugi etap rozkładu termicznego matrycy oraz BPA-MMA@2%Eu₂L₃ i BPA-MMA@2%Tb₂L₃ w atmosferze powietrza zachodził odpowiednio w zakresach temperatury: 449–592, 455–586 i 455–607°C (Rysunek 29, Tabela 6). W tym etapie związanym z ubytkiem masy ok. 25% występują bardzo silne efekty egzotermiczne rejestrowane na krzywych DSC, które są efektem spalania stałych pozostałości organicznych.

Zbadano także, wpływ postaci badanego materiału na przebieg rozkładu termicznego w atmosferze powietrza. Generalnie zaobserwowano obniżenie trwałości termicznej badanych materiałów w formie proszków w porównaniu do próbek blokowych. Największą zmianę zauważono w przypadku matrycy, podczas gdy dla materiałów hybrydowych nie zaobserwowano aż tak bardzo drastycznych zmian w zachowaniu termicznym.

Tabela 6. Charakterystyka termiczna matrycy polimerowej i materiałów hybrydowych na podstawie krzywych TG-DSC w atmosferze powietrza.

	Etap I	Efekt I		Efekt II		Etap II	Efekt III	
	ΔT_1 (°C)	$T_{\text{onset}}/T_{\text{peak}}$	ΔH_1	$T_{\text{onset}}/T_{\text{peak}}$	ΔH_2	ΔT_2 (°C)	$T_{\text{onset}}/T_{\text{pea}}$	ΔH_3
	Δm_1 (%)	(°C)	(J/g)	(°C)	(J/g)	Δm_2 (%)	k (°C)	(J/g)
BPA.DA-MMA	229-448 74,8	395,4/401,2	11,3	443/448,4	129,8	449-592 25,2	- -	-
BPA.DA-MMA@2%Eu₂L₃	163-454 73,3	392,4/401,2	512,6	428,3/444,8	77,9	455-586 26,5	- -	-
BPA.DA-MMA@2%Tb₂L₃	119-454 74,1	385,2/389,7	220,3	404,2/414	343,8	455-607 25,6	431,6/ 440,6	130,1

Przeprowadzono analizę TG-FTIR dla matrycy oraz materiałów **BPA.DA-MMA@2%Ln₂L₃** zarówno w atmosferze azotu jak również powietrza (Rysunek 30). Widma FTIR lotnych produktów rozkładu badanych materiałów w atmosferze azotu wykazały, że pierwszymi wydzielanymi produktami gazowymi są cząsteczki wody. Diagnostyczne pasma o słabej intensywności ($\nu(\text{OH})$, 4000-3500 cm^{-1} ; $\delta(\text{OH})$, 1800-1300 cm^{-1}) pochodzące od drgań grup OH z cząsteczek wody obserwowano do temperatury około 270°C. Następnie, jako produkty degradacji materiałów w azocie, uwolniły się tlenki węgla oraz związki organiczne takie jak: jak metakrylan metylu i metakrylan 2-hydroksyetylu jako główne produkty degradacji matrycy polimerowej.



Rysunek 30. Widok 3D widm FTIR lotnych produktów rozkładu materiału BPA.DA-MMA@2%Eu₂L₃ w atmosferze powietrza i azotu.

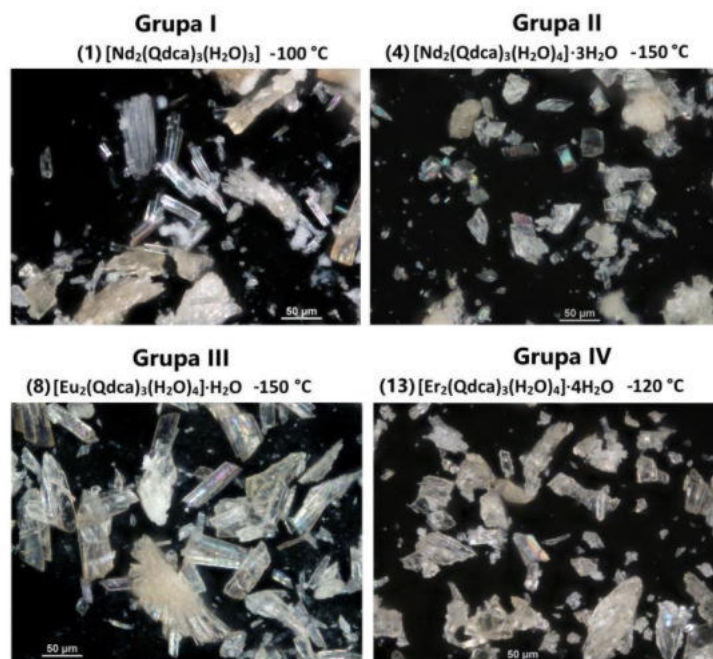
Intensywne pasma przy 2359 i 2343 cm^{-1} oraz te w zakresie 750-600 cm^{-1} , przypisano odpowiednio drganiom rozciągającym i deformacyjnym cząsteczek ditlenku węgla. Podwójne pasmo z maksimami przy 2185 i 2107 cm^{-1} odpowiada drganiom rozciągającym tlenku węgla(II). Szerokie pasmo w zakresie 3150-2800 cm^{-1} z maksimum przy 2972 cm^{-1} przypisano drganiom rozciągającym $\nu(=\text{CH}_2)$ oraz $\nu(-\text{CH}_3)$. Bardzo intensywne pasmo przy 1748 cm^{-1} odpowiada drganiom rozciągającym grup karbonylowych $\nu(\text{C}=\text{O})$ z grupy karboksylowej i/lub estrowej. Drgania deformacyjne grup metylenowych i metylowych $\delta(\text{CH}_2/\text{CH}_3)$ stwierdzono przy 1456 oraz 1362 cm^{-1} . Pasma przy 1306, 1166, 1061 i 1031 cm^{-1} odpowiadają drganiom rozciągającym grup estrowych $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$. Pasma absorpcyjne przy 936 i 813 cm^{-1} przypisano drganiom szkieletowym ugrupowań alifatycznych. Dalsze ogrzewanie materiałów powyżej 420°C powodowało również wydzielenie się gazowego

4,4'-(propano-2,2-diylo)difenolu (bisfenolu A, BPA) oraz produktów jego rozkładu, takich jak metan i 4-propylofenol. Z lotnym bisfenolem A związane są pasma pochodzące od drgań: wolnych grup hydroksylowych $\nu(\text{OH})$ obserwowane przy 3649 cm^{-1} , grup metylowych ($\nu(\text{CH}_3)$, 2972 cm^{-1} ; $\delta(\text{CH}_3)$, $1472, 1362\text{ cm}^{-1}$), pierścieni aromatycznych ($\nu(\text{C}_{\text{Ar}}\text{C}_{\text{Ar}})$, $1602, 1507\text{ cm}^{-1}$; $\delta(\text{C}_{\text{Ar}}\text{H})$, $826, 746\text{ cm}^{-1}$) oraz ugrupowań fenolowych ($\nu(\text{C}_{\text{Ar}}\text{-O-H})$, $1258, 1174\text{ cm}^{-1}$). Cząsteczki metanu jako produkt degradacji cząsteczek bisfenolu A wykazywały pasma diagnostyczne ($\nu(\text{CH})$) w zakresie $3200\text{-}2950\text{ cm}^{-1}$ z charakterystycznym maksimum przy 3015 cm^{-1} . Potwierdzeniem tworzenia się 4-propylofenolu jako produktu rozkładu bisfenolu A jest pasmo przy 2937 cm^{-1} związane z drganiami rozciągającymi grup metylenowych $\nu(\text{CH}_2)$ obecnych w obrębie podstawnika propylowego.

3.3.7 Synteza i charakterystyka strukturalna polimerów koordynacyjnych na bazie jonów lantanowców(III) z kwasem chinolino-2,4-dikarboksylowym [A3]

Metodą syntezy hydrotermalnej z wykorzystaniem różnej temperatury (100°C , 120°C i 150°C , 120h) otrzymano szereg nowych krystalicznych związków kompleksowych (Rysunek 31) o ogólnym wzorze $[\text{Ln}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_x] \cdot y\text{H}_2\text{O}$, gdzie $(\text{Ln(III)}) = \text{Nd, Eu, Tb}$ i Er ; $\text{Qdca}^{2-} = \text{C}_{11}\text{H}_5\text{NO}_4^{2-}$; $x = 3$ lub 4 i $y = 0\text{-}4$). Określono wpływ temperatury syntezy hydrotermalnej na morfologię i strukturę krystaliczną związków.

Na podstawie analizy faz krystalicznych (**1-14**), które zostały wyizolowane i poddane rentgenowskiej analizie strukturalnej oraz proszkowej, otrzymane fazy zostały podzielone na pięć izostrukuralnych grup związków kompleksowych **I-V** (Tabela 7, Rysunek 31). Na podstawie wyznaczonego składu i analizy danych krystalograficznych, stwierdzono otrzymanie 9 nowych związków kompleksowych, które powstały w różnych warunkach temperaturowych syntezy hydrotermalnej. W większości przypadków otrzymane kompleksy charakteryzowały się wysoką czystością fazową, lecz w wyniku syntezy hydrotermalnej w temperaturze 100°C zaobserwowano dwie fazy krystaliczne chinolino-2,4-dikarboksylanów neodymu(III) i europu(III).



Rysunek 31. Obrazy z mikroskopu optycznego przykładowych kryształów należące do czterech różnych grup chinolino-2,4-dikarboksylanów lantanowców(III).

Większość badanych polimerów koordynacyjnych (grupy II-V, z wyjątkiem grupy I) krystalizuje w trójskośnej grupie przestrzennej *P*-1. Rozpatrywane składy związków kompleksowych, różnią się liczbą cząsteczek wody skoordynowanej (3 lub 4) oraz wody zewnątrzsferowej (0-4). Dla grupy V, struktura krystaliczna związku nie była możliwa do wyznaczenia a więc nie było możliwe rozróżnienie występujących w strukturze cząsteczek wody. Jakość monokryształów rekrystalizowanego kompleksu erbu(III) otrzymanego w temperaturze 150°C (próbka 14) pozwoliła jedynie na określenie parametrów komórki elementarnej. Analiza rentgenostrukturalna kryształów wykazała, że wszystkie nowe zsyntezowane związki kompleksowe jonów lantanowców(III) z kwasem chinolino-2,4-dikarboksylowym mają strukturę polimerów koordynacyjnych. Związki kompleksowe różnią się liczbą koordynacyjną (8 lub 9), otoczeniami koordynacyjnymi związanymi z różnymi sposobami koordynacji liganda Qdca^{2-} i ich konformacją a także rozmieszczeniem przestrzennym elementów strukturalnych.

Tabela 7. Główne parametry krystalograficzne wraz ze składem, numeracją badanych próbek (1-14) i grup struktur kryształów (I – V).

Kompleks/ Temperatura syntezy	100°C		120°C	150°C
	Grupa związków kompleksowych x; y x; y (liczba cząsteczek wody w wewnętrznej i zewnętrznej sferze koordynacyjnej) układ krystalograficzny, grupa przestrzenna a/b/c [Å] α/β/γ [°]			
[Nd ₂ (Qdca) ₃ (H ₂ O) _x ·yH ₂ O	Grupa - I x=3; y=0 (1) rombowy, Pna2 ₁ 14,985/ 30,366/6,672 90/90/90	Grupa - II x=4; y=1 (2) trójskośny, P-1 9,932/12,315/14,21 89,69/82,25/86,56	Grupa - II x=4; y=1 (3) trójskośny, P-1 9,946/12,323/14,184 89,90/81,85/86,24	Grupa - III x=4; y=3 (4) trójskośny, P-1 10,593/11,806/15,04 97,07/101,07/103,86
[Eu ₂ (Qdca) ₃ (H ₂ O) _x ·yH ₂ O	Grupa - III x=4; y=3 (5) trójskośny, P-1 10,531/11,698/14,968 96,49/101,19/104,43	Grupa - II x=4; y=1 (6) trójskośny, P-1 9,859/12,339/14,144 89,89/97,53/93,55	Grupa - II x=4; y=1 (7) trójskośny, P-1 9,853/12,305/14,075 90,02/ 98,182/93,877	Grupa - II x=4; y=1 (8) trójskośny, P-1 9,858/12,3124/14,05 590,13/98,24/94,01
[Tb ₂ (Qdca) ₃ (H ₂ O) _x ·yH ₂ O	Grupa - II x=4; y=1 (9) trójskośny, P-1 9,802/12,309/13,988 90,21/98,32/94,15		Grupa - III x=4; y=3 (10) trójskośny, P-1 10,492/11,608/14,911 96,14/101,26/104,97	Grupa - III x=4; y=3 (11) trójskośny, P-1 10,492/11,632/14,96 96,00/101,45/104,98
[Er ₂ (Qdca) ₃ (H ₂ O) _x ·yH ₂ O	Grupa - IV x=4; y=4 (12) trójskośny, P-1 9,937/12,285/15,121 84,246/86,472/89,165		Grupa - IV x=4; y=4 (13) trójskośny, P-1 9,936/12,269/15,093 84,151/86,415/89,199	Grupa - V x+y=14 (14) trójskośny, P-1 11,75/13,39/15,37 91,27/105,56/114,09

Do opisu struktur krystalicznych reprezentujących grupy **I-IV** izostrukuralnych polimerów koordynacyjnych zostały wybrane kompleksy $[\text{Nd}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (grupa **I**), $[\text{Eu}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (grupa **II**), $\text{Nd}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (grupa **III**) oraz $[\text{Er}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (grupa **IV**).

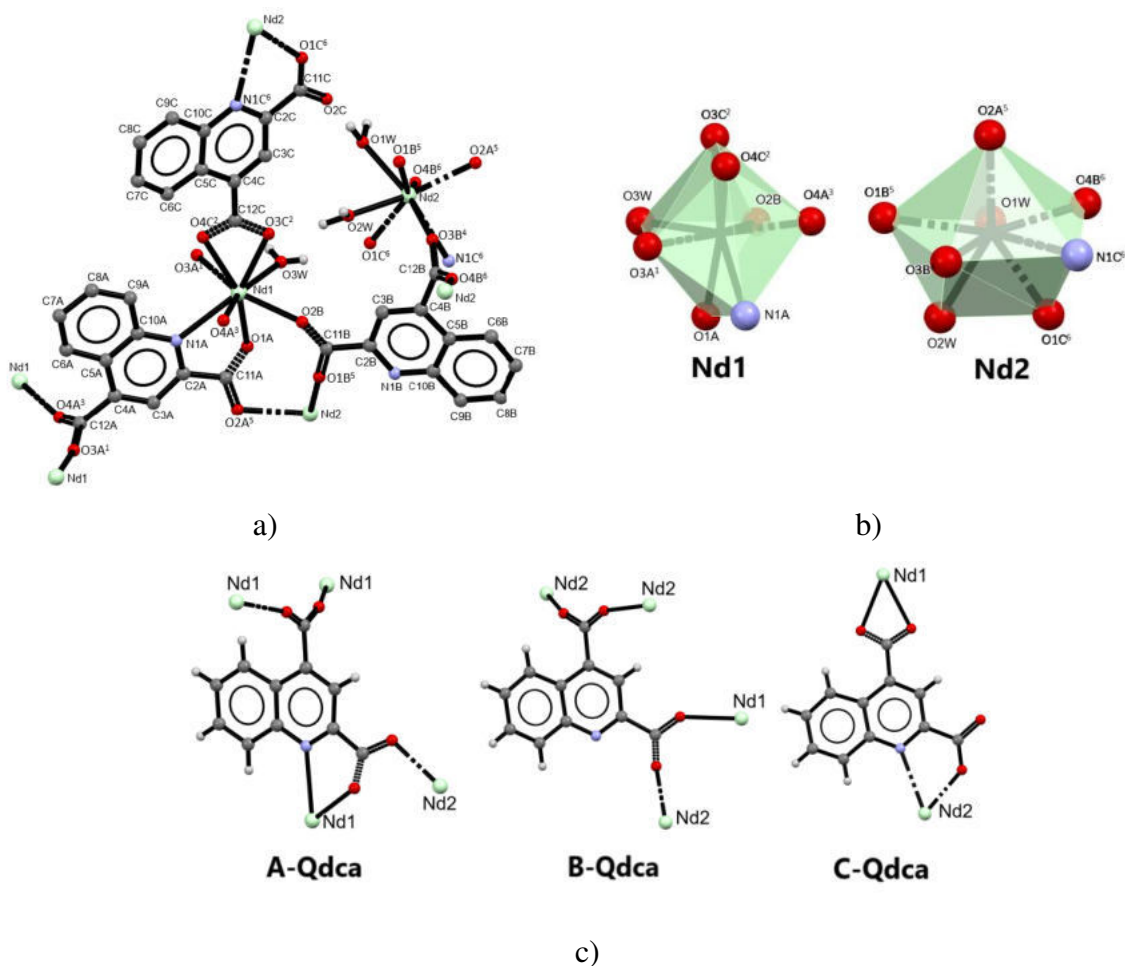
Grupa I.

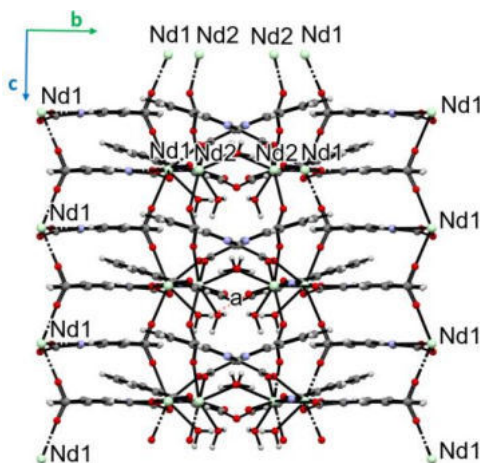
Polimer koordynacyjny neodymu(III) $[\text{Nd}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (próbka 1) otrzymany w temperaturze 100°C jest jedynym przedstawicielem grupy **I**. Związek krystalizuje w układzie rombowym i grupie przestrzennej $Pna2_1$. Jednostka asymetryczna zawiera dwa jony neodymu(III), trzy ligandy chinolino-2,4-dikarboksylanowe i trzy skoordynowane cząsteczki wody (Rysunek 32 a). Kompleks ma postać trójwymiarowego polimeru koordynacyjnego z dwoma niezależnymi krystalograficznie atomami centralnymi posiadającymi liczbę koordynacyjną osiem. Koordynacja atomu Nd1 zachodzi poprzez sześć karboksylanowych atomów tlenu z pięciu anionów Qdca^{2-} , jeden atom tlenu z akwa liganda i jeden atom azotu z anionu Qdca^{2-} . Sfera koordynacyjna atomu Nd2 składa się z pięciu karboksylanowych atomów tlenu z pięciu anionów Qdca^{2-} , dwóch atomów tlenu ze skoordynowanych cząsteczek wody oraz jednego atomu azotu (Rysunek 32 b). Długości wiązań $\text{Nd-O}_{\text{karb}}$ oraz Nd-O_w zawierają się odpowiednio w zakresach 2,355(5)-2,581(5) oraz 2,433(5)-2,449(6) Å, natomiast długości wiązań Nd-N wahają się w zakresie 2,664(4)-2,888(4) Å.

W strukturze $[\text{Nd}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ wyróżniono trzy różne sposoby koordynacji i konformacje anionu Qdca^{2-} (Rysunek 32 c). Cząsteczka A-Qdca działa jako pentadentny ligand mostkująco-chelatujący z obydwoma grupami karboksylanowymi o charakterze mostkująco-bidentnym ($\mu_2\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$). Ligand B-Qdca zachowuje się jak ligand tetradentny koordynujący cztery atomy neodymu(III) tylko poprzez obydwie grupy karboksylanowe mostkująco-bidentne ($\mu_2\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$). Tetradentny ligand C-Qdca wykazuje charakter mostkująco-chelatujący, wiążąc dwa atomy neodymu poprzez grupy karboksylanowe o charakterze monodentnym i chelatującym. Ligandy A-Qdca oraz C-Qdca wiążą jony Nd(III) także przez atom azotu z pierścienia chinolinowego.

W widoku struktury trójwymiarowego kompleksu $[\text{Nd}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ wzdłuż osi *a*, można wyróżnić łańcuchy centr Nd1 powiązanych przez pojedyncze mostki

karboksylanowe z ligandów A-Qdca oraz łańcuchy centr Nd2 połączonych także przez pojedyncze mostki karboksylanowe ale pochodzące od ligandów B-Qdca (Rysunek 32 d). Łańcuchy rozbudowują się w kierunku osi *c* i są ze sobą wzajemnie połączone w kierunku osi *a* przez podwójne mostki karboksylanowe z ligandów A-Qdca i B-Qdca. Pomiędzy tymi elementami ulokowane są cząsteczki wody wewnątrzsferywej. Między sąsiednimi ligandami A-Qdca ulokowanymi w kierunku osi *c* występują oddziaływania stakingowe $\pi \cdots \pi$, które silnie determinują trójwymiarową strukturę związku kompleksowego.





d)

Rysunek 32. a) Otoczenie centr metalicznych w kompleksie $[\text{Nd}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$; b) wielościany koordynacyjne atomów Nd(III); c) sposoby koordynacji anionów Qdca^{2-} ; d) widok upakowania struktury wzdłuż osi a .

Grupa II.

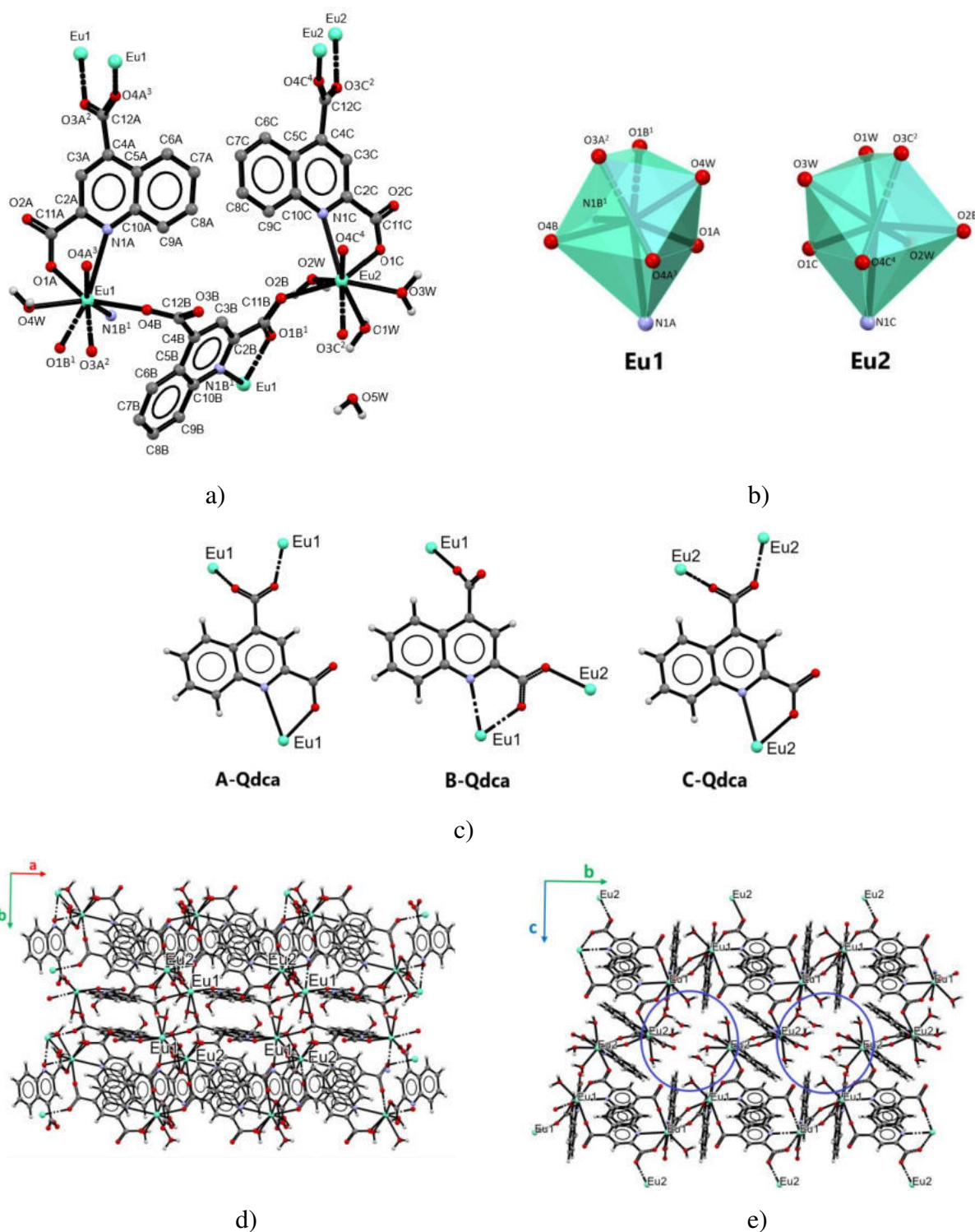
Jony Nd(III), Eu(III) i Tb(III) tworzą trójwymiarowe polimery koordynacyjne w grupie **II** o wzorze ogólnym $[\text{Ln}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ta grupa polimerów koordynacyjnych powstaje w różnych temperaturach syntezy hydrotermalnej: jako jedyna faza dla jonów Tb(III) (100°C), Nd(III) i Eu(III) (120°C) oraz Eu(III) (150°C) lub druga faza w przypadku polimerów koordynacyjnych jonów Nd(III) i Eu(III) w temperaturze 100°C .

Polimer koordynacyjny jonów europu(III) $[\text{Eu}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (150°C) będzie opisany jako reprezentant II grupy związków. Ten polimer koordynacyjny krystalizuje w układzie trójskośnym w grupie przestrzennej $P-1$. Jednostka asymetryczna związku kompleksowego składa się z trzech anionów Qdca^{2-} , dwóch krystalograficznie niezależnych jonów metali i pięciu cząsteczek wody (Rysunek 33 a). Sfera koordynacyjna atomu Eu1 zbudowana jest z pięciu karboksylanowych atomów tlenu z pięciu anionów Qdca^{2-} , dwóch atomów azotu i jednego atomu tlenu z aqua liganda. Drugi atom Eu2 jest koordynowany przez cztery karboksylanowe atomy tlenu z czterech anionów Qdca^{2-} , jeden atom azotu i trzy atomy tlenu z cząsteczek wody skoordynowanej. Dla obydwu centr metalicznych, liczba koordynacyjna wynosi 8. W zewnętrznej sferze koordynacyjnej kompleksu metalu znajduje się dodatkowo jedna cząsteczka wody (Rysunek 33 a, b). Długości wiązań Eu-

O_{karb}, Eu-N oraz Eu-O_w zawierają się odpowiednio w zakresach 2,280(4)-2,424(4), 2,689(5)-2,830(4) oraz 2,454(4)-2,473(5) Å.

W kompleksie $[\text{Eu}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, anion Qdca²⁻ wykazuje trzy rodzaje koordynacji (Rysunek 33 c). Ligand A-Qdca zachowuje się jak tetradentny ligand mostkująco-chelatujący, wiążący trzy różne centra metaliczne. Grupy karboksylanowe wykazują odpowiednio charakter monodentny oraz bidentno-mostkujący ($\mu_2\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$). Ligand B-Qdca pełni funkcję również tetradentnego ligandu mostkująco-chelatującego, ale w porównaniu z ligandem A-Qdca, grupa karboksylanowa w pozycji 2 jest bidentno-mostkująca a grupa COO w pozycji 4 jest monodentna. Podobnie do sposobu koordynacji liganda A-Qdca, ligand B-Qdca również chelatuje centrum metalu poprzez sąsiednie atomy N i O. Ligand C-Qdca wykazuje ten sam sposób koordynacji co ligand A-Qdca, ale posiada inną konformację związaną ze zróżnicowaną rotacją grup COO w pozycjach 2 i 4 względem płaszczyzny pierścienia chinolinowego.

W strukturze trójwymiarowego polimeru koordynacyjnego $[\text{Eu}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ w widoku wzdłuż osi *c*, można wyróżnić charakterystyczny motyw w formie podwójnej warstwy złożonej z dimerycznych jednostek atomów Eu1 powiązanych podwójnym mostkiem karboksylanowym z naprzemiennie (głowa-ogon) ułożonych ligandów A-Qdca, pomiędzy którymi występują silne oddziaływania $\pi \cdots \pi$. Na podstawie widoku upakowania struktury wzdłuż osi *a*, można wyróżnić jednowymiarowe kanały, w których lokują się wolne cząsteczki wody (Rysunek 33 d,e).



Rysunek 33 a) Otoczenie koordynacyjne centr metalicznych w kompleksie $[\text{Eu}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$; b) wielościany koordynacyjne atomów Eu(III); c) sposoby koordynacji anionów Qdca²⁻; d) widok upakowania struktury wzdłuż osi *c*; e) widok upakowania struktury wzdłuż osi *a*.

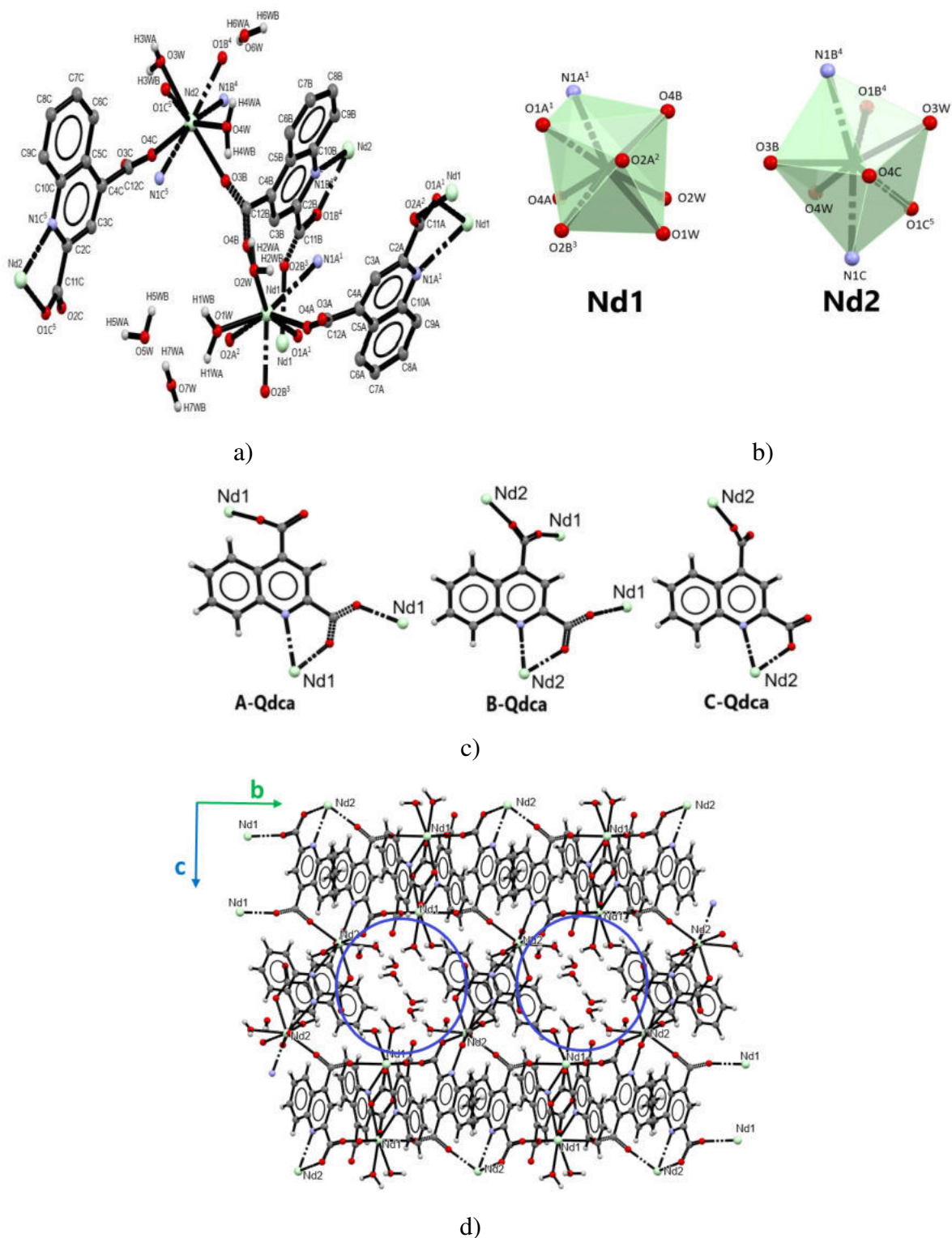
Grupa III

Jony Nd(III), Eu(III) i Tb(III) tworzą trójwymiarowe polimery koordynacyjne w grupie **III** o wzorze ogólnym $[\text{Ln}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Tego typu polimery koordynacyjne powstają także w różnych temperaturach syntezy hydrotermalnej jako: jedyna faza dla jonów Tb(III) (120°C oraz 150°C), Nd(III) (150°C) lub druga faza w przypadku polimerów koordynacyjnych jonów Eu(III) w temperaturze 100°C.

Polimer koordynacyjny jonów neodymu(III) o wzorze $[\text{Nd}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (150°C) został opisany jako przedstawiciel struktur krystalicznych grupy III. Związek krystalizuje w układzie trójskośnym w grupie przestrzennej *P-1*. Jednostka asymetryczna kompleksu zawiera dwa krystalograficznie niezależne jony Nd(III), trzy aniony Qdca^{2-} , cztery skoordynowane cząsteczki wody i trzy cząsteczki wody w zewnętrznej sferze koordynacyjnej (Rysunek 34 a, b). Obydwa atomy neodymu przyjmują liczbę koordynacyjną osiem. Miejsca koordynacyjne atomu Nd1 są zajęte przez pięć karboksylanowych atomów tlenu z pięciu różnych anionów Qdca^{2-} , jeden atom azotu i dwa atomy wodoru ligandy. Atom Nd2 jest skoordynowany także przez dwa atomy tlenu z cząsteczek wody, cztery karboksylanowe atomy tlenu i dwa atomy azotu z czterech anionów Qdca^{2-} (Rysunek 34 a, b). Długości wiązań Nd-O_{karb}, Nd-N oraz Nd-O_w wynoszą odpowiednio: 2,302(5)-2,508(5); 2,724(5)-2,780(5) oraz 2,484(6)-2,571(7) Å.

Podobnie jak w przypadku struktur z grup **I** i **II**, w kompleksie $[\text{Nd}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ występują trzy sposoby koordynacji przez aniony Qdca^{2-} (Rysunek 34 c). Ligand chelatująco-mostkujący A-Qdca jest tetradentny i koordynuje trzy atomy Nd1. Grupa COO w pozycji 2 wykazuje charakter bidentno-mostkujący ($\mu_2\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$), podczas gdy druga grupa COO jest monodentna. Pentadentny ligand B-Qdca jest również chelatująco-mostkujący i koordynuje cztery atomy neodymu (Nd1 i Nd2) przez dwie grupy COO bidentno-mostkujące. Ligand C-Qdca wykazuje charakter tridentny chelatująco-mostkujący, z dwoma monodentnymi grupami COO. Wszystkie rodzaje liganda Qdca^{2-} koordynują atom metalu dodatkowo przez atom azotu.

W widoku upakowania struktury kompleksu wzdłuż osi *a* wyraźnie można wyodrębnić obecność jednowymiarowych kanałów zajmowanych przez nieskoordynowane cząsteczki wody (Rysunek 34 d).



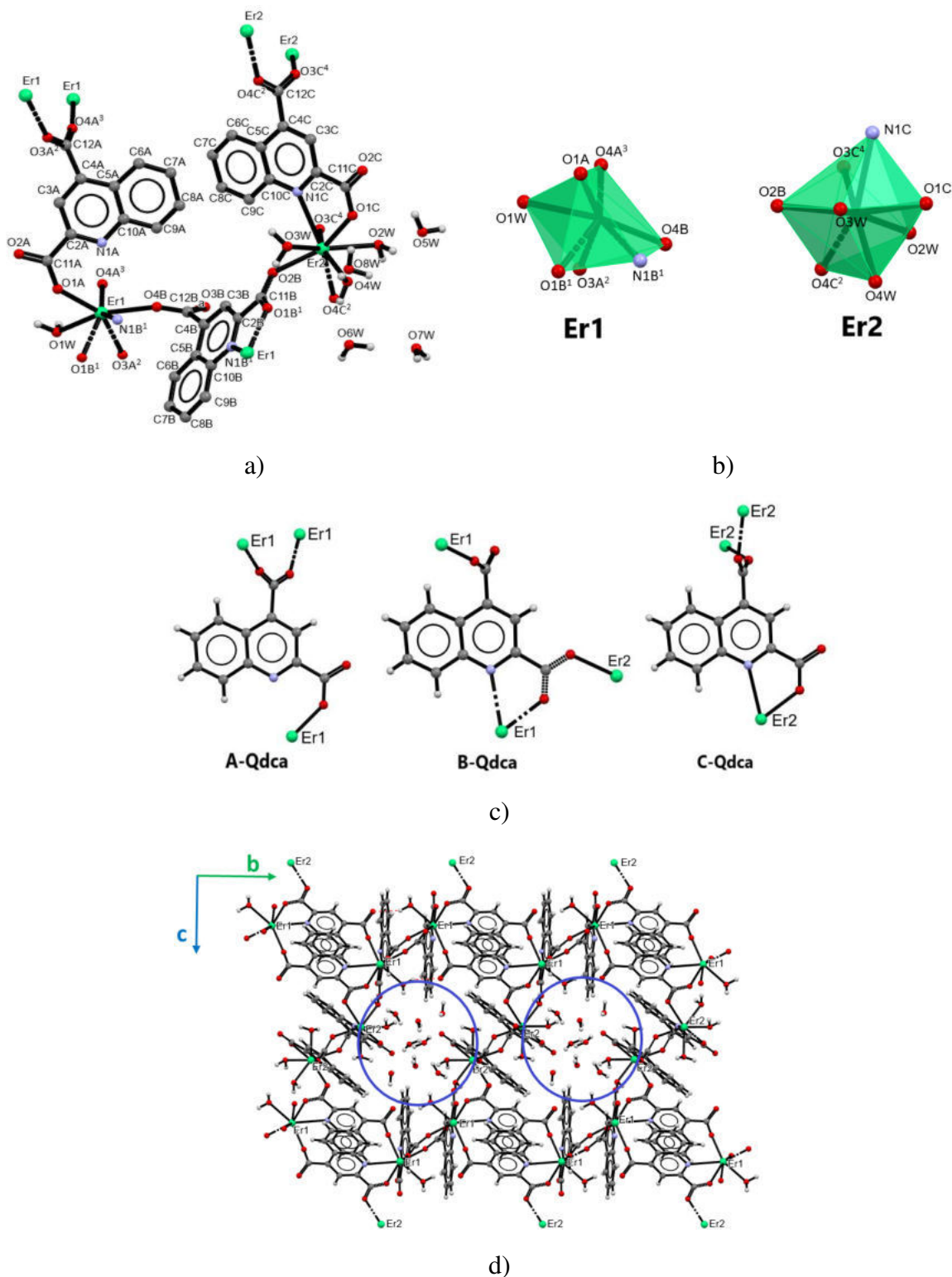
Rysunek 34. a) Otoczenie centr metalicznych w kompleksie $[\text{Nd}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; b) wielościany koordynacyjne atomów Nd(III); c) sposoby koordynacji anionów Qdca²⁻; d) widok upakowania struktury wzdłuż osi *a*.

Grupa IV

Jony erbu(III) tworzą z kwasem chinolino-2,4-dikarboksylowym w temperaturze 100 i 120°C ten sam polimer koordynacyjny (grupa IV) o wzorze $[\text{Er}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Podobnie jak opisane powyżej polimery koordynacyjne z grup II i III, kompleks erbu(III) również krystalizuje w układzie trójskośnym w grupie przestrzennej *P-1*. Jednostka asymetryczna zawiera analogiczne elementy strukturalne jak kompleksy z grupy II, lecz w zewnętrznej sferze koordynacyjnej pojawiają się cztery cząsteczki wody. Dodatkowo w strukturze związku $[\text{Er}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ występują siedmiokoordynacyjne jony Er1 oraz jony Er2 o liczbie koordynacyjnej 8 (Rysunek 35 a, b). Sfera koordynacyjna Er1 składa się z jednego akwa liganda, pięciu karboksylanowych atomów tlenu z pięciu anionów Qdca²⁻ i jednego atomu azotu. Sfera koordynacyjna atomów Er2 zawiera trzy akwa ligandy, cztery karboksylanowe atomy tlenu z czterech anionów Qdca²⁻ i jeden atom azotu. Długości wiązań Er-O_{karb}, Er-O_w oraz Er-N zawierają się w zakresach: 2,236(3)-2,375(3); 2,291(3)-2,384(3) oraz 2,601(3)-2,715(3) Å.

W strukturze występują także trzy typy koordynacji anionów Qdca²⁻. A-Qdca zachowuje się jak ligand tridentny tylko mostkujący, koordynujący atomy Er1 przez karboksylanowe grupy o charakterze monodentnym i bidentno-mostkującym. Tetradentny chelatująco-mostkujący ligand B-Qdca, wiąże atomy Er1 i Er2 przez monodentne grupy COO. Ligand C-Qdca ma charakter tetradentny mostkująco-chelatujący koordynujący trzy atomy Er2 (Rysunek 35 c).

Analogicznie jak i w grupach II i III, na podstawie widoku upakowania struktury wzdłuż osi *a* można wyróżnić jednowymiarowe kanały zajęte przez wolne cząsteczki wody (Rysunek 35 d). Obecność hydrofilowych kanałów zwiększa polarność struktury kompleksu.

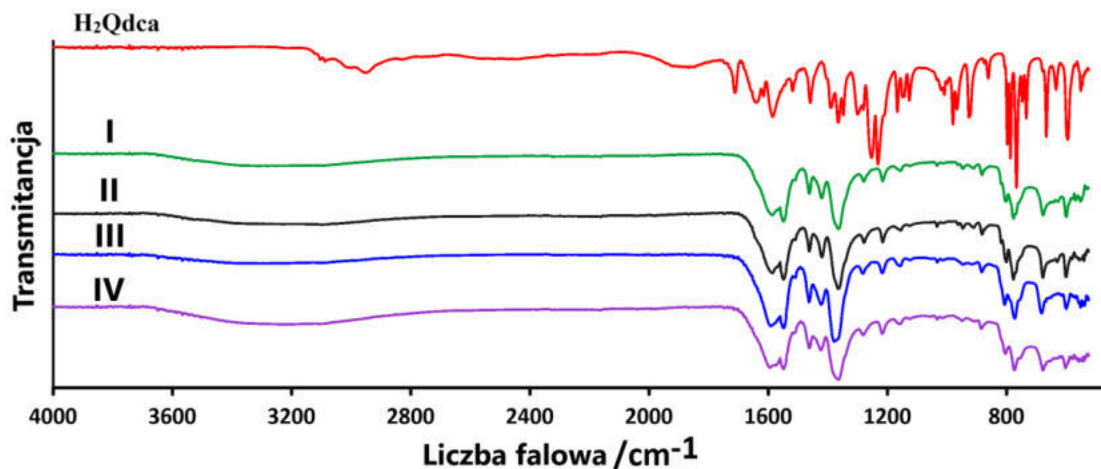


Rysunek 35. a) Otoczenie centrum metalicznych w kompleksie $[\text{Er}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; b) wielościany koordynacyjne atomów Er(III); c) sposoby koordynacji anionów Qdca^{2-} ; d) widok upakowania struktury wzdłuż osi a .

Porównanie pików dyfrakcyjnych eksperymentalnych dyfraktogramów proszkowych (XRD) oraz wygenerowanych teoretycznie, potwierdza czystość fazową i tożsamość próbek polikrystalicznych z izolowanymi monokryształami polimerów koordynacyjnych syntezowanych w określonych temperaturach. Analiza XRD wykazywała obecność dwóch faz krystalicznych **I** i **II** grupy dla kompleksów jonów Nd(III) otrzymanych w temperaturze 100°C, oraz dwóch faz grupy **II** i **III** dla jonów Eu(III) syntezowanych w temperaturze 100°C. Dla kompleksów jonów Nd(III) został zbadany proces rekrytalizacji, dla którego dyfrakcyjna analiza proszkowa wykazała przemianę fazową kryształów typu **II** do typu **III**, spowodowaną przegrupowaniem sfery koordynacyjnej atomów neodymu(III), zmianami sposobów koordynacji i konformacji ligandów, a także większą ilością nieskoordynowanych cząsteczek wody.

3.3.8 Charakterystyka spektroskopowa w podczerwieni kompleksów lantanowców(III) na bazie kwasu chinolino-2,4-dikarboksylowego [A3]

Widma ATR-FTIR syntezowanych chinolino-2,4-dikarboksylanów lantanowców(III) są do siebie bardzo podobne (Rysunek 36). Wszystkie widma charakteryzują się szerokim pasmem w zakresie 3700-2700 cm^{-1} , pochodzącym od drgań rozciągających grup hydroksylowych $\nu(\text{OH})$, co potwierdza obecność cząsteczek wody w strukturach otrzymanych kompleksów. Brak charakterystycznych pasm dla grup COOH wskazuje na istnienie w kompleksach form zdeprotonowanych COO. Widma w podczerwieni kompleksów metali wykazują charakterystyczne pasma dla asymetrycznych drgań rozciągających $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ i symetrycznych drgań rozciągających $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ w zakresach 1552-1548 cm^{-1} i 1381-1362 cm^{-1} . Duża różnorodność sposobów koordynacji liganda Qdca²⁻ w kompleksach metali nie pozwala na rozróżnienie różnych typów struktur wyłącznie na podstawie ich widm w podczerwieni. Zanik pasm kompleksów metali przy 1639 i 1616 cm^{-1} z pierścienia aromatycznego zaobserwowany w widmie w podczerwieni wolnego kwasu H₂Qdca świadczy o udziale atomu azotu z pierścienia chinolinowego w wiązaniu metalu.



Rysunek 36. Widma ATR-FTIR kwasu chinolino-2,4-dikarboksylowego i otrzymanych kompleksów lantanowców(III) różnych grup krystalicznych (I-IV).

3.3.9 Właściwości termiczne polimerów koordynacyjnych kwasu chinolino-2,4-dikarboksylowego [A3]

Analizując dane (Tabela 8) otrzymane z przeprowadzonych badań termicznych ustalono, że wszystkie zsyntezowane kompleksy lantanowców(III) są stabilne w atmosferze powietrza w temperaturze pokojowej, a następnie podczas ogrzewania zaczynają ulegać wieloetapowemu rozkładowi. Pierwszy etap w zakresie temperatury 30-357°C odpowiada uwolnieniu zarówno skoordynowanych, jak i nieskoordynowanych cząsteczek wody w nakładających się etapach. Procesom odwadniania towarzyszą efekty endotermiczne obserwowane na krzywych DSC. Zdehydratowane formy kompleksów lantanowców(III) są nietrwałe, a eliminacja skoordynowanych cząsteczek wody ze sfery koordynacyjnej centrów metali pociąga za sobą powstawanie nienasyconych węzłów metalicznych, które mają kluczowe znaczenie dla procesu rozkładu. Dalsze ogrzewanie w wyższych temperaturach powoduje ich rozkład i spalenie, któremu towarzyszą znaczne ubytki masy (około 50%) rejestrowane na krzywych TG, związane z silnymi efektami egzotermicznymi. Podczas ogrzewania stałych pozostałości kompleksów metali w atmosferze powietrza, w temperaturze powyżej 600°C tworzą się odpowiednie tlenki metali: Nd_2O_3 , Eu_2O_3 , Tb_4O_7 i Er_2O_3 .

Tabela 8. Dane termograwimetryczne chinolino-2,4-dikarboksylanów lantanowców(III) w atmosferze powietrza.

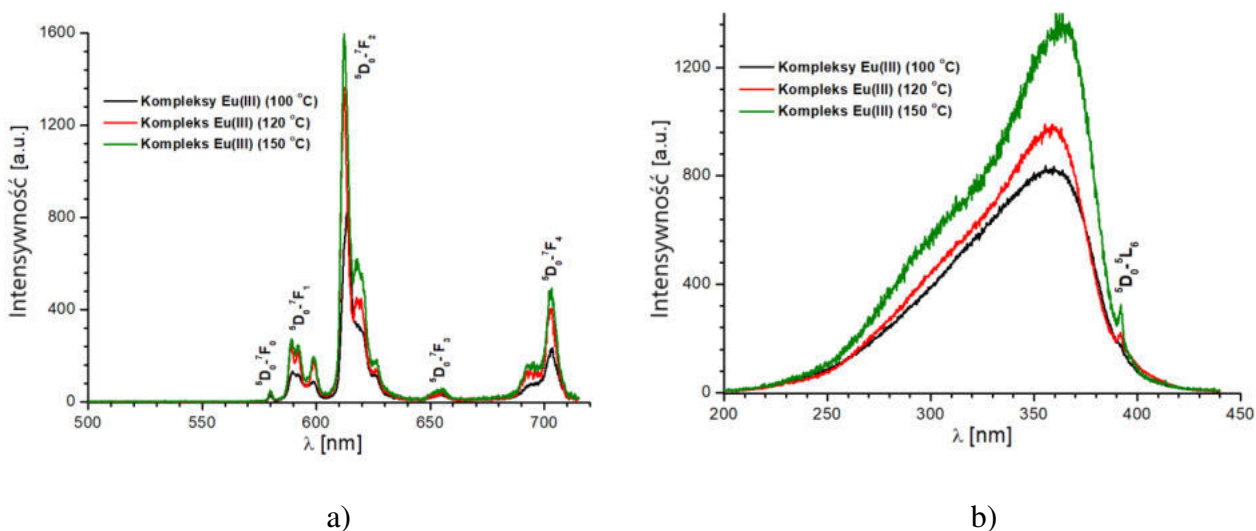
Kompleksy Neodymu(III)	ΔT_1 (°C)	Ubytek masy (%)	ΔT_2 (°C)	Ubytek masy (%)	ΔT_3 (°C)	Ubytek masy (%)	ΔT_4 (°C)	Ubytek masy (%)	ΔT_5 (°C)	Ubytek masy (%)
100°C	30-135	2,38	135-357	7,49	357-527	50,53	527-592	4,19	592-697	2,69
120°C	30-122	3,91	122-345	8,33	345-522	48,81	522-587	4,40	587-680	3,12
150°C	30-304	10,54	-	-	304-487	42,75	487-591	11,23	591-675	3,83
Kompleksy Europu(III)	ΔT_1 (°C)	Ubytek masy (%)	ΔT_2 (°C)	Ubytek masy (%)	ΔT_3 (°C)	Ubytek masy (%)	ΔT_4 (°C)	Ubytek masy (%)	ΔT_5 (°C)	Ubytek masy (%)
100°C	30-121 121-165*	4,67 2,17*	165-326	6,02	326-443	30,69	443-516	49,25	516-628	5,81
120°C	30-143	3,86	143-294	6,85	294-430	25,83	430-516	23,86	516-667	5,81
150°C	30-153	7,07	153-285	4,28	285-443	37,42	443-534	14,52	534-638	3,98
Kompleks Terbu(III)	ΔT_1 (°C)	Ubytek masy (%)	ΔT_2 (°C)	Ubytek masy (%)	ΔT_3 (°C)	Ubytek masy (%)	ΔT_4 (°C)	Ubytek masy (%)	ΔT_5 (°C)	Ubytek masy (%)
100°C	30-122	3,63	122-325	8,06	325-704	53,08	-	-	-	-
120°C	30-132	4,43	132-314	6,97	314-689	53,73	-	-	-	-
150°C	30-323	10,47	323-712	52,00	-	-	-	-	-	-
Kompleksy Erbu(III)	ΔT_1 (°C)	Ubytek masy (%)	ΔT_2 (°C)	Ubytek masy (%)	ΔT_3 (°C)	Ubytek masy (%)	ΔT_4 (°C)	Ubytek masy (%)	ΔT_5 (°C)	Ubytek masy (%)
100°C	30-114	4,76	114-190* 190-330	3,58* 5,09	330-570	50,57	-	-	570-720	2,00
120°C	30-144	9,69	144-192* 192-303	2,25* 2,72	303-544	48,32	-	-	544-723	2,90
150°C	30-326*	9,52	-	-	326-573	46,10	-	-	573-741	3,85

3.3.10 Właściwości luminescencyjne kompleksów na bazie kwasu chinolino-2,4-dikarboksylowego [A3]

Intensywność emisji polimerów koordynacyjnych europu(III) otrzymanych w temperaturze 120 i 150°C jest podobna i wyższa niż w próbce otrzymanej w temperaturze 100°C (Rysunek 37 a). Obserwacja ta jest zgodna ze strukturami krystalicznymi kompleksów europu. Obecność fazy krystalicznej z większą liczbą zewnątrz sferowych cząsteczek wody skutkowało obniżeniu intensywności luminescencji. Innymi słowy, zmniejszenie liczby nieskoordynowanych cząsteczek wody w strukturze kompleksów europu spowodowało znaczne zwiększenie intensywności luminescencji. W identycznych warunkach doświadczalnych nie zaobserwowano emisji w przypadku kompleksów Tb(III).

Wzbudzenie próbek kompleksów Eu(III) długością fali 360 nm charakterystyczną dla szerokiego pasma absorbcyjnego (przejścia $\pi - \pi$) ligandu H₂Qdca (Rysunek 37 b), spowodowało powstanie pięciu wąskich linii emisyjnych (Rysunek 37 a) w zakresie 500 - 720 nm. Pasma emisyjne 580, 590, 612, 655 i 703 nm odpowiadają przejściom $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ i $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$, z dominującym pasmem przy 612 nm tak zwanym przejściem „nadwrażliwym”. Oberwowane pasma są charakterystyczne dla jonów Eu(III).

Bardzo intensywna emisja skupiona na metalu obserwowana w związkach Eu(III) oraz brak szerokiego pasma emisji pochodzącego od cząsteczek ligandu organicznego w obszarze światła niebiesko-zielonego potwierdziły efektywny transfer energii z poziomu wzbudzonego liganda do jonów europu(III). Dodatkowo intensywność tej emisji była czterokrotnie mniejsza w przypadku wzbudzenia kompleksu przy pomocy $\lambda_{wz} = 392$ nm, typowej dla jonu Eu(III), co również potwierdziło występowanie wewnątrzcząsteczkowego transferu energii z ligandu H₂Qdca do jonów Eu(III).

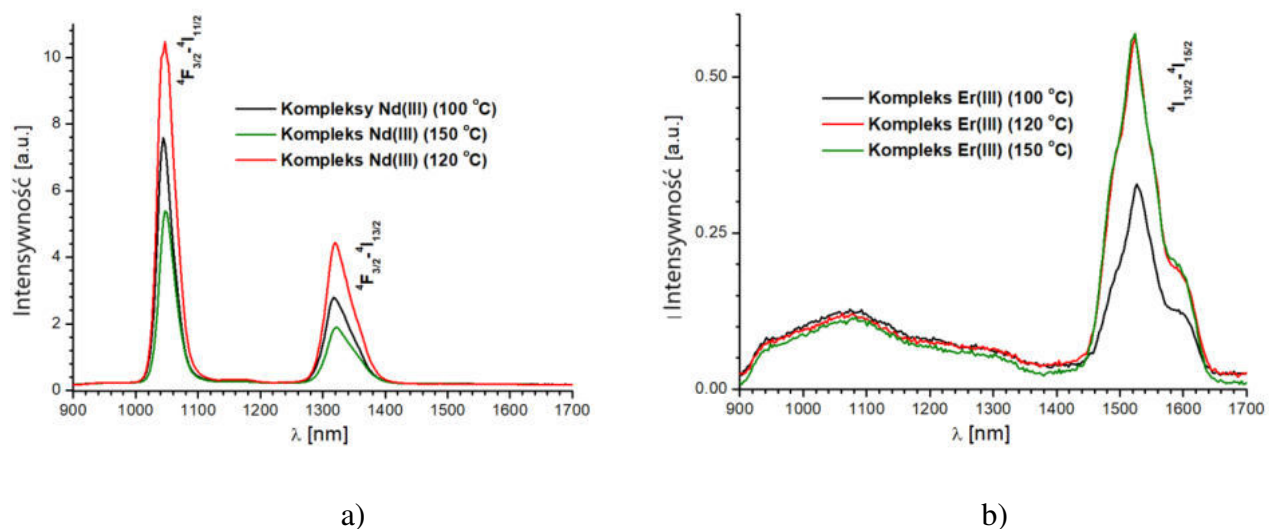


Rysunek 37. a) Widma emisji ($\lambda_{wz}=360$ nm) i b) widma wzbudzenia dla kompleksów Eu(III) syntezowanych w różnych temperaturach (100, 120 i 150°C).

Kompleksy Nd(III) i Er(III) wykazały charakterystyczną emisję w obszarze bliskiej podczerwieni (NIR) od 900 do 1700 nm przy wzbudzeniu długością fali 369 nm (Rysunek 38 a, b). Widma emisyjne kompleksów Nd(III) (Rysunek 38 a) wykazują pasma związane z przejściami $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ (1047 nm) i $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ (1323 nm). Pasma emisyjne różnią się

intensywnością. Przejście ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (1047 nm) jest najbardziej intensywne i dominuje w widmach emisyjnych kompleksów.

Widma emisji NIR dla kompleksów Er(III), charakteryzowały się szerokimi i słabymi pasmami z maksymalną intensywnością przy około 1524 nm, przypisanymi do przejścia ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ jonów Er(III). Podobnie jak w przypadku kompleksów europu i neodymu, wzrost temperatury, w której prowadzono syntezę, sprzyjał lepszym właściwościom emisyjnym próbek.

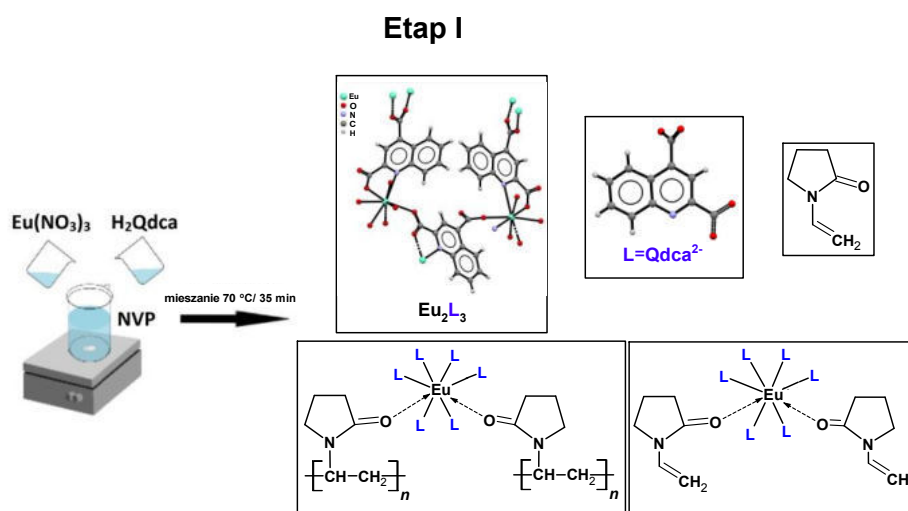


Rysunek 38. Widma emisyjne NIR kompleksów zsyntezowanych w temperaturze 100, 120 i 150 °C ($\lambda_{wz} = 369$ nm): a) dla kompleksów Nd(III) i b) dla kompleksów Er(III).

3.3.11. Synteza i ogólna charakterystyka materiałów hybrydowych na bazie polimerowej matrycy BPA.DA-NVP domieszkowanych kompleksem jonów Eu(III) z kwasem chinolino-2,4-dikarboksylowym o różnych stężeniach wagowych [A4]

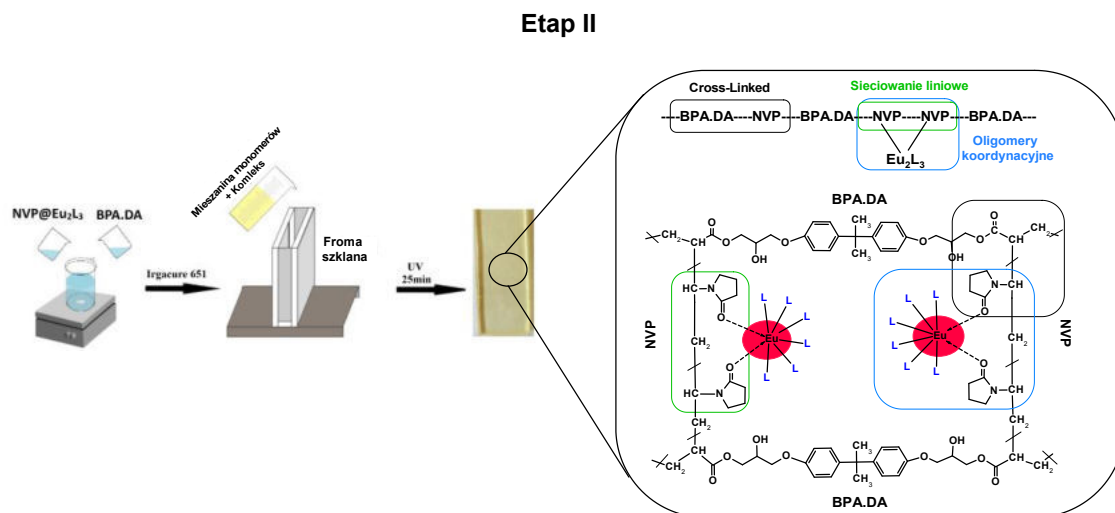
Do syntezy materiałów hybrydowych na bazie polimerowej matrycy BPA.DA-NVP (gdzie BPA.DA = diakrylan Bisfenolu A, NVP= N-winylopirolidon) został użyty kompleks Eu(III) na bazie kwasu chinolino-2,4-dikarboksylowego o różnych zawartościach wagowych (0,1%; 0,2%; 0,5%; 1% i 2%). Synteza materiałów hybrydowych została przeprowadzona w dwóch głównych etapach.

Etap I. Ze względu na słabą rozpuszczalność zsyntezowanego w fazie stałej polimeru koordynacyjnego jonów europu(III) z kwasem chinolino-2,4-dikarboksylowym w monomerach NVP oraz BPA.DA, kompleks metalo-organiczny został otrzymany metodą *in-situ* w pierwszym etapie syntezy. Etap ten obejmował rozpuszczenie odpowiednich ilości stechiometrycznych azotanu(V) europu(III) i kwasu chinolino-2,4-dikarboksylowego (H_2L) w monomerze NVP, w wyniku czego powstała homogeniczna mieszanina reakcyjna składająca się z: kompleksów Eu_2L_3 , skoordynowanych agregatów polimerowych, skoordynowanych jonów Eu(III) z karbonylowym atomem tlenu pierścienia pirolidonowego, wolnych cząsteczek monomerów NVP oraz wolnych cząsteczek liganda (Rysunek 39).



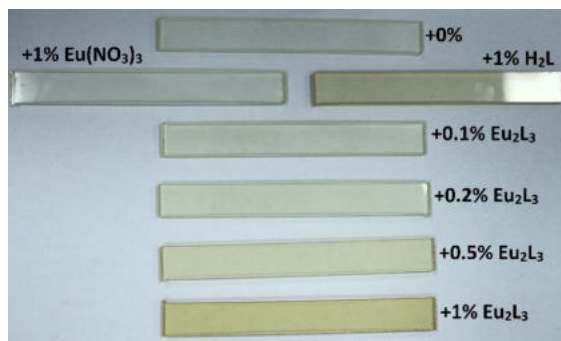
Rysunek 39. Schemat I etapu syntezy materiałów hybrydowych wraz z proponowanymi strukturami możliwych produktów, w tym połączeń koordynacyjnych jonów Eu(III) z ligandem L, NVP oraz produktami polimeryzacji monomeru NVP.

Etap II. Mieszanina reakcyjna z pierwszego etapu wraz z fotoinicjatorem, została dodana do odpowiedniej ilości monomeru BPA.DA. Po sromogenizowaniu monomerów i mieszaniny reakcyjnej, w rezultacie reakcji fotopolimeryzacji inicjowanej promieniowaniem ultrafioletowym (UV), otrzymano szereg homogenicznych materiałów hybrydowych z różną zawartości (%) kompleksów Eu_2L_3 o ogólnym wzorze $\text{BPA.DA-NVP}@n\text{Eu}_2\text{L}_3$, gdzie $n=0,1\%$; $0,2\%$; $0,5\%$; 1% i 2% (Rysunek 40).

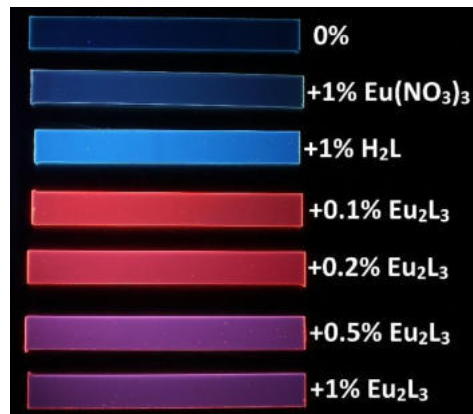


Rysunek 40. Schemat II etapu syntezy materiałów hybrydowych $\text{BPA.DA-NVP}@n\text{Eu}_2\text{L}_3$ wraz z proponowanym mechanizmem wiązania kompleksu europu(III) przez polimerową matrycę.

Otrzymane materiały hybrydowe charakteryzują się wysoką przezroczystością oraz lekko żółtawym zabarwieniem. Materiały hybrydowe $\text{BPA.DA-NVP}@n\text{Eu}_2\text{L}_3$ z większą zawartością kompleksu europu(III) charakteryzują się mniejszą twardością, bardziej intensywną żółtą barwą oraz delikatnym zmętnieniem. Otrzymane materiały hybrydowe, pod wpływem naświetlania promieniowaniem UV wykazują emisję czerwonego światła, przy czym danego efektu nie zaobserwowano dla czystej matrycy BPA.DA-NVP oraz materiałów domieszkowanych tylko poszczególnymi prekursorami związku kompleksowego ($\text{BPA.DA-NVP}@n\text{H}_2\text{L}$ oraz $\text{BPA.DA-NVP}@n\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$) (Rysunek 41).



a)



b)

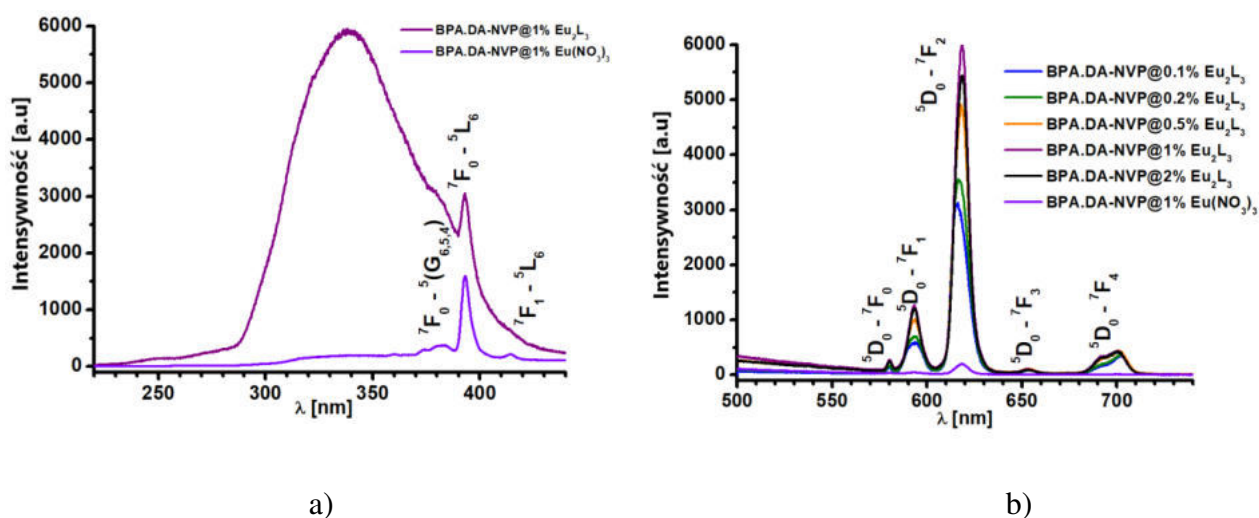
Rysunek 41. Zdjęcia materiałów hybrydowych o różnej zawartości kompleksu europu(III) oraz prekursorów związku kompleksowego: a) w świetle dziennym; b) naświetlone światłem UV (364 nm).

3.3.12. Właściwości luminescencyjne materiałów hybrydowych BPA.DA-NVP@nLn₂L₃ [A4]

Widma wzbudzenia materiałów BPA.DA-NVP@1%Eu₂L₃ (Rysunek 42 a) charakteryzowały się obecnością intensywnego szerokiego pasma należącego do przejść π - π^* liganda H₂L przy maksimum 340 nm oraz jednego ostrego pasma przy 393 nm. Dla porównania widmo wzbudzenia materiału BPA.DA-NVP@1%Eu(NO₃)₃ (Rysunek 42 a) składa się z trzech słabych pasm odpowiadających przejściom f - f w jonie europu(III). Zastosowanie wspomnianej wartości długości fali do wzbudzenia materiałów pozwoliło uzyskać typowe widmo emisyjne dla jonów Eu(III) w zakresie światła czerwonego z pasmami przy 580, 595, 620, 650 i 700 nm, pochodzącymi od przejść 5D_0 - 7F_J ($J=0-4$).

Widma emisyjne materiałów hybrydowych o różnych stężeniach (0,1%; 0,2%; 0,5%; 1% i 2% wag.) kompleksu Eu₂L₃ (Rysunek 42 b) przedstawiają dwa najbardziej intensywne pasma przy 594 i 618 nm, związane z przejściami 5D_0 - 7F_1 i 5D_0 - 7F_2 (wykazującymi nadwrażliwość). Dodatkowo w materiale hybrydowym zaobserwowano luminescencję matrycy, co nieznacznie wpłynęło na charakter widm emisyjnych. Wszystkie materiały zawierające kompleks Eu(III) wykazują wyższą intensywność emisji w porównaniu do

materiału dotowanego tylko solą $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$. Zaobserwowany wzrost intensywności luminescencji $\text{Eu}(\text{III})$ jest wynikiem przeniesienia energii z liganda L^{2-} do jonu metalu w wyniku tworzenia kompleksu. Materiał zawierający 1% kompleksu $\text{Eu}(\text{III})$ wykazał najintensywniejszą luminescencję, natomiast materiał o większym stężeniu domieszki (2% mas.) wykazał niższą intensywność emisji w porównaniu z $\text{BPA.DA-NVP}@1\%\text{Eu}_2\text{L}_3$ jako efekt procesu wygaszania spowodowanego tworzeniem się agregatów. Dla materiału $\text{BPA.DA-NVP}@H_2L$ zaobserwowano tylko słabą luminescencję wolnego liganda w obszarze emisji jonów europu(III). W przypadku wzbudzenia próbek falą o długości 393 nm, największą intensywność emisji zaobserwowano także dla próbki zawierającej 1% kompleksu europu(III).



Rysunek 42. a) Widma wzbudzenia materiałów $\text{BPA.DA-NVP}@1\%\text{Eu}_2\text{L}_3$ i $\text{BPA.DA-NVP}@1\%\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$, $\lambda_{\text{ob}}=618$ nm; b) Porównanie intensywności emisji materiałów z kompleksem $\text{Eu}(\text{III})$ i $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ w matrycy BPA.DA-NVP , $\lambda_{\text{ex}}=340$ nm.

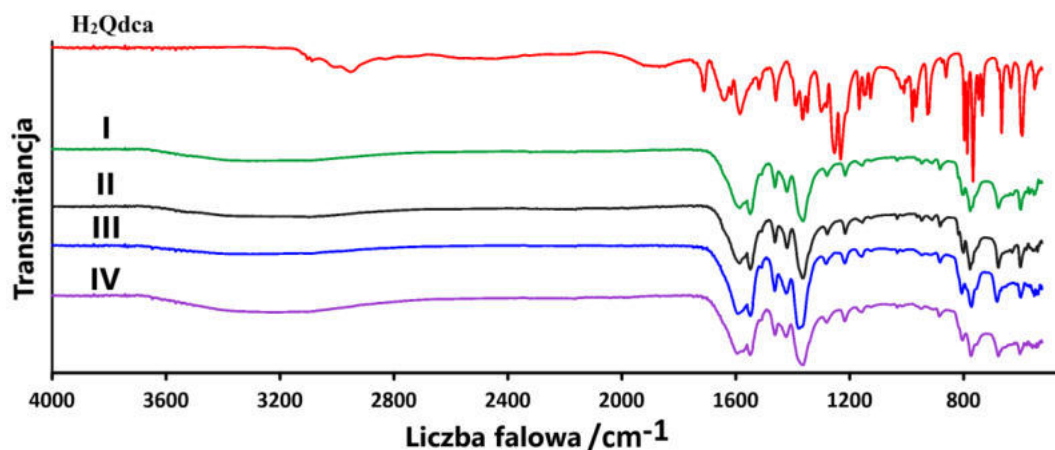
Dla pełnej charakterystyki luminescencji wyznaczono wydajność kwantową emisji dla wszystkich próbek zawierających domieszkę europu(III) dla poziomu emisyjnego 5D_0 . W Tabeli 9 zebrano wyniki czasu życia luminescencji i wydajności kwantowych zmierzone dla materiałów $\text{BPA.DA-NVP}@Eu_2L_3$ o różnych stężeniach kompleksów europu(III) oraz stosunki intensywności pasm emisyjnych przy 618 i 594 nm.

Tabela 9. Charakterystyka widmowa jonu Eu(III) w kompleksie zawartym w matrycy BPA.DA-NVP, ($\lambda_{\text{ex}}=340$ nm).

Próbka /%	0.1%	0.2%	0.5%	1%	2%
Czas życia, $\tau/\mu\text{s}$	$\tau_1 = 78,1 \pm 0,69$	$\tau_1 = 93,42 \pm 0,58$	$\tau_1 = 119,29 \pm 0,62$	$\tau_1 = 143,57 \pm 0,85$	$\tau_1 = 147,71 \pm 1,06$
	$\tau_2 = 447,3 \pm 0,84$	$\tau_2 = 460,72 \pm 0,78$	$\tau_2 = 605,69 \pm 1,56$	$\tau_2 = 670,30 \pm 1,95$	$\tau_2 = 535,87 \pm 1,38$
$\eta = \frac{I_{618}}{I_{594}}$	5,20	5,07	4,86	4,71	4,50
$\phi/\%$	14,0	11,8	11,8	9,0	9,3

3.3.13. Analiza spektroskopowa ATR-FTIR matrycy oraz materiałów hybrydowych BPA.DA-NVP@nLn₂L₃ [A4]

Widma ATR-FTIR wolnej matrycy polimerowej oraz materiałów hybrydowych BPA.DA-NVP@nLn₂L₃ są zdominowane pasmami pochodzącymi od diakrylanu glicerolu bisfenolu A (BPA.DA) (Rysunek 43). Pasma drgań rozciągających grup hydroksylowych $\nu(\text{OH})$ z BPA.DA obserwowano w zakresie 3100-3660 cm^{-1} . Na widmie matrycy BPA.DA-NVP występują pasma pochodzące od drgań rozciągających asymetrycznych i symetrycznych grup metylenowych ($\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$, 2961 cm^{-1} , $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$, 2926 cm^{-1}). Intensywne pasma przy 1727 i 1660 cm^{-1} przypisano drganiom rozciągającym grup karbonylowych $\nu(\text{C}=\text{O})$ z N-winylopirolidonu i ugrupowań estrowych. Pasma zarejestrowane przy 1630, 1606 i 1507 cm^{-1} przypisano drganiom rozciągającym $\nu(\text{C}_{\text{Ar}}\text{C}_{\text{Ar}})$ i $\nu(\text{CN})$ pierścieni aromatycznych i pirolidonowych. Kombinację pasm przy 1460, 1420 i 1385 cm^{-1} przypisano odpowiednio do drgań deformacyjnych grup metyloowych i metylenowych ($\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ i $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$). W obszarze 1300–1000 cm^{-1} obserwuje się charakterystyczne pasmo drgań rozciągających grup estrowych $\nu(\text{C}-\text{O})$ z BPA.DA. Na widmach w podczerwieni zarejestrowanych dla wszystkich otrzymanych materiałów hybrydowych obserwowano kilka pasm przy 1287, 1244, 1179, 1103 i 1036 cm^{-1} , które przypisano drganiom rozciągającym ugrupowań $\nu(\text{C}-(\text{C}=\text{O})-\text{C})$ i $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$. Drgania poprzeczne $\gamma(\text{C}_{\text{Ar}}\text{H})$ pierścieni benzenowych występują przy 827 cm^{-1} . Pasma pochodzące od domieszkowanego kompleksu europu(III) są prawie niewidoczne w widmach otrzymanych materiałów ze względu na jego niskie stężenia.



Rysunek 43. Widma ATR-FTIR: matrycy polimerowej BPA.DA-NVP i materiałów hybrydowych BPA.DA-NVP@0,1/0,2/0,5/1/2%Eu₂L₃.

3.3.14. Właściwości termiczne oraz mechanizm rozkładu materiałów hybrydowych BPA.DA-NVP@nEu₂L₃ [A4]

Na podstawie analizy krzywych TG oraz DTG stwierdzono, że rozkład termiczny w atmosferze powietrza wszystkich materiałów hybrydowych oraz matrycy polimerowej przebiegał w trzech głównych etapach (Tabela 10). Ubytek masy w pierwszym etapie następował w zakresie temperatury 90-355°C i był związany z ciągłymi zmianami masy w zakresie 8,7-37,8%. Największy ubytek masy na tym etapie zaobserwowano dla materiału BPA.DA-NVP@2%Eu₂L₃ (37,8%). Kolejny etap rozkładu badanych próbek odnotowano w zakresie temperatury 256-474°C, któremu towarzyszyła znaczna zmiany masy wynosząca 36,3-69,8%. Ostatni etap degradacji termicznej zaobserwowano w zakresie temperatury 445-645°C z ubytkiem masy na poziomie 22,5-29,0%. Z uzyskanych danych termicznych wnioskowano, iż wzrost zawartości kompleksu europu(III) w polimerowej matrycy spowodował bardziej złożone mechanizmy rozkładu badanych materiałów.

Tabela 10. Dane termograwimetryczne rozkładu badanych materiałów w atmosferze powietrza.

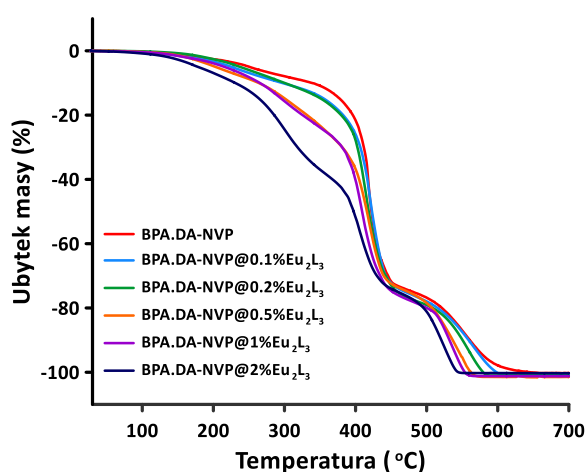
Materiały	Etap I		Etap II		Etap III	
	ΔT (°C)	Δm (%)	ΔT (°C)	Δm (%)	ΔT (°C)	Δm (%)
BPA.DA-NVP	105-323	8,7	323-458	63,9	458-645	26,8
BPA.DA-NVP@0,1%Eu ₂ L ₃	117-321	10,9	321-459	62,2	459-610	27,1
BPA.DA-NVP@0,2%Eu ₂ L ₃	144-262	6,3	262-472	69,8	472-585	24,1
BPA.DA-NVP@0,5%Eu ₂ L ₃	122-256	8,8	256-445	62,2	445-563	29
BPA.DA-NVP@1%Eu ₂ L ₃	115-345	23,2	345-474	54,1	474-553	22,4
BPA.DA-NVP@2%Eu ₂ L ₃	90-355	37,8	355-453	36,2	453-545	25,8
BPA.DA-NVP@1%Eu(NO ₃) ₃	128-334	10,8	334-468	61,9	468-564	27,3
BPA.DA-NVP@1%H ₂ L	115-310	14,9	310-467	61,4	467-627	23,7

Wzrost ilości dodanego kompleksu (0,1; 0,2; 0,5; 1 i 2% Eu₂L₃) spowodował obniżenie stabilności termicznej materiałów hybrydowych (Rysunek 44 a, d). Największe obniżenie temperatury zaobserwowano przy największej ilości dodatku kompleksu metalu (2% wag. Eu₂L₃). W wyższej temperaturze badane materiały zaczęły ulegać rozkładowi. Profile krzywych TG-DTG materiałów: BPA.DA-NVP, BPA.DA-NVP@0,1%Eu₂L₃, BPA.DA-NVP@0,2%Eu₂L₃ i BPA.DA-NVP@1%Eu(NO₃)₃ do temperatury około 450°C są bardzo podobne. Obserwacja ta wskazuje, że dodatek do matrycy polimerowej bardzo małej ilości kompleksu metalu lub soli nieorganicznej nie zmienia drastycznie jej właściwości termicznych. Materiały zawierające 0,5; 1 i 2% wag. kompleksu europu(III) wykazały dodatkowy ubytek masy w zakresie temperatury 200-400°C.

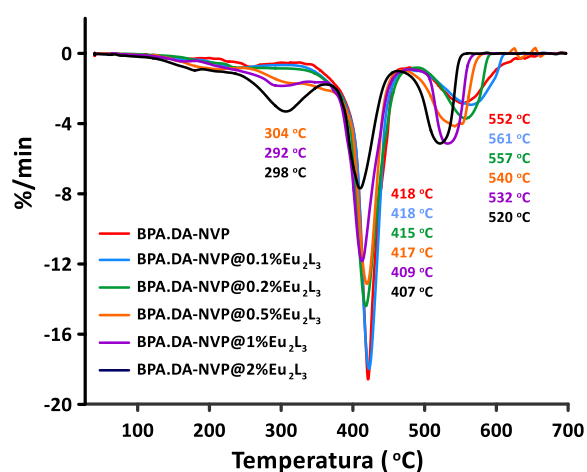
Kształty krzywych DTG (Rysunek 44 b) pozwoliły stwierdzić, że największą szybkość ubytku masy w pierwszym etapie (I) rozkładu badanych materiałów obserwuje się dla materiału domieszkowanego 2% wag. Eu₂L₃. W drugim etapie (II) rozkładu materiałów, największą szybkość i najwyższą temperaturę T_{DTGmax} zaobserwowano dla czystej matrycy polimerowej, BPA.DA-NVP@1%H₂L oraz i BPA.DA-NVP@0,1%Eu₂L₃. Największą szybkość i najniższą temperaturę T_{DTGmax} odnotowano w trzecim etapie rozkładu badanych materiałów dla BPA.DA-NVP@1%Eu₂L₃ i BPA.DA-NVP@2%Eu₂L₃.

Rozkładowi termicznemu materiałów hybrydowych zarejestrowanych do temperatury ok. 450°C towarzyszą trudno rozróżnialne efekty endotermiczne, najprawdopodobniej spowodowane topnieniem matrycy polimerowej i zrywaniem wiązań kowalencyjnych w szkieletach polimerowych oraz zastosowanej domieszce. Ostatniemu etapowi rozkładu badanych materiałów hybrydowych towarzyszył silny efekt egzotermiczny w zakresie temperatury 500-550°C wywołany procesami spalania ugrupowań organicznych obecnych w stałych pozostałościach powstałych we wcześniejszych procesach.

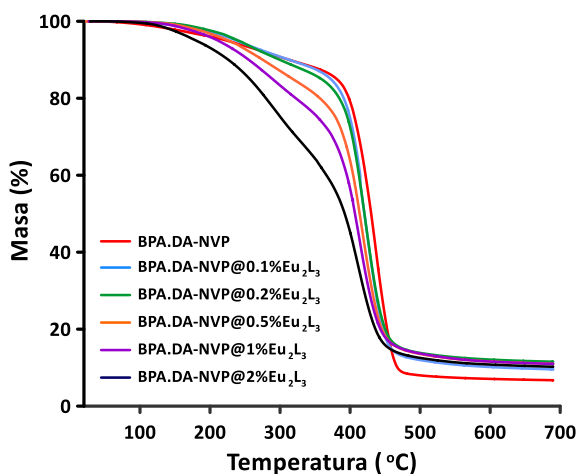
Wpływ większej ilości dodatku na zachowanie termiczne badanych materiałów w atmosferze azotu posiadał podobny charakter jak w przypadku rozkładów w atmosferze powietrza. Z profilów krzywych TG-DTG (Rysunek 44 c i d) wyznaczono, że włączenie większej ilości kompleksu metalu powoduje przesunięcia etapów rozkładów w stronę niższych temperatur.



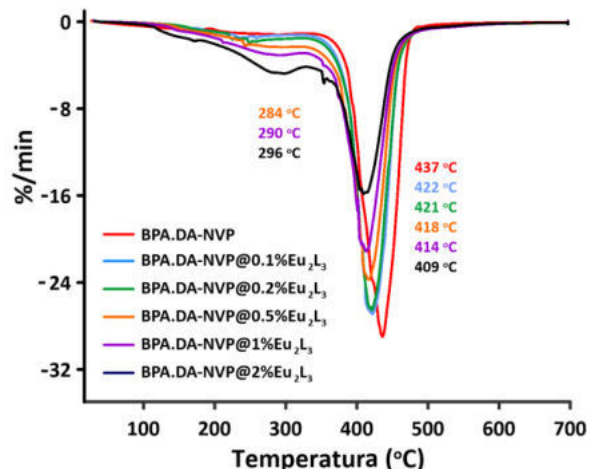
a)



b)



c)

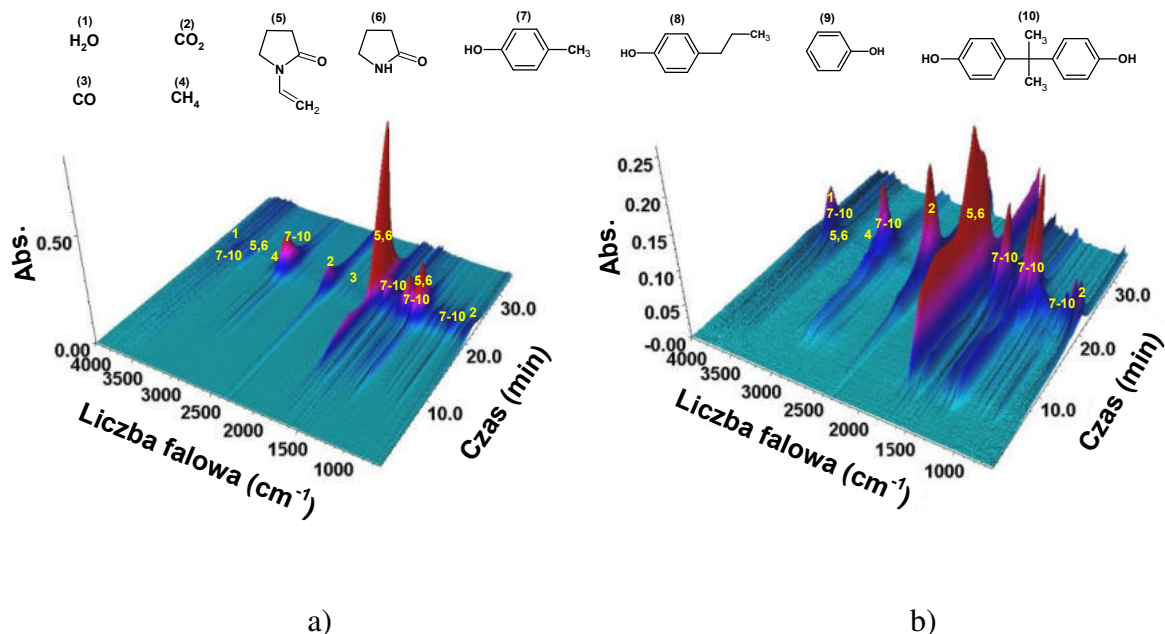


d)

Rysunek 44. Porównanie krzywych TG i DTG badanych próbek w atmosferze powietrza: a) TG i b) DTG matrycy polimerowej BPA.DA-NVP i materiałów hybrydowych (BPA.DA-NVP@0,1/0,2/0,5/1/2% Eu_2L_3) oraz w atmosferze azotu; c) TG i d) DTG matrycy polimerowej BPA.DA-NVP i materiałów hybrydowych (BPA.DA-NVP@0,1/0,2/0,5/1/2% Eu_2L_3).

Analizę TG-FTIR wykonano dla czystej matrycy polimerowej BPA.DA-NVP oraz materiału BPA.DA-NVP@2% Eu_2L_3 w atmosferze azotu. Widma gazowych produktów rozkładu wydzielane w trakcie pirolizy związków wykazywały obecność cząsteczek wody ($\nu(\text{OH})$, 4000-3500 cm^{-1} , $\delta(\text{OH})$, 1800-1300 cm^{-1}), ditlenku węgla ($\nu(\text{CO}_2)$, 2358-2310 cm^{-1} ; $\delta(\text{CO}_2)$, 700-600 cm^{-1}), pochodnych piroolidonu ($\nu(\text{C}=\text{O})$, 1750 cm^{-1} ; $\nu(\text{C}-\text{H})$, 2969, 2884 cm^{-1} ; $\delta(\text{C}-\text{H})$, 1386 cm^{-1} , $\nu(\text{C}-\text{N})$, 1269 cm^{-1}) oraz N-winylopirolidonu ($\nu(\text{C}=\text{C})$, 1635 cm^{-1} ; $\delta(=\text{C}-\text{H})$, 841 cm^{-1}) (Rysunek 45). Wymienione produkty zdominowały pierwszy etap rozkładu materiałów BPA.DA-NVP i BPA.DA-NVP@2% Eu_2L_3 i były wydzielane w trakcie rozkładu odpowiednio do temperatury około 385°C i 215°C.

W kolejnych etapach rozkładu materiałów polimerowych zaobserwowano wydzielanie takich związków jak: 4-metylofenol, 2-metylofenol, bisfenol, fenol, metan i monotlenek węgla (Rysunek 45). Najbardziej intensywne wydzielanie gazów podczas pirolizy badanych materiałów nastąpiło w zakresie temperatury 426-527°C. Powyżej 500°C wydzielaly się jedynie śladowe ilości gazowych produktów degradacji badanych materiałów (głównie tlenki węgla i woda).



Rysunek 45. 3D widma FTIR lotnych produktów rozkładu: a) matrycy polimerowej (BPA.DA-NVP); b) materiału hybrydowego (BPA.DA-NVP@2%Eu₂L₃) w atmosferze azotu. Wydzielone gazy: **1** - H₂O; **2** - CO₂; **3** - CO; **4** - CH₄; **5** - N-winylopirolidon (NVP); **6** - 2-pirolidon; **7-10** - 4-metylofenol, 4-propylofenol, fenol, Bisfenol A.

3.3.15. Właściwości mechaniczne materiałów hybrydowych BPA.DA-NVP@nLn₂L₃ [A4]

Określenie wpływu różnej zawartości wagowej kompleksu europu(III) na właściwości lepkosprężyste przeprowadzono dynamiczną analizą mechaniczną (DMA). Wyniki analizy DMA badanych próbek przedstawiono w Tabeli 11.

Wraz ze wzrostem zawartości kompleksu europu(III) w materiałach hybrydowych, temperatura zeszklenia (T_g) wyznaczona trzema różnymi metodami ulegała obniżeniu.

Tabela 11 Dane z pomiarów dynamicznych badań mechanicznych (DMA) otrzymanych materiałów.

Wzory próbek	E'_{onset} (°C)	E'_{20} (GPa)	E''_{max} (°C)	$\tan \delta_{max}$ (°C)	$\tan \delta_{max}$	FWHM (°C)
BPA.DA-NVP	99,87	3,18	99,79	137,6	0,548	34,28
BPA.DA-NVP@0,1%Eu ₂ L ₃	89,36	3,52	80,55	132,21	0,515	35,28
BPA.DA-NVP@0,2%Eu ₂ L ₃	52,73	3,95	55,92	98,57	0,800	36,84
BPA.DA-NVP@0,5%Eu ₂ L ₃	31,45	3,56	32,73	61,09 ¹ 73,98 ²	0,748 ¹ 0,763 ²	43,68
BPA.DA-NVP@1%Eu ₂ L ₃	28,60	2,96	29,89	50,11 ¹ 70,74 ²	0,705 ¹ 0,648 ²	52,09
BPA.DA-NVP@1%Eu(NO ₃) ₃	85,58	3,94	86,51	134,05	0,492	42,24
BPA.DA-NVP@1%H ₂ L	38,88	3,37	41,46	70,21 ¹ 99,44 ²	0,437 ¹ 0,578 ²	56,30

E'_{onset} – moduł zachowawczy, E'' – moduł stratności, **FWHM** - szerokość w połowie wysokości piku $\tan \delta$, ^{1,2} – dwa maksima $\tan \delta_{max}$.

Na podstawie analizy danych DMA modułu zachowawczego w funkcji temperatury zaobserwowano, że moduł zachowawczy (E') stopniowo maleje powyżej 20°C dla otrzymanych materiałów. Najszybszą zmianę szybkości zaniku E' obserwuje się dla materiałów z największym dodatkiem kompleksu europu(III) (BPA.DA-NVP@0,5%Eu₂L₃, BPA.DA-NVP@1%Eu₂L₃). Zmiany te odzwierciedlają także najniższe temperatury zeszklenia (odpowiednio 31,45°C oraz 28,6°C) w porównaniu z matrycą polimerową (BPA.DA-NVP), gdzie T_g wynosi 99,87°C. Z kształtów modułu zachowawczego oraz krzywych DSC wyznaczono także obszar odpowiedzialny za częściowe usieciowanie otrzymanych materiałów. Na krzywych DSC obszar ten obserwuje się dla zakresu temperatury 190-200°C. Drastyczne zmniejszenie modułu zachowawczego (E') obserwuje się w obszarze związanym z temperaturą zeszklenia (T_g) badanych materiałów. W tym obszarze segmenty łańcucha, w przeciwieństwie do zakresu energii sprężystej, podlegają zwiększonym ruchom przemieszczeniowym lub obrotowym co wywołuje zmiękczenie polimeru.

Wyznaczanie temperatury zeszklenia jako maksimum wartości piku $\tan \delta_{\max}$ ($^{\circ}\text{C}$), wykazało podobną tendencję do obniżania wartości temperatury zeszklenia wraz ze wzrostem dodatku kompleksu europu(III) w porównaniu z matrycą polimerową (BPA.DA-NVP). Na podstawie analizy wartości FWHM określono homogeniczność otrzymanych materiałów. Najwyższą homogeniczność wykazała czysta matryca polimerowa BPA.DA-NVP, natomiast ze wzrostem zawartości dodatku rośnie heterogeniczność materiału. Potwierdzeniem zwiększonej niejednorodności materiału jest także obecność dwóch maksimów $\tan \delta$ na krzywych obserwowanych dla materiałów BPA.DA-NVP@0,5%Eu₂L₃, BPA.DA-NVP@1%Eu₂L₃, co może wynikać ze słabszych oddziaływań międzyfazowych (wiązania wodorowe i siły van der Waalsa) pomiędzy matrycą polimerową a powstałym kompleksem europu(III).

Próby zginania matrycy polimerowej oraz materiałów hybrydowych wykazały nieznaczny wpływ dodatku kompleksu europu(III) w przypadku zawartości 0,1% i 0,2% wag., w których nie zaobserwowano znaczących zmian w naprężeniach i ugięciu przy zginaniu próbek. Następnie ze wzrostem zawartości kompleksu europu(III) w materiałach, moduł Younga maleje i rośnie stopień ugięcia wraz z elastycznością próbek. Materiały BPA.DA-NVP@1%Eu₂L₃ i BPA.DA-NVP@2%Eu₂L₃ charakteryzują się największą elastycznością (stopień ugięcia >7%). Zaobserwowane zmiany związane z osłabieniem oddziaływań pomiędzy łańcuchami polimeru a wprowadzonym kompleksem europu(III) oraz wzrostu niejednorodności materiału przy większej zawartości dodatku, co zostało wcześniej potwierdzone analizą DMA serii próbek.

Twardość otrzymanych materiałów przed i po analizie DMA mieściła się w przedziale 83-19 ShD (Tabela 12). Twardość analizowanych próbek po analizie DMA wzrosła nieznacznie o 2% w porównaniu do próbek przed analizą DMA, co jest związane z sieciowaniem matrycy polimerowej w wyższych temperaturach. Największą twardość zaobserwowano dla próbki (BPA.DA-NVP) bez dodatku funkcjonalnego, natomiast najniższą wartość uzyskała próbka zawierająca 2% wag. kompleksu Eu₂L₃. Wraz ze wzrostem % wag. zawartości kompleksu w materiale hybrydowym jego twardość spada następująco: 0,1% wag. => **0,85%**; 0,2% wag. => **1,2%**; 0,5% wag. => **27%**; 1% wag. => **48,5%**; 2% wag. => **75%**.

Tabela 12. Wyniki badania twardości zsyntetyzowanych próbek.

Próbki	Twardość (°Sh) (D Skala)	
	Wartości przed DMA	Wartości po DMA
BPA.DA-NVP	81,7±1,1	83,0±1,1
BPA.DA-NVP@0,1%Eu ₂ L ₃	81,0±0,4	83,2±1,5
BPA.DA-NVP@0,2%Eu ₂ L ₃	80,7±1,3	80,7±1,0
BPA.DA-NVP@0,5%Eu ₂ L ₃	59,5±1,5	59,2±1,5
BPA.DA-NVP@1%Eu ₂ L ₃	42,0±1,5	44,2±0,8
BPA.DA-NVP@2%Eu ₂ L ₃	19,8±1,9	-*
BPA.DA-NVP@1%Eu(NO ₃) ₃	81,0±0,3	84,2±1,5
BPA.DA-NVP@1%H ₂ L	77,8±0,7	76,0±1,5

*- nie wykonano pomiaru ze względu na nieodpowiedni kształt próbki.

4. Podsumowanie

W ramach rozprawy doktorskiej przedstawiono syntezę i charakterystykę polimerów koordynacyjnych kwasów: 1H-pirazolo-3,5-dikarboksylowego i chinolino-2,4-dikarboksylowego z jonami lantanowców(III) (Nd(III), Eu(III), Tb(III) i Er(III)) oraz dwóch serii materiałów hybrydowych: (BPA.DA-MMA@nEu/Tb₂(Hpdca)₃ i BPA.DA-NVP@nEu₂(Qdca)₃ opierających się na polimerowych matrycach BPA.DA-MMA oraz BPA.DA-NVP i powyższych związkach kompleksowych jako funkcjonalnych dodatkach luminescencyjnych. Przedstawione wyniki badań uzyskane w trakcie realizacji pracy doktorskiej mają duży potencjał aplikacyjny, ze względu na otrzymanie materiałów hybrydowych, łatwo przetwarzalnych, charakteryzujących się odpowiedzią na promieniowanie UV.

1. Zastosowanie różnych metod syntezy (hydrotermalna, mechanochemiczna i wytrąceniowa) do otrzymania polimerów koordynacyjnych Ln₂(Hpdca)₃·nH₂O (Ln=Nd(III), Eu(III), Tb(III) i Er(III); Hpdca= C₅H₂N₂O₄²⁻ oraz n=6 lub 7) na bazie kwasu 1H-pirazolo-3,5-dikarboksylowego, pozwoliło określić zalety oraz wady każdej z tych metod:

- Hydrotermalna – zalety: wysoka wydajność, wysoka jakość otrzymanych związków (wysokokrystaliczne kompleksy), wyższa stabilność termiczna kompleksów; wady: czasochłonna (czas syntezy ok. 72h), zużycie dużej ilości energii.
- Mechanochemiczna – zalety: stosunkowo szybki czas reakcji (ok. 1h), bezrozpuszczalnikowa, niskie zużycie energii; wady: najniższa jakość produktów końcowych (niski stopień krystaliczności kompleksów), niska wydajność, niska stabilność termiczna kompleksów, konieczność usuwania produktów ubocznych.
- Wytrąceniowa – zalety: szybki czas wytrącania osadów (kilka minut), niskie zużycie energii, stosunkowo dobra jakość produktów (średni stopień krystaliczności kompleksów), wysoka wydajność; wady: niska stabilność termiczna kompleksów, polikrystaliczna postać produktów.

2. Wszystkie zsyntezowane polimery koordynacyjne $\text{Ln}_2(\text{Hpdca})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ są krystaliczne i zawierają w swoich strukturach cząsteczki wody. Różne metody syntezy pozwoliły uzyskać te same produkty końcowe. Kompleksy Eu(III), Tb(III) i Er(III) są izomorficzne, natomiast kompleksy Nd(III) wykazują odmienną strukturę krystaliczną. W warunkach hydrotermalnych otrzymano monokryształy kompleksu Eu(III), które zostały poddane pomiarowi dyfrakcyjnemu na podstawie którego wyznaczono strukturę krystaliczną tego kompleksu a tym samym związków izomorficznych. Warunki hydrotermalne prowadzą do powstania kompleksów o najwyższej stabilności termicznej (z wyjątkiem kompleksu neodymowego) i najsilniejszym wiązaniu cząsteczek wody.
3. Określono mechanizm rozkładu kompleksów $\text{Ln}_2(\text{Hpdca})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ w atmosferze powietrza oraz azotu. Kompleksy jonów Ln(III) wykazały tendencję wyższej stabilności termicznej w atmosferze azotu w porównaniu do atmosfery powietrza. Zidentyfikowano gazowe produkty degradacji kompleksów w azocie którymi są: cząsteczki wody, ditlenek/monotlenek węgla, cząsteczki pirazolu i izocyjaniiny alifatyczne (w przypadku rozkładu kompleksu neodymu). Końcowymi produktami rozkładu termicznego kompleksów są tlenki lantanowców: Nd_2O_3 , Eu_2O_3 , Tb_4O_7 oraz Er_2O_3 .
4. Zastosowanie różnej temperatury (100°C , 120°C i 150°C) w syntezie hydrotermalnej pozwoliło otrzymać szereg $([\text{Ln}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_x] \cdot y\text{H}_2\text{O})$, gdzie (Ln(III) = Nd, Eu, Tb i Er; $\text{Qdca}^{2-} = \text{C}_{11}\text{H}_5\text{NO}_4^{2-}$; $x = 3$ lub 4 i $y = 0-4$) nowych trójwymiarowych polimerów koordynacyjnych jonów Nd(III), Eu(III), Tb(III) i Er(III) z ligandem chinolino-2,4-dikarboksylianowym jako produktem całkowitej deprotonacji kwasu H_2Qdca . Otrzymano 14 faz krystalicznych, z których wyodrębniono 4 grupy polimerów koordynacyjnych ze względu na podobieństwo strukturalne. Wyznaczono 5 nowych struktur krystalicznych, a ich pełne dane krystalograficzne zostały zdeponowane w bazie danych krystalograficznych Cambridge Structural Database pod następującymi numerami:

Grupa I - $[\text{Nd}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_3] - 2281669$;

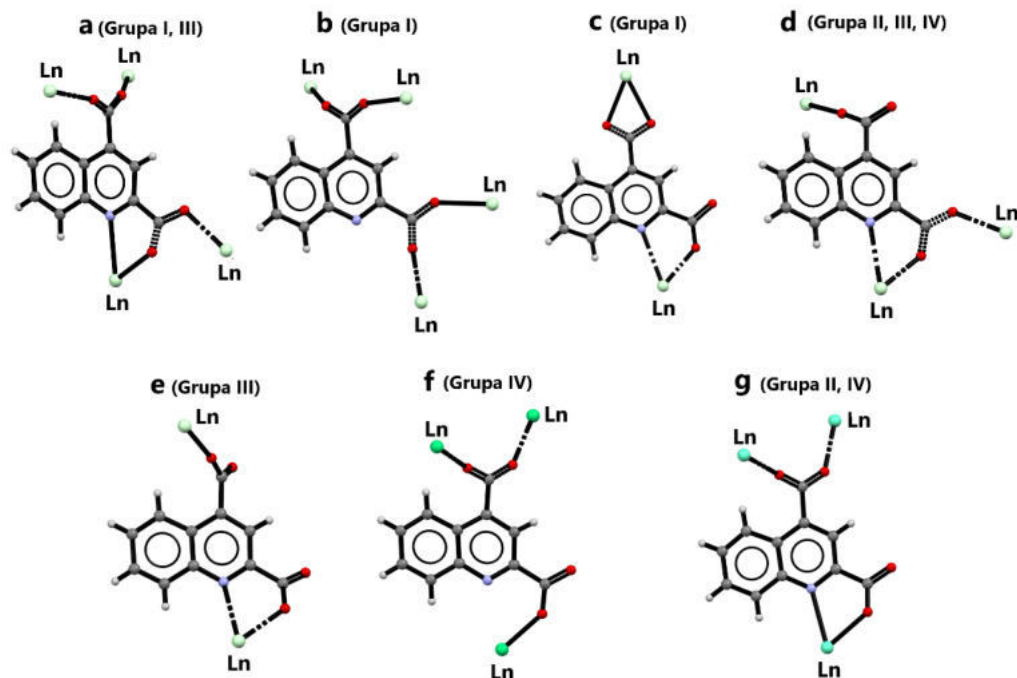
Grupa II - $[\text{Eu}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ – **2281671**; $[\text{Tb}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ – **2281672**;

Grupa III - $[\text{Nd}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – **2281670**;

Grupa IV - $[\text{Er}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - **2281673**

5. Analiza strukturalna otrzymanych kompleksów wykazała szerokie możliwości koordynacyjne liganda chinolino-2,4-dikarboksylianowego, którego połączenia koordynacyjne z jonami lantanowców(III) nie były wcześniej raportowane w literaturze naukowej. W każdej opisanej strukturze związku kompleksowego, ligand wykazywał jednocześnie trzy rodzaje koordynacji począwszy od monodentnego do pentadentnego. Dodatkowo, w procesie koordynacji jonów Ln(III) uczestniczył zazwyczaj atom azotu z pierścienia chinolinowego, który wraz z sąsiadującym atomem tlenu z grupy karboksylanowej wiązał ten sam jon Ln(III) tworząc połączenie chelatowe. Grupy karboksylanowe liganda wykazywały różne sposoby koordynacji, takie jak: monodentny, bidentno-mostkujący oraz bidentno-chelatujący. Ogólnie ligand Qdca^{2-} wykazywał w badanych związkach charakter: mostkujący oraz mostkująco-chelatujący i okazał się doskonałym blokiem budulcowym w konstrukcji założonych polimerów koordynacyjnych.

Określono 7 sposobów koordynacji liganda Qdca^{2-} w zsyntezowanych i opisanych związkach kompleksowych lantanowców(III), które przedstawione na Rysunku 46.



Rysunek 46. Sposoby koordynacji (a – g) liganda chinolino-2,4-dikarboksylanowego, obserwowane w grupach I – IV struktur krystalicznych.

6. Temperatura syntezy hydrotermalnej chinolino-2,4-dikarboksylanów lantanowców(III) była kluczowa w syntezie kompleksów metali zawierających większą liczbę cząsteczek wody, co było efektem formowania się jednowymiarowych kanałów wypełnionych cząsteczkami wody wewnątrz trójwymiarowych struktur polimerów koordynacyjnych.
7. Analiza termiczna wykazała stabilność kompleksów w temperaturze pokojowej oraz kilku etapowy rozkład termiczny zapoczątkowany procesem dehydratacji, któremu towarzyszyły efekty endotermiczne. Produktami końcowymi kontrolowanego ogrzewania kompleksów w atmosferze powietrza są tlenki odpowiednich metali (Nd_2O_3 , Eu_2O_3 , Tb_4O_7 oraz Er_2O_3).
8. Badania fotofizyczne otrzymanych polimerów koordynacyjnych pozwoliły określić ich właściwości luminescencyjne. Kompleksy jonów Eu(III) oraz Tb(III) bazujące na ligandzie Hpdca^{2-} wykazują charakterystyczną emisję promieniowania czerwonego (Eu(III)) oraz zielonego (Tb(III)) w zakresie UV-VIS. Kompleksy europu(III) na bazie liganda Qdca^{2-} wykazywały intensywną luminescencję w

zakresie widma czerwonego, natomiast kompleksy erbu(III) i neodymu(III) wykazywały słabą emisję w obszarze NIR. Badania luminescencyjne potwierdziły występowanie efektów antenowych w kompleksach z obydwoma ligandami, przy czym ligand Qdca²⁻ okazał się efektywniejszym sensybilizatorem jonów Eu(III). Określono również czasy zaniku oraz wydajności kwantowe procesu luminescencji w badanych związkach. Liczba cząsteczek wody w strukturze kompleksów miała kluczowe znaczenie dla intensywności luminescencji.

9. Otrzymano i scharakteryzowano dwa szeregi nowatorskich luminescencyjnych materiałów hybrydowych, zaprojektowanych w oparciu o strategię *ex situ* (*top-down*) oraz *in situ*.

- Polimery koordynacyjne jonów Eu(III) i Tb(III) z ligandem 1H-pirazolo-3,5-dikarboksyłanowym wprowadzono w postaci rozproszonych ciał stałych do polimerycznej matrycy BPA.DA-MMA w różnych stężeniach wagowych – strategią *ex situ* (*top-down*). Powstała seria materiałów hybrydowych charakteryzująca się stosunkowo dobrą stabilnością termiczną w atmosferze powietrza. Materiały z dodatkiem kompleksu europu(III) wykazały większą stabilność od materiałów z kompleksem terbu(III).
- Piroliza materiałów BPA.DA-MMA@nEu/Tb₂(Hpdca)₃ w azocie doprowadziła do powstania produktów gazowych takich jak: woda, tlenki węgla, kwas metakrylowy i jego pochodne, a także bisfenol A i związków jego rozkładu.
- Wszystkie serie materiałów hybrydowych (BPA.DA-MMA@nEu/Tb₂(Hpdca)₃) domieszkowanych różnymi stężeniami europu(III) wykazywały charakterystyczną pomarańczowo-czerwoną luminescencję, natomiast materiały domieszkowane terbem(III) emitowały światło zielone. Intensywność emisji i profile zaniku fluorescencji były niezależne od postaci badanych materiałów (bloki lub proszki). Po poprawie właściwości optycznych, otrzymane materiały mogą nadawać się do utwardzania cienkimi warstwami i mogą być stosowane jako specjalne powłoki ochronne na różnych materiałach.

- W dwuetapowym procesie *in situ* zsyntezowano serię nowatorskich materiałów hybrydowych (BPA.DA-NVP@nEu₂(Qdca)₃) opartych na matrycy polimerowej BPA.DA-NVP oraz kompleksie europu(III) z kwasem chinolino-2,4-dikarboskylowym, kowalencyjnie związanym z matrycą polimerową na poziomie molekularnym. Zastosowano różne stężenia związku kompleksowego europu(III), który pełnił funkcję dodatku luminescencyjnego w wyniku czego otrzymano szereg wysoce homogenicznych i transparentnych materiałów hybrydowych.
- Zachowanie termiczne badanych materiałów hybrydowych silnie zależy od zawartości i charakteru użytej domieszki.
- Piroliza materiałów BPA.DA-NVP@nEu₂(Qdca)₃ w atmosferze azotu doprowadziła do powstania produktów gazowych takich jak: woda, tlenki węgla, N-winylopirolidon i jego pochodne, a także bisfenol A i związków jego rozkładu (4-metylofenol, 4-propylofenol, fenol)
- Wykazano, że nawet niewielka ilość wprowadzonego kompleksu Eu₂Qdca₃ (0,1% wag.) do materiału polimerowego nadaje mu właściwości luminescencyjne. Najbardziej intensywną czerwoną luminescencję zaobserwowano dla materiału hybrydowego z 1% wag. kompleksu Eu(III).
- Wykazano, że zastosowany dodatek kompleksu europu(III) nie tylko wpływa na właściwości luminescencyjne materiałów, ale także zmienia właściwości mechaniczne. Większa zawartość domieszek w materiałach hybrydowych powoduje zwiększoną elastyczność przy jednoczesnym zmniejszeniu ich twardości. Ponadto temperatura zeszklenia maleje wraz ze wzrostem zawartości domieszki oraz rośnie heterogeniczność materiału.

5. Bibliografia

[1] *Hybrid Materials: Synthesis, Characterization, and Applications*, 1st ed.; Kickelbick, G., Ed.; Wiley, **2006**. <https://doi.org/10.1002/9783527610495>.

[2] Ashby, M. F.; Bréchet, Y. J. M. Designing Hybrid Materials. *Acta Materialia* **2003**, *51* (19), 5801–5821. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(03\)00441-5](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(03)00441-5).

[3] Sanchez, C.; Shea, K. J.; Kitagawa, S. Recent Progress in Hybrid Materials Science. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (2), 471. <https://doi.org/10.1039/c1cs90001c>.

[4] Feng, J.; Zhang, H. Hybrid Materials Based on Lanthanide Organic Complexes: A Review. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (1), 387–410. <https://doi.org/10.1039/C2CS35069F>.

[5] Francisco, L. H. C.; Felinto, M. C. F. C.; Brito, H. F.; Teotonio, E. E. S.; Malta, O. L. Development of Highly Luminescent PMMA Films Doped with Eu³⁺ β -Diketonate Coordinated on Ancillary Ligand. *J Mater Sci: Mater Electron* **2019**, *30* (18), 16922–16931. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01639-9>.

[6] Ruiz-Hitzky, E.; Aranda, P.; Darder, M.; Rytwo, G. Hybrid Materials Based on Clays for Environmental and Biomedical Applications. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20* (42), 9306. <https://doi.org/10.1039/c0jm00432d>.

[7] Zhu, Y.-P.; Yuan, Z.-Y. History and Classification of Non-Siliceous Hybrid Materials. In *Mesoporous Organic-Inorganic Non-Siliceous Hybrid Materials*; SpringerBriefs in Molecular Science; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **2015**; pp 7–23. https://doi.org/10.1007/978-3-662-45634-7_2.

[8] *Handbook of Clay Science*; Bergaya, F., Theng, B. K. G., Lagaly, G., Eds.; Elsevier Science, **2011**.

[9] Weiss, A. A Secret of Chinese Porcelain Manufacture. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, *2* (12), 697–703. <https://doi.org/10.1002/anie.196306971>.

[10] Sánchez Del Río, M.; Martinetto, P.; Reyes-Valerio, C.; Dooryhée, E.; Suárez, M. Synthesis and Acid Resistance of Maya Blue Pigment*: *Synthesis and Acid Resistance of Maya Blue Pigment. Archaeometry* **2006**, *48* (1), 115–130. <https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.2006.00246.x>.

- [11] Berke, H. The Invention of Blue and Purple Pigments in Ancient Times. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36* (1), 15–30. <https://doi.org/10.1039/B606268G>.
- [12] Rejab, M. R. B. M.; Hamdan, M. H. B. M.; Quanjin, M.; Siregar, J. P.; Bachtiar, D.; Muchlis, Y. Historical Development of Hybrid Materials. In *Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials*; Elsevier, **2020**; pp 445–455. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.10546-6>.
- [13] Avnir, D.; Levy, D.; Reisfeld, R. The Nature of the Silica Cage as Reflected by Spectral Changes and Enhanced Photostability of Trapped Rhodamine 6G. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88* (24), 5956–5959. <https://doi.org/10.1021/j150668a042>.
- [14] Sanchez, C.; Julián, B.; Belleville, P.; Popall, M. Applications of Hybrid Organic–Inorganic Nanocomposites. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15* (35–36), 3559. <https://doi.org/10.1039/b509097k>.
- [15] Sanchez, C.; Belleville, P.; Popall, M.; Nicole, L. Applications of Advanced Hybrid Organic–Inorganic Nanomaterials: From Laboratory to Market. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (2), 696. <https://doi.org/10.1039/c0cs00136h>.
- [16] *Sol Gel Technologies for Glass Producers and Users*, Softcover repr. of hardcover 1. ed. 2004.; Springer Science + Business Media: New York, NY, **2011**.
- [17] Faustini, M.; Boissière, C.; Nicole, L.; Grosso, D. From *Chemical Solutions to Inorganic Nanostructured Materials: A Journey into Evaporation-Driven Processes*. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (1), 709–723. <https://doi.org/10.1021/cm402132y>.
- [18] Mammeri, F.; Bourhis, E. L.; Rozes, L.; Sanchez, C. Mechanical Properties of Hybrid Organic–Inorganic Materials. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15* (35–36), 3787. <https://doi.org/10.1039/b507309j>.
- [19] Alemán, J. V.; Chadwick, A. V.; He, J.; Hess, M.; Horie, K.; Jones, R. G.; Kratochvíl, P.; Meisel, I.; Mita, I.; Moad, G.; Penczek, S.; Stepto, R. F. T. Definitions of Terms Relating to the Structure and Processing of Sols, Gels, Networks, and Inorganic–Organic Hybrid Materials (IUPAC Recommendations 2007). *Pure and Applied Chemistry* **2007**, *79* (10), 1801–1829. <https://doi.org/10.1351/pac200779101801>.

[20] Haddad, T. S.; Choe, E.; Lichtenhan, J. D. Hybrid Styryl-Based Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (Poss) Polymers. *MRS Proc.* **1996**, *435*, 25. <https://doi.org/10.1557/PROC-435-25>.

[21] Jeon, N. J.; Lee, J.; Noh, J. H.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M.; Seok, S. I. Efficient Inorganic–Organic Hybrid Perovskite Solar Cells Based on Pyrene Arylamine Derivatives as Hole-Transporting Materials. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (51), 19087–19090. <https://doi.org/10.1021/ja410659k>.

[22] *Organic-inorganic hybrids: a route towards soluble magnetic electronics.* Arkenbout, A. H. Groningen: s.n., **2010**. 158 p.

[23] Polyakov, A. O.; Arkenbout, A. H.; Baas, J.; Blake, G. R.; Meetsma, A.; Caretta, A.; Van Loosdrecht, P. H. M.; Palstra, T. T. M. Coexisting Ferromagnetic and Ferroelectric Order in a CuCl₄-Based Organic–Inorganic Hybrid. *Chem. Mater.* **2012**, *24* (1), 133–139. <https://doi.org/10.1021/cm2023696>.

[24] Gu, G. X.; Libonati, F.; Wettermark, S. D.; Buehler, M. J. Printing Nature: Unraveling the Role of Nacre’s Mineral Bridges. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* **2017**, *76*, 135–144. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2017.05.007>.

[25] Ashby, M. F. Hybrids to Fill Holes in Material Property Space. *Philosophical Magazine* **2005**, *85* (26–27), 3235–3257. <https://doi.org/10.1080/14786430500079892>.

[26] Rigoletto, M.; Calza, P.; Gaggero, E.; Laurenti, E. Hybrid Materials for the Removal of Emerging Pollutants in Water: Classification, Synthesis, and Properties. *Chemical Engineering Journal Advances* **2022**, *10*, 100252. <https://doi.org/10.1016/j.ceja.2022.100252>.

[27] Saveleva, M. S.; Eftekhari, K.; Abalymov, A.; Douglas, T. E. L.; Volodkin, D.; Parakhonskiy, B. V.; Skirtach, A. G. Hierarchy of Hybrid Materials—The Place of Inorganics-in-Organics in It, Their Composition and Applications. *Front. Chem.* **2019**, *7*, 179. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00179>.

- [28] Judeinstein, P.; Sanchez, C. Hybrid Organic–Inorganic Materials: A Land of Multidisciplinarity. *J. Mater. Chem.* **1996**, *6* (4), 511–525. <https://doi.org/10.1039/JM9960600511>.
- [29] Everett, D. H. Basic Principles of Colloid Science. In *Basic Principles of Colloid Science*; Royal Society of Chemistry: Cambridge, **1988**; pp 26–260. <https://doi.org/10.1039/9781847550200-00026>.
- [30] Unterlass, M. M. Green Synthesis of Inorganic–Organic Hybrid Materials: State of the Art and Future Perspectives. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016* (8), 1135–1156. <https://doi.org/10.1002/ejic.201501130>.
- [31] Santoyo-Gonzalez, F.; Hernandez-Mateo, F. Silica-Based Clicked Hybrid Glyco Materials. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (12), 3449. <https://doi.org/10.1039/b909363j>.
- [32] Kickelbick, G. Concepts for the Incorporation of Inorganic Building Blocks into Organic Polymers on a Nanoscale. *Progress in Polymer Science* **2003**, *28* (1), 83–114. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(02\)00019-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(02)00019-9).
- [33] Nunes, S. Inorganic Modification of Proton Conductive Polymer Membranes for Direct Methanol Fuel Cells. *Journal of Membrane Science* **2002**, *203* (1–2), 215–225. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(02\)00009-1](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(02)00009-1).
- [34] Ogoshi, T.; Chujo, Y. Organic–Inorganic Polymer Hybrids Prepared by the Sol-Gel Method. *Composite Interfaces* **2005**, *11* (8–9), 539–566. <https://doi.org/10.1163/1568554053148735>.
- [35] Okada, A.; Usuki, A. The Chemistry of Polymer-Clay Hybrids. *Materials Science and Engineering: C* **1995**, *3* (2), 109–115. [https://doi.org/10.1016/0928-4931\(95\)00110-7](https://doi.org/10.1016/0928-4931(95)00110-7).
- [36] Gilman, J. Flammability and Thermal Stability Studies of Polymer Layered-Silicate (Clay) Nanocomposites. *Applied Clay Science* **1999**, *15* (1–2), 31–49. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(99\)00019-8](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(99)00019-8).
- [37] Porter, D.; Metcalfe, E.; Thomas, M. J. K. Nanocomposite Fire Retardants? A Review. *Fire Mater.* **2000**, *24* (1), 45–52. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1018\(200001/02\)24:1<45::AID-FAM719>3.0.CO;2-S](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1018(200001/02)24:1<45::AID-FAM719>3.0.CO;2-S).

[38] Pecher, J.; Mecking, S. Nanoparticles of Conjugated Polymers. *Chem. Rev.* **2010**, *110* (10), 6260–6279. <https://doi.org/10.1021/cr100132y>.

[39] Nouh, S. A.; Barakat, M. Me.; Benthami, K.; Samy, R. M.; Elhalawany, N. Synthesis and Characterization of PANI-Co/PC Nanocomposite: Gamma Induced Changes in the Structure and Thermal Properties. *Chem. Pap.* **2021**, *75* (5), 2197–2205. <https://doi.org/10.1007/s11696-020-01459-w>.

[40] Kickelbick, G. Concepts for the Incorporation of Inorganic Building Blocks into Organic Polymers on a Nanoscale. *Progress in Polymer Science* **2003**, *28* (1), 83–114. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(02\)00019-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(02)00019-9).

[41] Blachowicz, T.; Ehrmann, A. Conductive Electrospun Nanofiber Mats. *Materials* **2019**, *13* (1), 152. <https://doi.org/10.3390/ma13010152>.

[42] Fakhrullin, R. F.; Lvov, Y. M. Halloysite Clay Nanotubes for Tissue Engineering. *Nanomedicine* **2016**, *11* (17), 2243–2246. <https://doi.org/10.2217/nnm-2016-0250>.

[43] Feng, J.; Wang, L.; Chen, Y.; Wang, P.; Zhang, H.; He, X. PEO Based Polymer-Ceramic Hybrid Solid Electrolytes: A Review. *Nano Convergence* **2021**, *8* (1), 2. <https://doi.org/10.1186/s40580-020-00252-5>.

[44] Rosli, N. A. H.; Loh, K. S.; Wong, W. Y.; Yunus, R. M.; Lee, T. K.; Ahmad, A.; Chong, S. T. Review of Chitosan-Based Polymers as Proton Exchange Membranes and Roles of Chitosan-Supported Ionic Liquids. *IJMS* **2020**, *21* (2), 632. <https://doi.org/10.3390/ijms21020632>.

[45] Qu, E.; Cheng, G.; Xiao, M.; Han, D.; Huang, S.; Huang, Z.; Liu, W.; Wang, S.; Meng, Y. Composite Membranes Consisting of Acidic Carboxyl-Containing Polyimide and Basic Polybenzimidazole for High-Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *J. Mater. Chem. A* **2023**, *11* (24), 12885–12895. <https://doi.org/10.1039/D2TA08904A>.

[46] Chandra Kishore, S.; Perumal, S.; Atchudan, R.; Alagan, M.; Wadaan, M. A.; Baabab, A.; Manoj, D. Recent Advanced Synthesis Strategies for the Nanomaterial-Modified Proton Exchange Membrane in Fuel Cells. *Membranes* **2023**, *13* (6), 590. <https://doi.org/10.3390/membranes13060590>.

[47] Sun, X.; Simonsen, S.; Norby, T.; Chatzitakis, A. Composite Membranes for High Temperature PEM Fuel Cells and Electrolysers: A Critical Review. *Membranes* **2019**, *9* (7), 83. <https://doi.org/10.3390/membranes9070083>.

[48] Zhang, J.; Wen, B.; Wang, F.; Ding, Y.; Zhang, S.; Yang, M. *In Situ* Synthesis of ZnO Nanocrystal/PET Hybrid Nanofibers via Electrospinning. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **2011**, *49* (19), 1360–1368. <https://doi.org/10.1002/polb.22306>.

[49] Bondioli, F.; Darcchio, M. E.; Luyt, A. S.; Messori, M. Epoxy Resin Modified with *In Situ* Generated Metal Oxides by Means of Sol-Gel Process. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *122* (3), 1792–1799. <https://doi.org/10.1002/app.34264>.

[50] Adnan, M.; Dalod, A.; Balci, M.; Glaum, J.; Einarsrud, M.-A. *In Situ* Synthesis of Hybrid Inorganic–Polymer Nanocomposites. *Polymers* **2018**, *10* (10), 1129. <https://doi.org/10.3390/polym10101129>.

[51] Rosales, A.; Esquivel, K. SiO₂@TiO₂ Composite Synthesis and Its Hydrophobic Applications: A Review. *Catalysts* **2020**, *10* (2), 171. <https://doi.org/10.3390/catal10020171>.

[52] Yang, T.; Sang, S.; Zhao, X.; Zhang, Z.; Rao, H. Surface Modification of TiO₂ Nanoparticles and Preparation of TiO₂/PDMS Hybrid Membrane Materials. *Polym. Compos.* **2017**, *38* (8), 1541–1548. <https://doi.org/10.1002/pc.23721>.

[53] Zaghoul, M. M. Y.; Zaghoul, M. M. Y.; Fuseini, M. Recent Progress in Epoxy Nanocomposites: Corrosion, Structural, Flame Retardancy and Applications — A Comprehensive Review. *Polymers for Advanced Techs* **2023**, pat.6144. <https://doi.org/10.1002/pat.6144>.

[54] Alvarado-Beltrán, C. G.; Almaral-Sánchez, J. L.; Ramírez-Bon, R. Synthesis and Properties of PMMA-ZrO₂ Organic-Inorganic Hybrid Films. *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132* (44), n/a-n/a. <https://doi.org/10.1002/app.42738>.

[55] Alvarado-Beltrán, C. G.; Almaral-Sánchez, J. L.; Mejia, I.; Quevedo-López, M. A.; Ramírez-Bon, R. Sol–Gel PMMA–ZrO₂ Hybrid Layers as Gate Dielectric for Low-Temperature ZnO-Based Thin-Film Transistors. *ACS Omega* **2017**, *2* (10), 6968–6974. <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b00552>.

- [56] Biradha, K.; Ramanan, A.; Vittal, J. J. Coordination Polymers Versus Metal–Organic Frameworks. *Crystal Growth & Design* **2009**, *9* (7), 2969–2970. <https://doi.org/10.1021/cg801381p>.
- [57] Almeida Paz, F. A.; Klinowski, J.; Vilela, S. M. F.; Tomé, J. P. C.; Cavaleiro, J. A. S.; Rocha, J. Ligand Design for Functional Metal–Organic Frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (3), 1088–1110. <https://doi.org/10.1039/C1CS15055C>.
- [58] Zhang, W.-X.; Liao, P.-Q.; Lin, R.-B.; Wei, Y.-S.; Zeng, M.-H.; Chen, X.-M. Metal Cluster-Based Functional Porous Coordination Polymers. *Coordination Chemistry Reviews* **2015**, *293–294*, 263–278. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.12.009>.
- [59] Schoedel, A.; Rajeh, S. Why Design Matters: From Decorated Metal Oxide Clusters to Functional Metal–Organic Frameworks. *Top Curr Chem (Z)* **2020**, *378* (1), 19. <https://doi.org/10.1007/s41061-020-0281-0>.
- [60] Griffin, S. L.; Champness, N. R. A Periodic Table of Metal-Organic Frameworks. *Coordination Chemistry Reviews* **2020**, *414*, 213295. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213295>.
- [61] Ali Akbar Razavi, S.; Morsali, A. Linker Functionalized Metal-Organic Frameworks. *Coordination Chemistry Reviews* **2019**, *399*, 213023. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213023>.
- [62] Pettinari, C.; Marchetti, F.; Mosca, N.; Tosi, G.; Drozdov, A. Application of Metal – Organic Frameworks: Application of Metal – Organic Frameworks. *Polym. Int* **2017**, *66* (6), 731–744. <https://doi.org/10.1002/pi.5315>.
- [63] Zhao, S.-N.; Li, L.-J.; Song, X.-Z.; Zhu, M.; Hao, Z.-M.; Meng, X.; Wu, L.-L.; Feng, J.; Song, S.-Y.; Wang, C.; Zhang, H.-J. Lanthanide Ion Codoped Emitters for Tailoring Emission Trajectory and Temperature Sensing. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25* (9), 1463–1469. <https://doi.org/10.1002/adfm.201402061>.
- [64] Zhou, J.-M.; Shi, W.; Xu, N.; Cheng, P. Highly Selective Luminescent Sensing of Fluoride and Organic Small-Molecule Pollutants Based on Novel Lanthanide Metal–Organic Frameworks. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (14), 8082–8090. <https://doi.org/10.1021/ic400770j>.

[65] Łyszczek, R.; Lipke, A. Microwave-Assisted Synthesis of Lanthanide 2,6-Naphthalenedicarboxylates: Thermal, Luminescent and Sorption Characterization. *Microporous and Mesoporous Materials* **2013**, *168*, 81–91. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.09.016>.

[66] Parra, D. F.; Forster, P. L.; Łyszczek, R.; Ostasz, A.; Lugao, A. B.; Rzączyńska, Z. Thermal Behavior of the Highly Luminescent Poly(3-Hydroxybutyrate):Eu(Tta)₃(H₂O)₂ Red-Emissive Complex. *J Therm Anal Calorim* **2013**, *114* (3), 1049–1056. <https://doi.org/10.1007/s10973-013-3078-3>.

[67] Łyszczek, R. Hydrothermal Synthesis, Thermal and Luminescent Investigations of Lanthanide(III) Coordination Polymers Based on the 4,4'-Oxybis(Benzoate) Ligand. *J Therm Anal Calorim* **2012**, *108* (3), 1101–1110. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-1987-6>.

[68] Łyszczek, R. Synthesis, Structure, Thermal and Luminescent Behaviors of Lanthanide—Pyridine-3,5-Dicarboxylate Frameworks Series. *Thermochimica Acta* **2010**, *509* (1–2), 120–127. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2010.06.010>.

[69] Rice, N. T.; Popov, I. A.; Russo, D. R.; Bacsa, J.; Batista, E. R.; Yang, P.; Telsler, J.; La Pierre, H. S. Design, Isolation, and Spectroscopic Analysis of a Tetravalent Terbium Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (33), 13222–13233. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b06622>.

[70] *Rare Earth Chemistry*; Pöttgen, R., Jüstel, T., Strassert, C. A., Eds.; De Gruyter, 2020. <https://doi.org/10.1515/9783110654929>.

[71] Pearson, R. G. Hard and Soft Acids and Bases—the Evolution of a Chemical Concept. *Coordination Chemistry Reviews* **1990**, *100*, 403–425. [https://doi.org/10.1016/0010-8545\(90\)85016-L](https://doi.org/10.1016/0010-8545(90)85016-L).

[72] Echenique-Errandonea, E.; Mendes, R. F.; Figueira, F.; Choquesillo-Lazarte, D.; Beobide, G.; Cepeda, J.; Ananias, D.; Rodríguez-Diéguez, A.; Almeida Paz, F. A.; Seco, J. M. Multifunctional Lanthanide-Based Metal–Organic Frameworks Derived from 3-Amino-4-Hydroxybenzoate: Single-Molecule Magnet Behavior, Luminescent Properties for

Thermometry, and CO₂ Adsorptive Capacity. *Inorg. Chem.* **2022**, *61* (33), 12977–12990. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c00544>.

[73] Hu, J.-J.; Li, Y.-G.; Wen, H.-R.; Liu, S.-J.; Peng, Y.; Liu, C.-M. Stable Lanthanide Metal–Organic Frameworks with Ratiometric Fluorescence Sensing for Amino Acids and Tunable Proton Conduction and Magnetic Properties. *Inorg. Chem.* **2022**, *61* (18), 6819–6828. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c00121>.

[74] Schoedel, A.; Li, M.; Li, D.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Structures of Metal–Organic Frameworks with Rod Secondary Building Units. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (19), 12466–12535. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00346>.

[75] Kuznetsova, A.; Matveevskaya, V.; Pavlov, D.; Yakunenko, A.; Potapov, A. Coordination Polymers Based on Highly Emissive Ligands: Synthesis and Functional Properties. *Materials* **2020**, *13* (12), 2699. <https://doi.org/10.3390/ma13122699>.

[76] Kalaj, M.; Bentz, K. C.; Ayala, S.; Palomba, J. M.; Barcus, K. S.; Katayama, Y.; Cohen, S. M. MOF-Polymer Hybrid Materials: From Simple Composites to Tailored Architectures. *Chem. Rev.* **2020**, *120* (16), 8267–8302. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00575>.

[77] Cui, Y.; Yue, Y.; Qian, G.; Chen, B. Luminescent Functional Metal–Organic Frameworks. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (2), 1126–1162. <https://doi.org/10.1021/cr200101d>.

[78] Binnemans, K. Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials. *Chem. Rev.* **2009**, *109* (9), 4283–4374. <https://doi.org/10.1021/cr8003983>.

[79] Bao, G.; Wen, S.; Lin, G.; Yuan, J.; Lin, J.; Wong, K.-L.; Bünzli, J.-C. G.; Jin, D. Learning from Lanthanide Complexes: The Development of Dye-Lanthanide Nanoparticles and Their Biomedical Applications. *Coordination Chemistry Reviews* **2021**, *429*, 213642. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213642>.

[80] Bünzli, J.-C. G.; Eliseeva, S. V. Basics of Lanthanide Photophysics. In *Lanthanide Luminescence*; Hänninen, P., Härmä, H., Eds.; Springer Series on Fluorescence; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **2010**; Vol. 7, pp 1–45. https://doi.org/10.1007/4243_2010_3.

[81] Bünzli, J.-C. G. Lanthanide Luminescence: From a Mystery to Rationalization, Understanding, and Applications. In *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*; Elsevier, 2016; Vol. 50, pp 141–176. <https://doi.org/10.1016/bs.hpcr.2016.08.003>.

[82] Eliseeva, S. V.; Bünzli, J.-C. G. Lanthanide Luminescence for Functional Materials and Bio-Sciences. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (1), 189–227. <https://doi.org/10.1039/B905604C>.

[83] Heine, J.; Müller-Buschbaum, K. Engineering Metal-Based Luminescence in Coordination Polymers and Metal–Organic Frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (24), 9232. <https://doi.org/10.1039/c3cs60232j>.

[84] *Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects*; Hänninen, P., Härmä, H., Eds.; Springer Series on Fluorescence; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **2011**; Vol. 7. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-21023-5>.

[85] Whan, R. E.; Crosby, G. A. Luminescence Studies of Rare Earth Complexes: Benzoylacetate and Dibenzoylmethide Chelates. *Journal of Molecular Spectroscopy* **1962**, *8* (1–6), 315–327. [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(62\)90031-0](https://doi.org/10.1016/0022-2852(62)90031-0).

[86] Weissman, S. I. Intramolecular Energy Transfer The Fluorescence of Complexes of Europium. *The Journal of Chemical Physics* **1942**, *10* (4), 214–217. <https://doi.org/10.1063/1.1723709>.

[87] Peijzel, P. S.; Meijerink, A.; Wegh, R. T.; Reid, M. F.; Burdick, G. W. A Complete Energy Level Diagram for All Trivalent Lanthanide Ions. *Journal of Solid State Chemistry* **2005**, *178* (2), 448–453. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.07.046>.

[88] Adamo, C.; Jacquemin, D. The Calculations of Excited-State Properties with Time-Dependent Density Functional Theory. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (3), 845–856. <https://doi.org/10.1039/C2CS35394F>.

[89] Yin, H.-Q.; Wang, X.-Y.; Yin, X.-B. Rotation Restricted Emission and Antenna Effect in Single Metal–Organic Frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (38), 15166–15173. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b06755>.

[90] Pan, M.; Zhu, Y.-X.; Wu, K.; Chen, L.; Hou, Y.-J.; Yin, S.-Y.; Wang, H.-P.; Fan, Y.-N.; Su, C.-Y. Epitaxial Growth of Hetero-Ln-MOF Hierarchical Single Crystals for

Domain- and Orientation-Controlled Multicolor Luminescence 3D Coding Capability. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56* (46), 14582–14586. <https://doi.org/10.1002/anie.201708802>.

[91] Yang, X.; Lin, X.; Zhao, Y.; Zhao, Y. S.; Yan, D. Lanthanide Metal-Organic Framework Microrods: Colored Optical Waveguides and Chiral Polarized Emission. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56* (27), 7853–7857. <https://doi.org/10.1002/anie.201703917>.

[92] Song, X.-Z.; Song, S.-Y.; Zhang, H.-J. Luminescent Lanthanide Metal–Organic Frameworks. In *Lanthanide Metal-Organic Frameworks*; Cheng, P., Ed.; Structure and Bonding; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **2014**; Vol. 163, pp 109–144. https://doi.org/10.1007/430_2014_160.

[93] Li, Y.; Zhang, S.; Song, D. A Luminescent Metal-Organic Framework as a Turn-On Sensor for DMF Vapor. *Angew. Chem.* **2013**, *125* (2), 738–741. <https://doi.org/10.1002/ange.201207610>.

[94] Zhao, S.; Xiao, J.; Zheng, T.; Liu, M.; Wu, H.; Liu, Z. Highly Selective and Sensitive Detection of PO_4^{3-} Ions in Aqueous Solution by a Luminescent Terbium Metal–Organic Framework. *ACS Omega* **2019**, *4* (15), 16378–16384. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b01911>.

[95] Duan, L.; Zhang, C.; Cen, P.; Jin, X.; Liang, C.; Yang, J.; Liu, X. Stable Ln-MOFs as Multi-Responsive Photoluminescence Sensors for the Sensitive Sensing of Fe^{3+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, and Nitrofurans. *CrystEngComm* **2020**, *22* (10), 1695–1704. <https://doi.org/10.1039/C9CE01995B>.

[96] Matthes, P. R.; Höller, C. J.; Mai, M.; Heck, J.; Sedlmaier, S. J.; Schmiechen, S.; Feldmann, C.; Schnick, W.; Müller-Buschbaum, K. Luminescence Tuning of MOFs via Ligand to Metal and Metal to Metal Energy Transfer by Co-Doping of $2[\text{Gd}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3] \cdot 2\text{bipy}$ with Europium and Terbium. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (20), 10179. <https://doi.org/10.1039/c2jm15571k>.

[97] Kaur, H.; Sundriyal, S.; Pachauri, V.; Ingebrandt, S.; Kim, K.-H.; Sharma, A. L.; Deep, A. Luminescent Metal-Organic Frameworks and Their Composites: Potential Future

Materials for Organic Light Emitting Displays. *Coordination Chemistry Reviews* **2019**, *401*, 213077. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213077>.

[98] Zak, P. P.; Lapina, V. A.; Pavich, T. A.; Trofimov, A. V.; Trofimova, N. N.; Tsaplev, Y. B. Luminescent Materials for Modern Light Sources. *Russ. Chem. Rev.* **2017**, *86* (9), 831–844. <https://doi.org/10.1070/RCR4735>.

[99] Pandey, A.; Dhas, N.; Deshmukh, P.; Caro, C.; Patil, P.; Luisa García-Martín, M.; Padya, B.; Nikam, A.; Mehta, T.; Mutalik, S. Heterogeneous Surface Architected Metal-Organic Frameworks for Cancer Therapy, Imaging, and Biosensing: A State-of-the-Art Review. *Coordination Chemistry Reviews* **2020**, *409*, 213212. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213212>.

[100] Nguyen, T. N.; Ebrahim, F. M.; Stylianou, K. C. Photoluminescent, Upconversion Luminescent and Nonlinear Optical Metal-Organic Frameworks: From Fundamental Photophysics to Potential Applications. *Coordination Chemistry Reviews* **2018**, *377*, 259–306. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.08.024>.

[101] Medishetty, R.; Nalla, V.; Nemeč, L.; Henke, S.; Mayer, D.; Sun, H.; Reuter, K.; Fischer, R. A. A New Class of Lasing Materials: Intrinsic Stimulated Emission from Nonlinear Optically Active Metal-Organic Frameworks. *Adv. Mater.* **2017**, *29* (17), 1605637. <https://doi.org/10.1002/adma.201605637>.

[102] Razavi, S. A. A.; Morsali, A. Metal Ion Detection Using Luminescent-MOFs: Principles, Strategies and Roadmap. *Coordination Chemistry Reviews* **2020**, *415*, 213299. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213299>.

[103] Pamei, M.; Puzari, A. Luminescent Transition Metal–Organic Frameworks: An Emerging Sensor for Detecting Biologically Essential Metal Ions. *Nano-Structures & Nano-Objects* **2019**, *19*, 100364. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2019.100364>.

[104] Wang, Y.; Zhang, X.; Zhao, Y.; Zhang, S.; Li, S.; Jia, L.; Du, L.; Zhao, Q. Three Novel Zn-Based Coordination Polymers: Synthesis, Structure, and Effective Detection of Al^{3+} and S^{2-} Ions. *Molecules* **2020**, *25* (2), 382. <https://doi.org/10.3390/molecules25020382>.

[105] Li, Y.; Xiao, A.-S.; Zou, B.; Zhang, H.-X.; Yan, K.-L.; Lin, Y. Advances of Metal–Organic Frameworks for Gas Sensing. *Polyhedron* **2018**, *154*, 83–97. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.07.028>.

[106] Kumar, P.; Kim, K.-H.; Rarotra, S.; Ge, L.; Lisak, G. The Advanced Sensing Systems for NO Based on Metal-Organic Frameworks: Applications and Future Opportunities. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2020**, *122*, 115730. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.115730>.

[107] Kustov, L. M.; Isaeva, V. I.; Přečh, J.; Bisht, K. K. Metal-Organic Frameworks as Materials for Applications in Sensors. *Mendeleev Communications* **2019**, *29* (4), 361–368. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2019.07.001>.

[108] Semitut, E. Yu.; Sukhikh, T. S.; Filatov, E. Yu.; Anosova, G. A.; Ryadun, A. A.; Kovalenko, K. A.; Potapov, A. S. Synthesis, Crystal Structure, and Luminescent Properties of Novel Zinc Metal–Organic Frameworks Based on 1,3-Bis(1,2,4-Triazol-1-Yl) Propane. *Crystal Growth & Design* **2017**, *17* (10), 5559–5567. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b01133>.

[109] Kukkar, D.; Vellingiri, K.; Kim, K.-H.; Deep, A. Recent Progress in Biological and Chemical Sensing by Luminescent Metal-Organic Frameworks. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2018**, *273*, 1346–1370. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.06.128>.

[110] Liu, Y.; Xie, X.-Y.; Cheng, C.; Shao, Z.-S.; Wang, H.-S. Strategies to Fabricate Metal–Organic Framework (MOF)-Based Luminescent Sensing Platforms. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7* (35), 10743–10763. <https://doi.org/10.1039/C9TC03208H>.

[111] Stock, N.; Biswas, S. Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (2), 933–969. <https://doi.org/10.1021/cr200304e>.

[112] Silva, P.; Vilela, S. M. F.; Tomé, J. P. C.; Almeida Paz, F. A. Multifunctional Metal–Organic Frameworks: From Academia to Industrial Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (19), 6774–6803. <https://doi.org/10.1039/C5CS00307E>.

[113] Kalaj, M.; Cohen, S. M. Postsynthetic Modification: An Enabling Technology for the Advancement of Metal–Organic Frameworks. *ACS Cent. Sci.* **2020**, *6* (7), 1046–1057. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.0c00690>.

[114] Dai, S.; Tissot, A.; Serre, C. Metal-Organic Frameworks: From Ambient Green Synthesis to Applications. *BCSJ* **2021**, *94* (11), 2623–2636. <https://doi.org/10.1246/bcsj.20210276>.

[115] Sun, S.; Zhao, Y.; Wang, J.; Pei, R. Lanthanide-Based MOFs: Synthesis Approaches and Applications in Cancer Diagnosis and Therapy. *J. Mater. Chem. B* **2022**, *10* (46), 9535–9564. <https://doi.org/10.1039/D2TB01884E>.

[116] Li, S.; Tan, L.; Meng, X. Nanoscale Metal-Organic Frameworks: Synthesis, Biocompatibility, Imaging Applications, and Thermal and Dynamic Therapy of Tumors. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30* (13), 1908924. <https://doi.org/10.1002/adfm.201908924>.

[117] Younis, S. A.; Bhardwaj, N.; Bhardwaj, S. K.; Kim, K.-H.; Deep, A. Rare Earth Metal–Organic Frameworks (RE-MOFs): Synthesis, Properties, and Biomedical Applications. *Coordination Chemistry Reviews* **2021**, *429*, 213620. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213620>.

[118] Das, A.; Raffi, M.; Megaridis, C.; Fragouli, D.; Innocenti, C.; Athanassiou, A. Magnetite (Fe₃O₄)-Filled Carbon Nanofibers as Electro-Conducting/Superparamagnetic Nanohybrids and Their Multifunctional Polymer Composites. *J Nanopart Res* **2015**, *17* (1), 1. <https://doi.org/10.1007/s11051-014-2856-6>.

[119] Wang, S.; McGuirk, C. M.; d’Aquino, A.; Mason, J. A.; Mirkin, C. A. Metal–Organic Framework Nanoparticles. *Adv. Mater.* **2018**, *30* (37), 1800202. <https://doi.org/10.1002/adma.201800202>.

[120] Głowniak, S.; Szczeńniak, B.; Choma, J.; Jaroniec, M. Mechanochemistry: Toward Green Synthesis of Metal–Organic Frameworks. *Materials Today* **2021**, *46*, 109–124. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2021.01.008>.

[121] Szczeńniak, B.; Borysiuk, S.; Choma, J.; Jaroniec, M. Mechanochemical Synthesis of Highly Porous Materials. *Mater. Horiz.* **2020**, *7* (6), 1457–1473. <https://doi.org/10.1039/D0MH00081G>.

[122] Rubio-Martinez, M.; Avci-Camur, C.; Thornton, A. W.; Imaz, I.; Maspoch, D.; Hill, M. R. New Synthetic Routes towards MOF Production at Scale. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46* (11), 3453–3480. <https://doi.org/10.1039/C7CS00109F>.

[123] Pichon, A.; Lazuen-Garay, A.; James, S. L. Solvent-Free Synthesis of a Microporous Metal–Organic Framework. *CrystEngComm* **2006**, *8* (3), 211. <https://doi.org/10.1039/b513750k>.

[124] Xia, J.; Zhao, B.; Wang, H.-S.; Shi, W.; Ma, Y.; Song, H.-B.; Cheng, P.; Liao, D.-Z.; Yan, S.-P. Two- and Three-Dimensional Lanthanide Complexes: Synthesis, Crystal Structures, and Properties. *Inorg. Chem.* **2007**, *46* (9), 3450–3458. <https://doi.org/10.1021/ic061620p>.

[125] Pan, L.; Huang, X.; Li, J. Assembly of New Coordination Frameworks in a pH-Controlled Medium: Syntheses, Structures, and Properties of $3\infty[\text{Cd}(\text{Hpdc})(\text{H}_2\text{O})]$ and $3\infty[\text{Cd}_3(\text{Pdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$. *Journal of Solid State Chemistry* **2000**, *152* (1), 236–246. <https://doi.org/10.1006/jssc.2000.8688>.

6. Streszczenie w języku polskim

Przygotowana rozprawa doktorska dotyczy syntezy i charakterystyki nowych polimerów koordynacyjnych na bazie kwasu 1H-pirazolo-3,5-dikarboksylowego (H_3pdca) i kwasu chinolino-2,4-dikarboksylowego (H_2Qdca) z wybranymi trójwartościowymi jonami lantanowców (Nd(III), Eu(III), Tb(III) i Er(III)) oraz wykorzystanie nowo otrzymanych polimerów koordynacyjnych, jako dodatki funkcjonalne do polimerowych matryc na bazie monomerów takich jak: diakrylanu glicerolu bisfenolu A (BPA.DA), metakrylanu metylu (MMA) oraz N-winylopirolidonu (NVP) tworząc tym samym funkcjonalne (luminescencyjne) materiały hybrydowe.

W części literaturowej zebrano informacje wprowadzające w tematykę pracy badawczej, dotyczące historii materiałów hybrydowych, ich definicji oraz klasyfikacji organiczno-nieorganicznych materiałów hybrydowych. Omówiono i scharakteryzowano właściwości luminescencyjne oraz metody otrzymywania polimerów koordynacyjnych bazujących na jonach lantanowców(III). Przedstawiono cele rozprawy doktorskiej, skupione na syntezie domieszek funkcjonalnych o właściwościach luminescencyjnych w postaci polimerów koordynacyjnych oraz ich pełnej charakterystyce strukturalnej, termicznej oraz luminescencyjnej. Dalszym etapem badań było określenie możliwości wykorzystania polimerów koordynacyjnych do syntezy materiałów hybrydowych o właściwościach luminescencyjnych poprzez synergię cech polimerowej matrycy z cechami dodatków funkcjonalnych – kompleksów luminescencyjnych. Do charakterystyki otrzymanych dodatków funkcjonalnych i materiałów hybrydowych wykorzystano następujące metody: spektroskopowe w tym luminescencyjne, termiczne, dyfraktometryczne, mikroskopowe oraz mechaniczne. Stosowanie komplementarnych metod TG-DSC oraz TG-FTIR umożliwiło pełną charakterystykę właściwości termicznych otrzymanych kompleksów jak i materiałów hybrydowych.

Wykazano, że użyte kwasy (1H-pirazolo-3,5-dikarboksylowy i chinolino-2,4-dikarboksylowy), wykazują dużą zdolność do procesów kompleksowania jonów lantanowców(III), tworząc trójwymiarowe polimery koordynacyjne. Grupy karboksylanowe biorące udział w reakcjach kompleksowania wykazują, różne sposoby koordynacyjne. Badania luminescencyjne wykazały efektywny udział ligandów w procesie

transferu energii (efekt antenowy) w otrzymanych kompleksach oraz wzmocnienia intensywności emisji przez jony lanthanowców(III). Rezultaty tych badań również wykazały, że otrzymane kompleksy nawet w małych ilościach (0,1% wag.) znacząco wpływają i poprawiają właściwości luminescencyjne otrzymanych materiałów hybrydowych.

Przedstawiona praca doktorska stanowi wkład w stan wiedzy dotyczącej nowych polimerów koordynacyjnych oraz zastosowaniu ich właściwości funkcjonalnych w chemii materiałowej, między innymi do tworzenia nowych układów hybrydowych o właściwościach luminescencyjnych, które mogą potencjalnie mieć zastosowanie w materiałach optycznych.

7. Streszczenie w języku angielskim

The presented doctoral dissertation concerns the synthesis and characterization of new coordination polymers based on 1H-pyrazole-3,5-dicarboxylic acid (H_3pdca) and quinoline-2,4-dicarboxylic acid (H_2Qdca) with selected trivalent lanthanide ions (Nd(III), Eu(III), Tb(III) and Er(III)) and the use of newly obtained coordination polymers as functional dopants for polymer matrices based on monomers such as: bisphenol A glycerol diacrylate (BPA.DA), methyl methacrylate (MMA) and N-vinylpyrrolidone (NVP) thus creating functional luminescent hybrid materials.

The literature part contains information introducing the subject of the research work, regarding the history of hybrid materials, their definition and classification of organic-inorganic hybrid materials. Luminescent properties and methods of obtaining coordination polymers based on lanthanide(III) ions were discussed and characterized. The objectives of the doctoral dissertation were presented, focusing on the synthesis of functional admixtures with luminescent properties in the form of coordination polymers and their full structural, thermal and luminescent characteristics. The next stage of the research was to determine the possibility of using coordination polymers for the synthesis of hybrid materials with luminescent properties through synergy of the features of the polymer matrix with the features of functional additives - luminescent complexes. The following methods were used to characterize the obtained functional additives and hybrid materials: spectroscopic, including luminescence, thermal, diffractometric, microscopic and mechanical. The use of complementary TG-DSC and TG-FTIR methods enabled full characterization of the thermal properties of the obtained complexes and hybrid materials. It has been shown that the acids used (1H-pyrazole-3,5-dicarboxylic and quinoline-2,4-dicarboxylic) have a high ability to complex lanthanide(III) ions, creating three-dimensional coordination polymers. Carboxylate groups involved in complexation reactions show different coordination methods. Luminescence studies showed the effective participation of ligands in the energy transfer process (antenna effect) in the obtained complexes and the enhancement of emission intensity by lanthanide(III) ions. The results of these studies also showed that the obtained complexes, even in small amounts (0.1% by weight), significantly influence and improve the luminescent properties of the obtained hybrid materials.

The presented doctoral thesis contributes to the state of knowledge regarding new coordination polymers and the application of their functional properties in materials chemistry, including the creation of new hybrid systems with luminescent properties that can potentially be used in optical materials.

8. Osiągnięcia naukowe

LISTA PUBLIKACJI Z LISTY FILADELFISJSKIEJ BĘDĄCYCH PRZEDMIOTEM ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

- 1.(A1)** Vlasyuk, D.; Łyszczek, R. Effect of Different Synthesis Approaches on Structural and Thermal Properties of Lanthanide(III) Metal–Organic Frameworks Based on the 1H-Pyrazole-3,5-Dicarboxylate Linker. *J Inorg Organomet Polym* **2021**, 31 (8), 3534–3548. <https://doi.org/10.1007/s10904-021-02018-w>. (*IF*₂₀₂₁ = 3,518; *MNiSW*₂₀₂₁ = 70 pkt.)
- 2.(A2)** Łyszczek, R.; Vlasyuk, D.; Podkościelna, B.; Głuchowska, H.; Piramidowicz, R.; Jusza, A. A Top-Down Approach and Thermal Characterization of Luminescent Hybrid BPA.DA-MMA@Ln₂L₃ Materials Based on Lanthanide(III) 1H-Pyrazole-3,5-Dicarboxylates. *Materials* **2022**, 15 (24), 8826. <https://doi.org/10.3390/ma15248826>. (*IF*₂₀₂₂ = 3,748; *MNiSW*₂₀₂₂ = 140 pkt.)
- 3.(A3)** Vlasyuk, D.; Łyszczek, R.; Mazur, L.; Pladzyk, A.; Hnatejko, Z.; Woźny, P. A Series of Novel 3D Coordination Polymers Based on the Quinoline-2,4-Dicarboxylate Building Block and Lanthanide(III) Ions—Temperature Dependence Investigations. *Molecules* **2023**, 28 (17), 6360. <https://doi.org/10.3390/molecules28176360>. (*IF*₂₀₂₃ = 4.927; *MNiSW*₂₀₂₃ = 140 pkt.)
- 4.(A4)** Vlasyuk, D.; Łyszczek, R.; Podkościelna, B.; Puszka, A.; Hnatejko, Z.; Stankevič, M.; Głuchowska, H. Luminescent Hybrid BPA.DA-NVP@Eu₂L₃ Materials: In Situ Synthesis, Spectroscopic, Thermal, and Mechanical Characterization. *Materials* **2023**, 16 (19), 6509. <https://doi.org/10.3390/ma16196509>. (*IF*₂₀₂₃ = 3,748; *MNiSW*₂₀₂₃ = 140 pkt.)

Łączny IF zgodnie z rokiem opublikowania: 15,941

Łączna liczba punktów MNiSW zgodnie z rokiem opublikowania: 490

WYKAZ ROZDZIAŁÓW W MONOGRAFIACH I RECENZOWANYCH MATERIAŁACH POKONFERENCYJNYCH ZWIĄZANYCH Z TEMATYKĄ ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

- 1.D. **Vlasyuk**, R. Łyszczek, *Polimery koordynacyjne lantanowców(III) z kwasem 1H-pirazolo-3,5-dikarboksylowym*, „Nauka i Przemysł – lubelskie spotkanie studenckie”, Wydawnictwo UMCS, Lublin 2020, 273-276. ISBN 978-83-227-9370-1.
- 2.D. **Vlasyuk**, R. Łyszczek, A. Jusza, R. Piramidowicz, *Luminescencyjne właściwości polimeru koordynacyjnego Dy(III) z kwasem 1H-pirazolo-3,5-dikarboksylowym*, „Nauka i Przemysł – lubelskie spotkanie studenckie”, Wydawnictwo UMCS, Lublin 2021, 89-92. ISBN 978-83-227-9503-3.
- 3.D. **Vlasyuk**, R. Łyszczek, *Charakterystyka spektroskopowa szkieletów metalo-organicznych na bazie jonów Ln(III) i kwasu pirazolo-3,5-dikarboksylowego*, „Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce – nowe wyzwania i możliwości”, Wydawnictwo UMCS, Lublin 2021, 170-173. ISBN 978-83-227-9504-0.
- 4.D. **Vlasyuk**, R. Łyszczek, H. Głuchowska, *Analiza widm TG-FT/IR gazowych produktów rozkładu termicznego 1H-3,5-pirazolodikarboksylanów wybranych lantanowców(III)*, „Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce – nowe wyzwania i możliwości”, Wydawnictwo UMCS, Lublin 2021, 174-177. ISBN 978-83-227-9504-0.
- 5.R. Łyszczek, E. Babut, H. Głuchowska, **D. Vlasyuk**, *Wykorzystanie metod sprzężonych TG/FT-IR w analizie związków kompleksowych typu MOF Charakterystyka spektroskopowa szkieletów metalo-organicznych na bazie jonów Ln(III) i kwasu pirazolo-3,5-dikarboksylowego*, „Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce – nowe wyzwania i możliwości”, Wydawnictwo UMCS, Lublin 2021, 178-182. ISBN 978-83-227-9504-0.
- 6.D. **Vlasyuk**, R. Łyszczek, H. Głuchowska, *Wpływ temperatury na strukturę polimerów koordynacyjnych wybranych jonów lantanowców(III) z kwasem chinolino-2,4-dikarboksylowym*, „Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce – nowe wyzwania i możliwości”, Wydawnictwo UMCS, Lublin 2022, 228-231, ISBN 978-83-227-9602-3
- 7.D. **Vlasyuk**, R. Łyszczek, H. Głuchowska, B. Podkościelna, *Wstępna charakterystyka spektroskopowa oraz termiczna materiału hybrydowego na bazie polimerowej matrycy bpa.da-nvp dotowanego kompleksem europu(III) z kwasem chinolino-2,4-dikarboksylowym*, „Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w

praktyce – nowe wyzwania i możliwości”, Wydawnictwo UMCS, Lublin 2022, 232-235, ISBN 978-83-227-9602-3

8.D. Vlasyuk, R. Łyszczek, H. Głuchowska, L. Mazur, Polimery koordynacyjne lantanowców (III) jako dodatki funkcjonalne do materiałów hybrydowych, „Nauka i Przemysł - metody spektroskopowe, nowe wyzwania i możliwości”, Wydawnictwo UMCS, Lublin 2023, ISBN 978-83-227-9700-6.

LISTA PREZENTACJI POSTEROWYCH NA KONFERENCJACH KRAJOWYCH I MIĘDZYNAROWDOWYCH

- 1. D. Vlasyuk, R. Łyszczek, Polimery koordynacyjne lantanowców(III) z kwasem 1H-pirazolo-3,5-dikarboksylowym, Nauka i Przemysł – lubelskie spotkanie studenckie, UMCS Lublin, 2020.**
- 2. D. Vlasyuk, Mechanochemia, jako alternatywna metoda syntezy metal-organicznych kompleksów (MOF), VII Ogólnopolska Konferencja Naukowa „Innowacje w praktyce”, Lublin, 15.10.2020.**
- 3. D. Vlasyuk, R. Łyszczek, Charakterystyka spektroskopowa szkieletów metalo-organicznych na bazie jonów Ln(III) i kwasu pirazolo-3,5-dikarboksylowego Nauka i Przemysł - metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości, UMCS Lublin 2021, (on-line).**
- 4. R. Łyszczek, E. Babut, H. Głuchowska, D. Vlasyuk, Wykorzystanie metod sprzężonych TG/FT-IR w analizie związków kompleksowych typu MOF, Nauka i Przemysł - metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości (Z. Hubicki, Ed.,) UMCS Lublin 2021, (on-line).**
- 5. R. Łyszczek, D. Vlasyuk, Thermal analysis of novel lanthanide coordination polymers based on the quinoline-2,4-dicarboxylate linker, ICTAC2020 - 17th International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry, 8th Joint Czech-Hungarian-Polish-Slovakian Thermoanalytical Conference and 14th Conference on Calorimetry and Thermal Analysis of the Polish Society of Calorimetry and Thermal, 29 Aug - 3 Sept. 2021, (on-line).**
- 6. D. Vlasyuk, R. Łyszczek, H. Głuchowska, Analiza widm TG-FT/IR gazowych produktów rozkładu termicznego 1H-3,5-pirazolodikarboksylanów wybranych lantanowców(III), Nauka i Przemysł - metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości, UMCS Lublin 2021 (on-line).**

7. **D. Vlasyuk**, R. Łyszczek, Lanthanide(III) metal-organic frameworks assembled from 1H-pyrazole-3,5-dicarboxylate ligand, 4th European Conference on Metal Organic Frameworks and Porous Polymers/ 13-15 September 2021/ virtual event organised by Jagiellonian University, Kraków.
8. **D. Vlasyuk**, R. Łyszczek, B. Podkościelna, Synteza nowych materiałów hybrydowych o właściwościach luminescencyjnych, VIII Konferencja naukowo-techniczna "Innowacje w Praktyce", Lublin, 14.10.2021.
9. R. Łyszczek, N. Zubelewicz, H. Głuchowska, I. Rusinek, **D. Vlasyuk**, Kwas 2,4-chinolinodikarboksylowy, jako blok budulcowy polimerów koordynacyjnych, 64. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, 11-16.09.2022, Lublin
10. **D. Vlasyuk**, R. Łyszczek, H. Głuchowska, B. Podkościelna, Thermal characteristics of complexes with Ln (III) ions based on chinolino-2,4-dicarboxylic acid and hybrid material based on BPA.DA-NVP polymer, ESTAC13, The 13th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry, 19-22.09.2022, Palermo.

WYSTĄPIENIA USTNE

1. R. Łyszczek, H. Głuchowska, **D. Vlasyuk**, *Kwasy chinolinokarboksylowe jako bloki budulcowe związków kompleksowych metali: badania strukturalne i termiczne*, Fizykochemia granic faz, metody instrumentalne, Lublin, 16 - 20 kwietnia, 2023, (Wykład).
2. **D. Vlasyuk**, R. Łyszczek, H. Głuchowska, B. Podkościelna, Z. Hnatejko, *Luminescencyjne materiały hybrydowe domieszkowane kompleksem jonów Eu(III)*, Fizykochemia granic faz – metody instrumentalne, Lublin, 16 – 20 kwietnia 2023, (Komunikat).
3. **D. Vlasyuk**, R. Łyszczek, H. Głuchowska, L. Mazur, *Polimery koordynacyjne lantanowców (III) jako dodatki funkcjonalne do materiałów hybrydowych*, „Nauka i Przemysł - metody spektroskopowe, nowe wyzwania i możliwości”, Lublin, 27 - 29 czerwca 2023, (Komunikat).

DOROBEK NAUKOWY NIEZWIĄZANY Z ROZPRAWĄ DOKTORSKĄ

PUBLIKACJĘ NAUKOWE

1. Łyszczek, R.; Rusinek, I.; Ostasz, A.; Sienkiewicz-Gromiuk, J.; **Vlasyuk, D.**; Groszek, M.; Lipke, A.; Pavlyuk, O. New Coordination Polymers of Selected Lanthanides with 1,2-Phenylenediacetate Linker: Structures, Thermal and Luminescence Properties. *Materials* **2021**, *14* (17), 4871. <https://doi.org/10.3390/ma14174871>.
2. Groszek, M.; Łyszczek, R.; Ostasz, A.; **Vlasyuk, D.** Crystal-to-Crystal Investigations of Highly Thermally Stable Three-Dimensional Coordination Polymer Based on Sodium(I) Ions and 4,4'-Stilbenedicarboxylic Acid. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* **2023**. <https://doi.org/10.37190/ppmp/172683>.

DZIAŁALNOŚĆ ORGANIZACYJNA

1. Udział w projekcie Modelowa szkoła ćwiczeń w Lublinie poprzez przygotowanie i prowadzenie warsztatów dla nauczycieli chemii (Program Operacyjny Wiedza Edukacja Rozwój na lata 2014-2020, OS priorytetowa: II Efektywne polityki publiczne na rynku pracy, gospodarki i edukacji, Działanie: 2.10 Wysoka jakość systemu oświaty. POWR.02.10.00-00-5012/18).
2. Udział w pracach organizacyjnych 64 Zjazdu Naukowego PTChem w Lublinie, 11-16 września 2022.

SZKOLENIA

1. Webinar szkoleniowy organizowany przez NETZSCH-Gerätebau na temat „Zastosowanie metod sprzężonych w analizie termicznej do badania polimerów”, 26 maja 2020 (on-line).
2. Seminarium internetowy organizowany przez firmę Mettler-Toledo Sp. z o.o. na temat „Prezentacja laboratoryjnego reaktora EasyMax”, 22 kwietnia 2021 Warszawa.

3. Seminarium internetowy organizowany przez firmę Mettler-Toledo Sp. z o.o. na temat „*Omówienia modułu „Chemicals” w oprogramowaniu IControl*”, 30 kwietnia 2021 Warszawa.
4. Seminarium internetowy organizowany przez firmę Mettler-Toledo Sp. z o.o. na temat „*TDL – combustions control*”, 16 maja 2021 Warszawa.

9. Aneks - Publikacje Naukowe wraz z materiałami uzupełniającymi i oświadczeniami współautorów

A1. Vlasyuk, D.; Łyszczek, R. Effect of Different Synthesis Approaches on Structural and Thermal Properties of Lanthanide(III) Metal–Organic Frameworks Based on the 1H-Pyrazole-3,5-Dicarboxylate Linker. *J Inorg Organomet Polym* **2021**, 31 (8), 3534–3548. <https://doi.org/10.1007/s10904-021-02018-w>.

A2. Łyszczek, R.; **Vlasyuk, D.;** Podkościelna, B.; Głuchowska, H.; Piramidowicz, R.; Jusza, A. A Top-Down Approach and Thermal Characterization of Luminescent Hybrid BPA.DA-MMA@Ln₂L₃ Materials Based on Lanthanide(III) 1H-Pyrazole-3,5-Dicarboxylates. *Materials* **2022**, 15 (24), 8826. <https://doi.org/10.3390/ma15248826>.

A3. Vlasyuk, D.; Łyszczek, R.; Mazur, L.; Pladzyk, A.; Hnatejko, Z.; Woźny, P. A Series of Novel 3D Coordination Polymers Based on the Quinoline-2,4-Dicarboxylate Building Block and Lanthanide(III) Ions—Temperature Dependence Investigations. *Molecules* **2023**, 28 (17), 6360. <https://doi.org/10.3390/molecules28176360>.

A4. Vlasyuk, D.; Łyszczek, R.; Podkościelna, B.; Puszka, A.; Hnatejko, Z.; Stankevič, M.; Głuchowska, H. Luminescent Hybrid BPA.DA-NVP@Eu₂L₃ Materials: In Situ Synthesis, Spectroscopic, Thermal, and Mechanical Characterization. *Materials* **2023**, 16 (19), 6509. <https://doi.org/10.3390/ma16196509>.

A1. Vlasyuk, D.; Łyszczek, R. Effect of Different Synthesis Approaches on Structural and Thermal Properties of Lanthanide(III) Metal–Organic Frameworks Based on the 1H-Pyrazole-3,5-Dicarboxylate Linker. *J Inorg Organomet Polym* **2021**, 31 (8), 3534–3548. <https://doi.org/10.1007/s10904-021-02018-w>.



Effect of Different Synthesis Approaches on Structural and Thermal Properties of Lanthanide(III) Metal–Organic Frameworks Based on the 1H-Pyrazole-3,5-Dicarboxylate Linker

Dmytro Vlasyuk¹ · Renata Łyszczek¹

Received: 19 January 2021 / Accepted: 3 May 2021 / Published online: 17 May 2021
© The Author(s) 2021

Abstract

The impact of different synthetic procedures such as: hydrothermal, mechanochemical and precipitation on the structure and thermal properties of coordination polymers of 1H-pyrazole-3,5-dicarboxylic acid (H_3pdca) with selected lanthanide ions was determined. The prepared complexes of the general formula: $Ln_2(Hpdca)_3 \cdot nH_2O$, where $Ln = Eu(III), Nd(III), Tb(III)$ and $Er(III)$; $n = 6$ or 7 were fully investigated by: elemental analysis, Energy-Dispersive X-Ray (ED-XRF) and infrared (ATR-FTIR) spectroscopy, powder as well as single-crystal X-ray diffraction methods and thermal analysis (TG-DSC and TG-FTIR) in various atmospheres. It was proved that all used strategies offer high yields of reactions along with crystallinity of the obtained products. The X-ray diffraction methods allowed to conclude that the complexes with the same metal ions exhibit the same crystal structure despite different synthesis routes. On the other hand, the coordination polymers of $Eu(III)$, $Tb(III)$ and $Er(III)$ prepared under different conditions are isomorphous. Only neodymium(III) compounds have a different crystal structure. Thermal stability of the produced complexes was correlated with the synthesis conditions, in particular with the way of energy supply. It was found that the highest thermal stability was exhibited by the complexes prepared under the hydrothermal conditions. Additionally, based on the volatile products of metal complexes decomposition, the mechanism of their pyrolysis was proposed in relation to their structures.

Keywords Lanthanides · Coordination polymers · Hydrothermal method · Mechanochemistry · Precipitation procedure · TG-FTIR · TG-DSC · Pyrolysis

1 Introduction

Recently, coordination polymers (CPs) have been regarded as a new group of multifunctional materials due to their intriguing physicochemical properties resulting from the combination of inorganic and organic building blocks. Self-assembly of metal ions or metal clusters with the bridging organic ligands resulted in the formation of “infinite” metal–ligand polymeric structures of different dimensionalities [1–5].

Porous coordination polymers called also metal–organic frameworks (MOFs) are crystalline materials which display

permanent porosity with the enormous internal surface area and large structural diversity. These features contribute to a wide spectrum of applications including gas capture and storage, molecules separation, ion-exchange, drug delivery, chemical sensing and catalysis. Metal–organic frameworks have attracted tremendous interest in most prolific areas of materials chemistry research. The remarkable progress of MOFs could be explained by their efficient tailorable chemistry as well as ability of fine tuning the structure using different metal cations and organic ligands [6–18]. Coordination polymers based on the lanthanide ions offer not only extremely intriguing topological architectures arising from high and variable coordination number but also a wide range of potential applications derived from their extraordinary magnetic and luminescence properties. These characteristics make them very attractive materials in many advanced technologies such as photonics and optoelectronics, chemical sensing, catalysis and energy storage [19–33]. An important factor in the strategy of coordination polymer construction

✉ Renata Łyszczek
renata.lyszczek@poczta.umcs.lublin.pl

¹ Faculty of Chemistry, Department of General and Coordination Chemistry and Crystallography, Institute of Chemical Sciences, Maria Curie-Skłodowska University in Lublin, M. C. Skłodowskiej Sq. 2, 20-031 Lublin, Poland

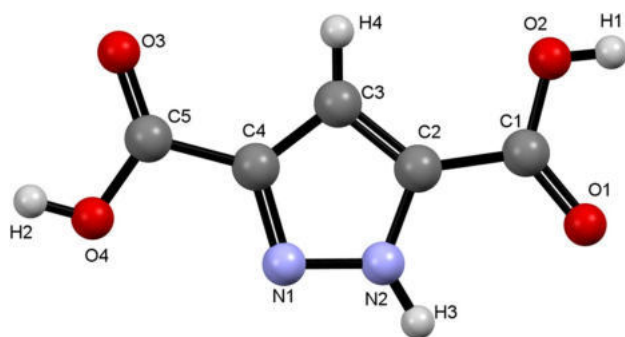
is the selection of an organic ligand with the appropriate functional groups which will be able to coordinate metal centers and form bridges among them. Huge numbers of carboxylic acids with aromatic, aliphatic or heterocyclic moieties are used as linkers in the lanthanide coordination polymers because of great affinity of carboxylate oxygen donor atoms for lanthanides. Particularly ligands containing more than one carboxylate group have drawn great interest due to more coordination sites and great tendency towards creation of multidimensional polymeric structures [16–34]. Besides benzenepolycarboxylic acids, which are regarded as the most explored linkers, multicarboxylic acids based on the rigid heterocyclic aromatic rings such as: pyridine, pyrazole, thiophene or furane are regarded as very attractive ligands in the formation of coordination polymers [35–40]. The presence of additional binding sites allows creating additional strong covalent bonds with metal ions resulting in the formation of novel extraordinary architectures with desired structural properties. On the other hand, the presence of extra electron pair on the donor atoms strongly influences on the intermolecular interactions and packing modes of molecules in the solid state. Taking into account the fact that the metal–organic frameworks are mainly considered as porous materials, such structural elements enhance compounds functionality [41, 42].

It is commonly known that structural and physicochemical properties of metal–organic are strongly dominated by synthetic procedures [43]. Despite the obvious influence of metal and linker precursors other factors such as: molar ratio of starting materials, solvent, pH, temperature, reaction time, pressure or way of heating affect the final product. These parameters have a strong impact on their composition, structure, particle size and morphology [43–46]. Taking into account the reaction temperature and pressure, the MOF synthesis methods can be divided into the solvothermal and nonsolvothermal ones [46]. The solvothermal approach is the most effective in growing crystals of coordination polymers. In this liquid phase synthesis, the reaction proceeds under the autogenous pressure above the boiling point of the solvent for several hours or days using closed vessel. A Teflon-lined vessel is placed in a steel autoclave, in which the reagents are heated in high-boiling polar solvents, such as DMF, DEF, DMSO, H₂O, acetone, acetonitrile etc. The advantage of this method is that it ensures high solubility of the precursors and the formation of good quality MOF crystals suitable for structural investigations [46–49]. Among the nonsolvothermal methods of MOF synthesis, classical precipitation and mechanochemistry can be distinguished. A frequently used method of MOFs synthesis consists in the mixing the starting compounds (metal salt solution with the solution of organic ligand or its deprotonated form) at the appropriate stoichiometric ratio as a result of which a sparingly soluble precipitate is formed. After filtering the

solution and drying the precipitate, MOF is obtained. The simplicity and mild temperature as well as pressure conditions are the advantages of such method [45, 46, 50–52]. The solvent-free mechanochemical method is the simplest, economical and environmentally friendly method compared to others in liquid phase syntheses. Currently this approach is used for the synthesis of MOF materials on a large scale. The synthesis consists in grinding appropriately selected substrates (a mixture of metal salts and organic ligands) in a ball mill. As a result of the supply of mechanical energy, intramolecular bonds are broken and new bonds are formed. The advantage of this method is avoiding organic solvents while the resulting by-products are harmless, and MOF can be obtained in a short reaction time [44]. In addition to the above characterized methods for the MOF synthesis, there are also other techniques with non-conventional heating, such as: microwave-assisted solvothermal, electrochemical or sonochemical methods. These methods replace the traditional solvothermal heating in the large-scale production of MOFs [53–55].

This publication is continuation of our long-term research on coordination polymers of lanthanides with polycarboxylic acids [37, 38, 47–50, 56–64]. Herein, the influence of different synthetic approaches on structural and thermal properties of the coordination polymers based on the selected lanthanide(III) ions such as: Nd(III), Eu(III), Tb(III) and Er(III) as well as 1*H*-pyrazole-3,5-dicarboxylic acid (H₃pdca) is studied. Because the synthesized compounds are intended to be additives for luminescent polymeric composites, the selection of such ions was made due to their eminent light emission properties in the VIS and NIR regions. On the other hand, it is generally known that the decrease of coordination number in the series of lanthanide complexes is observed due to lanthanide contraction. This fact may imply structural diversity in the lanthanide series of complexes with the same ligand. Therefore, we have decided to select the representatives of light and heavy lanthanides for better understanding the relationship between the atomic number and the structure of compounds. The selection of 1*H*-pyrazole-3,5-dicarboxylic acid (Scheme 1) was motivated by its excellent coordination abilities due to the presence of six potentially available coordinative sites after the deprotonation process of both carboxylic groups and the pyrazole ring [65]. This ligand forms both discrete and polymeric structures with s- and d- block elements [66–70] but the complexes with lanthanide ions are not well documented [71–73].

Regular studies of the impact of different synthesis conditions on the structure and properties of metal complexes are usually focused on a single method. Commonly the authors change one or more factors such as solvent, temperature or heating time that may affect the final product [46]. The study involving several completely different methods of complexes



Scheme 1 Structure of 1*H*-pyrazole-3,5-dicarboxylic acid

synthesis concerning the same metal ions and linkers is still uncommon. Thus we decided to obtain coordination polymers using different synthesis methods as well as to determine the relationship between structure and properties of formed compounds. In particular, a lot of attention is paid to the determination of thermal properties of synthesized coordination polymers. As follows from literature data, the investigations on thermal behaviour of lanthanide coordination polymers based on the 1*H*-pyrazole-3,5-dicarboxylic acid are limited.

This paper presents our results concerning lanthanide coordination polymers obtained by different processing like hydrothermal, mechanochemical and classical precipitation procedures. Their composition and structural characteristics were determined by elemental analysis, ED-XRF, X-ray diffraction methods and infrared spectroscopy. Thermal behaviour of the complexes was examined by means of the TG-DTG-DSC methods in air and the TG-FTIR method in the nitrogen atmosphere. The analysis of volatile products of decomposition of free linker and its lanthanide complexes allowed proposing their pyrolysis mechanisms.

2 Experimental

2.1 Materials and Synthesis

Monohydrate of 1*H*-pyrazole-3,5-dicarboxylic acid (98%) and hydrates of lanthanide(III) nitrates(V) (99.9%) were purchased from Alfa Aesar. All reagents were used without further purification.

The hydrothermal synthesis included two steps. In the first step deprotonation of H₃pdca acid was made using the 0.2 M NaOH solution. In the second stage the synthesis of complexes was carried out by mixing Ln(NO₃)₃ (1 mmol, 20 ml) aqueous solutions (where Ln(III) = Nd, Eu, Tb and Er) with sodium salt of acid (1.5 mmol, 25 ml). The pH of the reaction mixture was 5. The obtained mixtures were placed in the Teflon vessels and closed in the steel autoclaves. In

order to achieve hydrothermal conditions, the synthesis proceeded at the temperature of 120 °C for 72 h. The autoclaves were allowed to cool to room temperature. The obtained suspensions were filtered and washed with distilled water. The europium(III) complex was obtained in the form of single-crystals while the remaining complexes were in the form of polycrystalline powders. The yield of hydrothermal synthesis was 76%.

The mechanochemical synthesis consisted in grinding the appropriate mass of lanthanide(III) acetates Ln(CH₃COO)₃·*n*H₂O (0.32 mmol), where Ln = Nd, Eu, Tb, Er and H₃pdca acid (0.5 mmol) in the ball mill for 60 min. Then the precipitates were washed with distilled water to remove the formed by-product i.e. acetic acid. The yield of mechanochemical synthesis was in the range 66–70%. Milling was done using a RETSCH MM 400 mixing mill with the frequency of 30 Hz, in 10 ml crucibles and 5 mm diameter beads.

In the precipitation method, the stoichiometric amounts of the substrates were the same as in the hydrothermal method. After mixing the solutions containing appropriate amounts of lanthanide(III) nitrate(V) and the solution of sodium 1*H*-pyrazole-3,5-dicarboxylate, the precipitates formed immediately were filtered, washed with water and placed for drying. The yield of the precipitation method synthesis was in the range 80–82%.

2.2 Methods

The contents of C, H and N in the obtained compounds were determined by the elemental analysis with a EuroEA Elemental Analyser and the results are given in Table A.1. The quantitative analysis of lanthanide elements in the complexes was performed using Energy-Dispersive X-Ray Spectrometer Canberra Packard (Table A.1). The infrared spectra (ATR-FTIR) of the acid and the obtained compounds were recorded using a Nicolet 6700 spectrophotometer equipped with the Smart iTR accessory (diamond crystal) in the range of 4000–600 cm⁻¹. The X-ray powder diffraction patterns of the prepared complexes were made by means of a Emyrean powder diffractometer PANalytical using the Bragg–Brentano method.

Thermal analyses of the prepared complexes were made applying the thermogravimetric (TG) and differential scanning calorimetry (DSC) methods using the SETSYS 16/18 analyser (Setaram). The samples (about 5–9 mg) were heated in the alumina crucibles up to 1000 °C at a heating rate of 10 °C min⁻¹ in the dynamic air atmosphere (*v* = 0.75 dm³ h⁻¹).

Thermograms were recorded by TA Instruments Q5000 thermal analyzer heating the 20–30 mg samples in the nitrogen flow atmosphere (25 cm³ min⁻¹) at a heating rate of 20 °C min⁻¹. The samples were heated up to 700 °C in the open platinum crucibles. Gaseous products were recorded

by a Nicolet 6700 spectrophotometer coupled with the thermobalance. The transfer line was heated up to 250 °C while the gas cell of spectrophotometer was heated up to 240 °C.

Single-crystal diffraction data were collected at 293 K on an Oxford Diffraction Xcalibur CCD diffractometer with the graphite-monochromated MoK α radiation ($\lambda = 0.71073$ Å). The programs CrysAlis CCD and CrysAlis Red [74] were used for data collection, cell refinement and data reduction. A multi-scan absorption correction was applied. The structures were solved by direct methods using SHELXS-97 [75] and refined by the full-matrix least squares on F2 using SHELXL-97 [75].

3 Results and Discussion

3.1 General Characterization

There were synthesized complexes with selected lanthanide ions i.e. Nd(III), Eu(III), Tb(III) and Er(III) with 1*H*-pyrazole-3,5-dicarboxylic acid of the general formula Ln₂(Hpdca)₃·*n*H₂O, where Ln = Nd(III), Eu(III), Tb(III) and Er(III); Hpdca = C₅H₂N₂O₄²⁻ and *n* = 6 or 7 (Table A.1). The main purpose of our investigations was to determine influence of different synthetic procedures on the composition, structure and thermal properties of lanthanide coordination polymers. Besides the hydrothermal method (HT), which is commonly used in the synthesis of coordination polymers, mechanochemical (Mech) and classical precipitation approaches (Prep) were also applied.

Taking into account specificity of these methods, different metal precursors were used. Lanthanide(III) nitrates(V) were employed in the hydrothermal and precipitation methods while lanthanide(III) acetates were adapted in mechanochemistry. The application of lanthanide(III) acetate hydrate prevents formation of nitric acid as a by-product of mechanochemical reaction. This strong acid can dissolve the lanthanide complexes, which is an undesirable process during their synthesis. The use of lanthanide(III) acetate leads to the formation of acetic acid which, as a weak acid, does not dissolve the compounds formed in the solid state and can be easily removed by washing with water. The mechanochemical reactions were conducted under the solvent free conditions while water was used as a solvent of precursors in the hydrothermal and precipitation methods.

Taking into consideration the number of water molecules in the obtained complexes, all compounds prepared under the hydrothermal conditions comprise six water molecules exactly as it was observed in the previously reported complexes [71, 72]. Six water molecules appear also in the complexes of Tb(III) synthesized by the other methods. The complexes of Eu(III) and Er(III) obtained by both the mechanochemical and precipitation manners exhibit seven

water molecules similarly to the Nd(III) complex obtained in mechanochemistry. The presence of water molecules in the complexes obtained by the mechanically activated synthesis can be explained by using hydrates of lanthanide acetates.

3.2 X-Ray Characterization

All applied synthesis procedures result in the formation of polycrystalline materials as can be postulated from their diffractograms. It is worth noting that the XRD patterns of compounds obtained under the hydrothermal conditions show excellent quality (Fig. 1). Additionally, the hydrothermally prepared europium(III) complex has grown in the form of crystals suitable for single-crystal X-ray diffractions measurements. The XRD pattern generated from the single-crystal data of europium(III) complex corresponds well with the experimental one for the polycrystalline forms. Besides, the XRD pattern of the europium(III) complex is in good agreement with the diffractograms of all terbium(III) and erbium(III) complexes prepared by different methods. This statement allowed us to conclude that the complexes of Eu(III), Tb(III) and Er(III) are isomorphous in spite of the fact that some of them exhibit different numbers of water molecules (six or seven). Six water molecules appear in the inner coordination sphere of lanthanide(III) ions. An additional water molecule occupies free space in the metal–organic frameworks.

The single-crystal X-ray analysis reveals that the europium(III) complex crystallizes in the monoclinic P2₁/c space group. The unit cell parameters are as follows: *a* = 10.9897(7) Å, *b* = 10.2103(5) Å, *c* = 10.5766(7) Å, β = 100.149(5), *V* = 1168.2(1) Å³, *Z* = 4 (Table A.2). These data are very similar to those of the 2D double-decker coordination polymers reported previously (Fig. 2) [71, 72]. Taking this fact into account it can be concluded that the obtained isomorphous complexes of Eu(III), Tb(III) and Er(III) exhibit the same polymeric crystal structures. In the Eu₂(Hpdca)₃·6H₂O complex, the eight-coordinated europium(III) atoms are coordinated by four Hpdca²⁻ ligands and three water molecules (Fig. 2a). The coordination environment of Eu(III) center consists from four carboxylate oxygen atoms, three oxygen atoms from aqua ligands and one nitrogen atom from pyrazole ring. The bond lengths Eu–O range from 2.343(7) to 2.465(8) Å while Eu–N is 2.519(7) Å (Table A.2). As can be seen in Fig. 2a, 1*H*-pyrazole-3,5-dicarboxylate linker behaves as tetradentate linker binding three different Eu(III) ions in bridging-chelating manner. Carboxylate groups adopt the bidentate-bridging and monodentate modes.

However, the XRD patterns of neodymium(III) complexes obtained under various conditions differ from those of remaining complexes. The experimental XRD patterns of neodymium(III) complexes were also

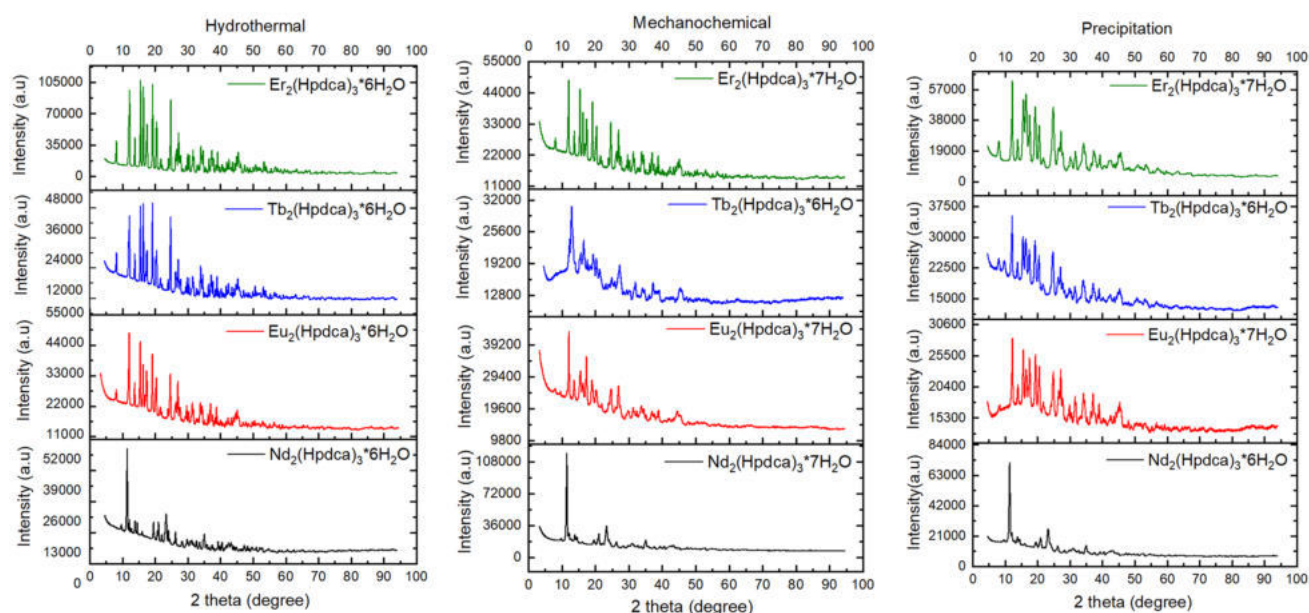


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of lanthanide complexes synthesized by three different methods

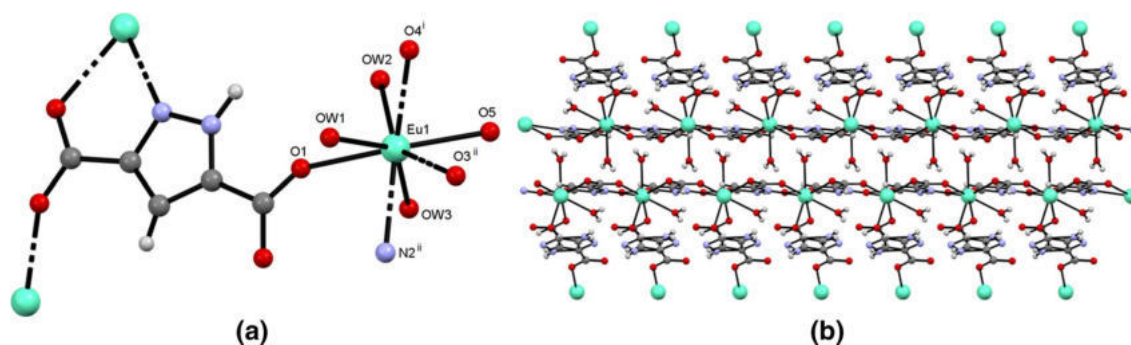


Fig. 2 **a** Central metal environment in $\text{Eu}_2(\text{Hpdca})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ complex; **b** crystal packing of $\text{Eu}_2(\text{Hpdca})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ complex in view along b^* axis. symmetry codes: (i) $x, y+1, z$; (ii) $x, -y+0.5, z-0.5$

compared with that calculated from the single-crystal data published by J. Xia and et. al [72]. The good agreement of such XRD patterns confirms that neodymium(III) complexes obtained by us are isomorphous with those three-dimensional complexes reported in the literature. In such complexes, neodymium atoms are nine-coordinated being surrounded by both 1-*H*-pyrazole-3,5-dicarboxylate and aqua ligands. The organic ligands coordinate neodymium atoms through monodentate, bidentate-bridging and bidentate-chelating carboxylate groups and one nitrogen atom from the pyrazole moiety [72].

3.3 Infrared Spectroscopy

The determination of deprotonation degree of 1-*H*-pyrazole-3,5-dicarboxylic acid in metal complexes was made based of the infrared spectra of free acid and its complexes (Fig. A.1).

This dicarboxylic acid belongs to the group of the ligands where besides deprotonation of COOH groups also aromatic ring can be deprotonated. The infrared spectrum of H_3pdca displays a relatively strong band at 3203 cm^{-1} assigned to the stretching vibrations of OH from the COOH groups as well as water molecules (monohydrate of acid was used in the syntheses). Broadening of such band indicates the

presence of hydrogen bonds with participation of OH groups from COOH. Additionally, the infrared spectrum of acid shows also a band at 3142 cm^{-1} derived from the stretching vibrations of N–H group from the pyrazole ring. In the range $3000\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ bands associated with the stretching vibrations of C–H groups and hydrogen bonds appear. The carboxylic groups give a very strong band at 1687 cm^{-1} assigned to the stretching vibrations of carbonyl groups $\nu(\text{C}=\text{O})$. The band at 1243 cm^{-1} was ascribed to the deformation vibrations of C–O–H moieties from the carboxylic groups. The several sharp bands at: 1557 , 1489 , 1445 , 1392 , 1317 , 1276 and 1204 cm^{-1} were attributed to the stretching and bending vibrations of the pyrazole ring [76–78].

The ATR-FTIR spectra of all investigated lanthanide complexes show clearly the presence of water molecules in their structures (Fig. A.2). In the wavenumber range $3500\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$ the infrared spectra exhibit a broad band assigned to the stretching vibrations of O–H groups from the water molecules which take part in the hydrogen bonds. Additionally, in the above mentioned region, a weak sharp band with the maximum in the range $3134\text{--}3130\text{ cm}^{-1}$ is observed (complexes of Eu, Tb and Er) due to stretching vibrations of N–H group from the pyrazole ring [76–78]. This band is slightly shifted towards the lower wavenumber compared with its position in the free acid. This can be explained in terms of changes in the electron density on the ring atoms as a result of metal coordination through the carboxylate groups and nitrogen atom (position 2 in the pyrazole ring). Interestingly, in the neodymium complexes the stretching vibrations of N–H group appear in the similar position (3146 cm^{-1}) to that of the free acid. This observation confirms the structural diversity between neodymium and other complexes.

The characteristic bands from the carboxylic groups disappeared in the infrared spectra of metal complexes. On the other hand, new very diagnostic bands from the carboxylate groups are observed on the spectra of all complexes which is indicative of deprotonation of COOH groups and metal ions coordination. In the spectra of isomorphous complexes (Eu, Tb and Er), asymmetric and symmetric stretching vibrations of carboxylate groups appear in the ranges: $1597\text{--}1579$ and $1359\text{--}1348\text{ cm}^{-1}$, respectively [56–64]. A very similar position of bands derived from stretching vibrations of carboxylate groups suggests the same coordination modes of COO groups in the Eu, Tb and Er complexes. However, the ATR-FTIR spectra of neodymium complexes show very similar wavenumbers of stretching asymmetric vibrations of carboxylate groups ($1589\text{--}1586\text{ cm}^{-1}$) whereas the symmetric stretching vibrations of COO are shifted towards lower (1312 cm^{-1}) wavenumbers compared to the remaining complexes. This fact points out to different coordination behaviour of carboxylate groups in the 1*H*-pyrazole-3,5-dicarboxylate ligands in the Nd complexes. This conclusion

is in good agreement with the above statement about the coordination mode of 1*H*-pyrazole-3,5-dicarboxylate linker in the obtained Nd complexes [72].

3.4 Thermal Analysis in Air

Thermal behaviour of free 1*H*-pyrazole-3,5-dicarboxylic acid as well as the investigated lanthanide coordination polymers was studied by the TG, DTG and DSC methods in the air atmosphere (Fig. 3). The 1*H*-pyrazole-3,5-dicarboxylic acid is thermally sustained up to 92°C . Further heating leads to the dehydration process in the range $93\text{--}140^\circ\text{C}$ connected with the mass loss of 10.07% corresponding to the release of one water molecule (calc. mass loss of 10.34%). This step is accompanied by the endothermic effect (onset point: 103°C , peak top at 122°C) with the value of dehydration enthalpy of 49.14 kJ/mol . In the temperature range of $141\text{--}260^\circ\text{C}$ a plateau on the TG curve of the acid dehydrated form is observed. Above 212°C , some structural transformations in the solid state take place as can be postulated from the presence of very weak endothermic effects on the DSC curve. At a higher temperature, melting and decomposition processes occur with the significant mass loss of 83% . Above processes are accompanied by the endothermic effect with the peak top at 297°C (onset point: 293°C) with the value of enthalpy of 73.40 kJ/mol . Above 318°C , some solid residue (about 7%) appears. During further heating, this residue is burnt up to 640°C . This process is accompanied by the exothermic effect on the DSC curve.

The recorded thermoanalytical curves of the complexes obtained by different methods are given in Figs. 4, 5, 6, 7 and 8. The results from the thermal analysis made in the air atmosphere are summarized in Table 1. The metal complexes obtained under the hydrothermal conditions show the

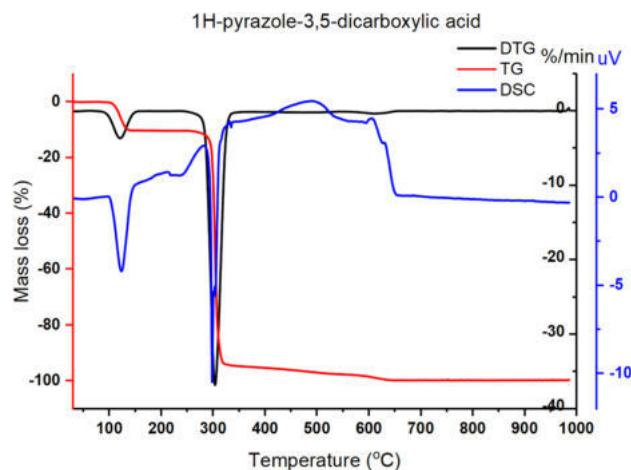


Fig. 3 TG, DTG and DSC curves of free 1*H*-pyrazole-3,5-dicarboxylic acid in air atmosphere

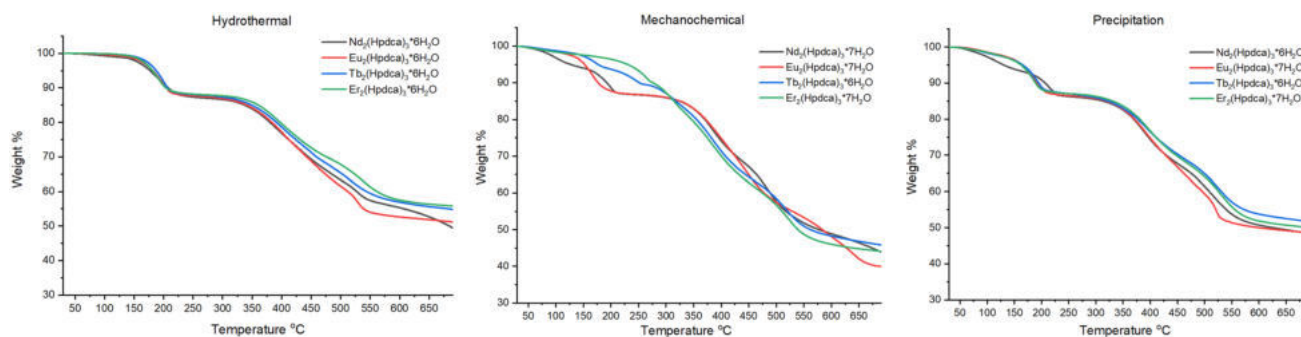


Fig. 4 TG curves of investigated lanthanide complexes in nitrogen atmosphere

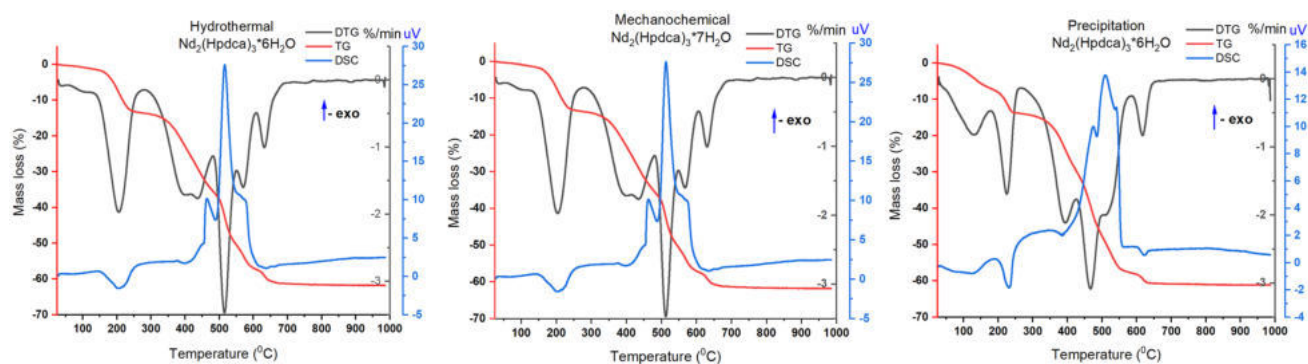


Fig. 5 TG, DTG and DSC curves of $\text{Nd}_2(\text{Hpdca})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ complexes in air atmosphere

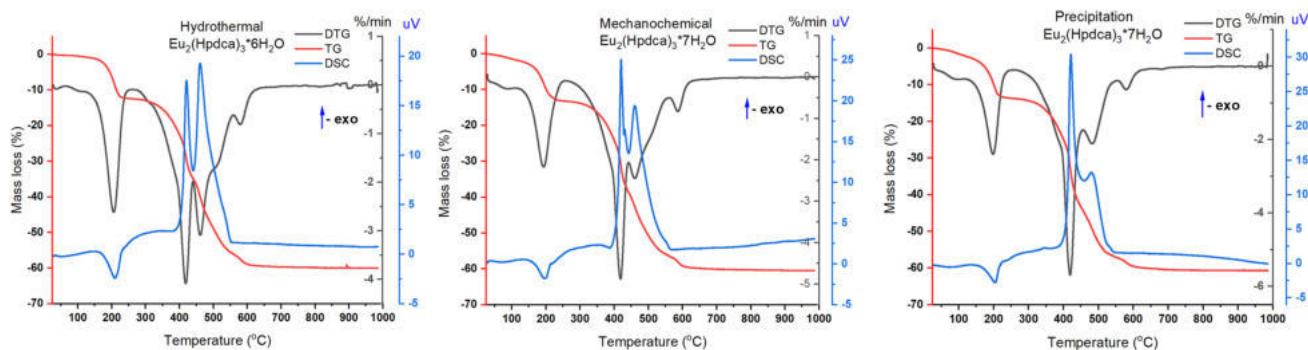


Fig. 6 TG, DTG and DSC curves of $\text{Eu}_2(\text{Hpdca})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ complexes in air atmosphere

highest thermal stability. The complexes of Eu(III), Tb(III) and Er(III) are stable up to 88, 115 and 81 °C, respectively. The hydrothermally prepared Nd(III) complex as well as the other compounds synthesized by the mechanochemistry and precipitation methods are stable only up to 30 °C. Heating of the complexes results in the removal of water molecules which takes place in the temperature range 30–268 °C. The recorded mass losses given in Table 1 correspond to the release of six or seven water molecules. From the shapes of TG, DTG and DSC curves it can be stated that the

dehydration process in the complexes obtained under the hydrothermal conditions occurs in one step. On the other hand, in the metal complexes prepared by the alternative methods, the loss of water molecules proceeds in two hardly distinguishable stages in the wider temperature range.

Taking into account the characteristics of endothermic effects associated with the water molecules release during dehydration some observations were made. Considering the values of enthalpy of dehydration process in the series of complexes with the same metal ion, the highest value

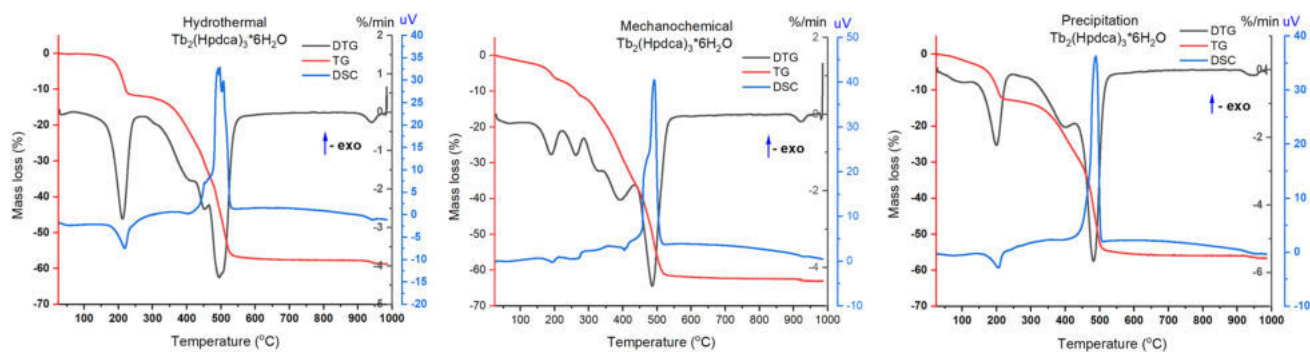


Fig. 7 TG, DTG and DSC curves of $Tb_2(Hpdca)_3 \cdot nH_2O$ complexes in air atmosphere

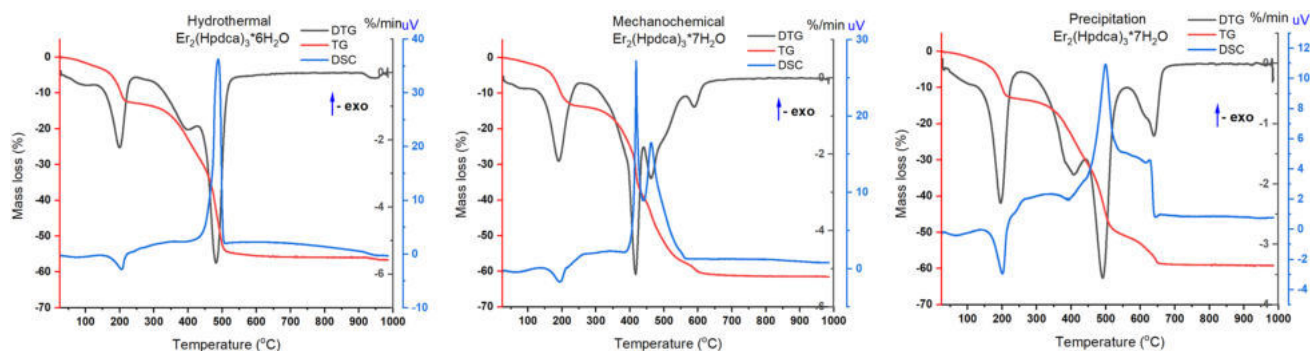


Fig. 8 TG, DTG and DSC curves of $Er_2(Hpdca)_3 \cdot nH_2O$ complexes in air atmosphere

is found for the complex prepared under the hydrothermal conditions (261–335 kJ/mol). The lowest values of endothermic effect associated with the dehydration process were recorded for the complexes synthesized by precipitation method (154–239 kJ/mol). These observations can be explained based on different energy delivery methods during the complexes synthesis. The hydrothermal approach is characterized by heating under the autogenous pressure for a long period of time which results in the formation of crystals. The structures are largely ordered and removal of strongly bound water molecules requires more energy. On the other hand, in mechanochemistry and precipitation method, a relatively short period of time of energy input is not sufficient for formation of highly crystalline compounds in which water molecules are very tightly bound.

As can be seen from the TG curves and data given in Table 1, the dehydrated forms of complexes are unstable. Removal of coordinated water molecules from the structures of investigated compounds leads to the collapse of metal–organic frameworks and their decomposition. This process begins in the temperature range 241–272 °C. Above such temperature, decomposition along with burning of organic fragments of compounds in the overlapping steps takes place. These processes are accompanied by strong exothermic effects. In the case of terbium complexes, above

530 °C some intermediate solid products are formed which is most probably $Tb_2(CO_3)_3$. This compound is thermally stable up to 930 °C and then transforms into Tb_4O_7 [49, 50, 56, 58].

3.5 Identification of Gaseous Products of Free Ligand and Complexes Decomposition

The TG-FTIR technique was employed to determine pyrolysis mechanisms of the hydrothermally synthesized complexes in the nitrogen atmosphere. The analysis of gaseous products of thermal decomposition of the prepared complexes allows for better understanding their thermal behaviour in the inert atmosphere and identification of decomposition products. Among others, it allows to determine the presence of water molecules in the complex structures and the stability of metal–ligand bonds. First of all, thermal decomposition of free 1*H*-pyrazole-3,5-dicarboxylic acid was examined and the volatile products of its degradation were identified based on their FT-IR spectra. As can be deduced from the recorded infrared spectra of evolved gases (Figs. 9 and 10, Fig. A.3, Table 2), decomposition of free acid occurs in three main stages: (1) dehydration process, (2) decarboxylation process and (3) pyrazole volatilization. During heating of ligand in the nitrogen, water

Table 1 Data from thermal analysis of prepared complexes recorded in air atmosphere

	ΔT_1 (°C)	Mass loss (%)		ΔT_2 (°C)	Mass loss (%)		ΔH (kJ/mol)	Onset point (°C)	Peak top (°C)
		Found	Calc		Found	Calc			
Hydrothermally obtained complexes									
$\text{Nd}_2(\text{Hpdca})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	30–262	13.03	12.57	272–730	60.85	60.81	331.438	160.73	204.13
$\text{Eu}_2(\text{Hpdca})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	88–228	11.77	12.36	245–780	59.96	59.72	261.446	175.03	209.73
$\text{Tb}_2(\text{Hpdca})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	115–242	11.76	12.65	264–948*	60.51	57.92	335.683	184.81	217.91
$\text{Er}_2(\text{Hpdca})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	81–243	11.63	11.93	257–727	57.73	57.76	263.47	173.88	206.3
Mechanochemically obtained complexes									
$\text{Nd}_2(\text{Hpdca})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	30–246	14.21	14.37	256–762	62.03	61.62	186.071	203.18	230.42
$\text{Eu}_2(\text{Hpdca})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	30–242	13.58	14.12	259–675	60.58	60.55	259.823	165.89	199.42
$\text{Tb}_2(\text{Hpdca})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	30–268	11.61	11.93	270–598	61.91	60.05	219.89	170.75	195.01
$\text{Er}_2(\text{Hpdca})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	30–243	13.16	12.69	260–679	61.07	61.47	307.309	159.78	194.42
Precipitated complexes									
$\text{Nd}_2(\text{Hpdca})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	30–246	13.65	12.57	263–660	60.72	60.82	154.869	204.57	230.79
$\text{Eu}_2(\text{Hpdca})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	30–241	13.58	13.65	252–701	60.39	58.52	222.807	167.65	204.08
$\text{Tb}_2(\text{Hpdca})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	30–232	12.64	11.93	241–671	55.78	54.38	203.051	172.01	205.21
$\text{Er}_2(\text{Hpdca})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	30–234	12.95	13.65	242–672	58.75	58.55	239.522	167.26	201.28

ΔT_1 —temperature range of dehydration process

ΔT_2 —temperature range of $\text{Ln}_2(\text{Hpdca})_3$ decomposition

ΔH —value of enthalpy of dehydration process

Peak top—temperature of maximum in endothermic peak

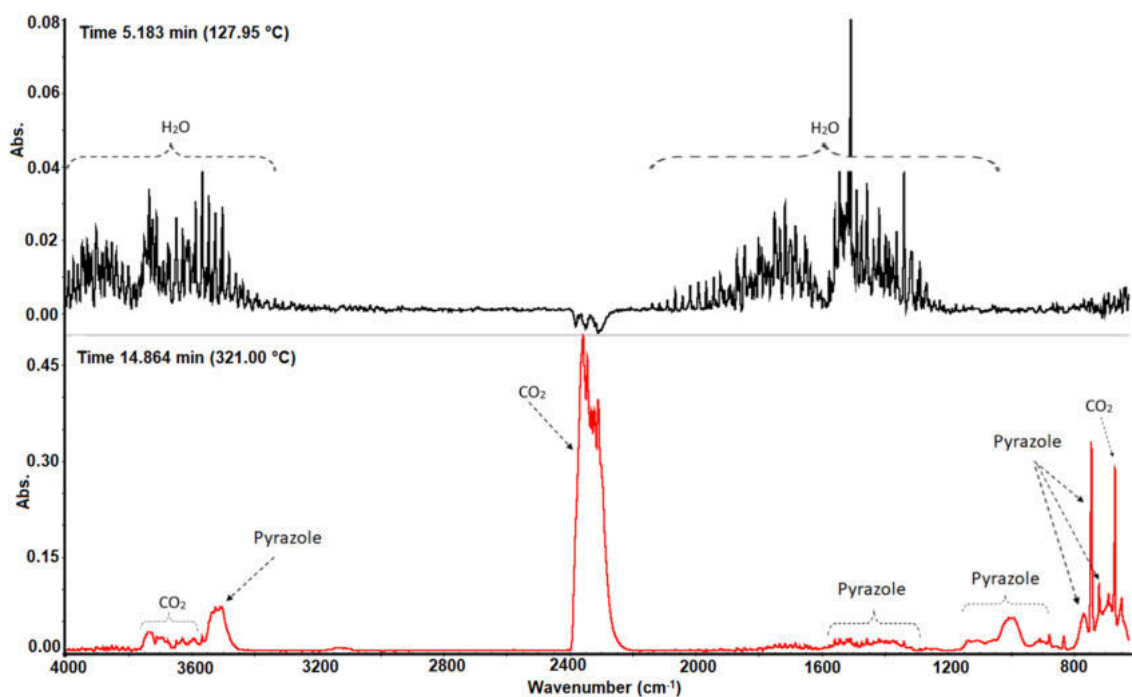


Fig. 9 The FTIR spectra of gaseous products of 1H-pyrazole-3,5-dicarboxylic acid decomposition (nitrogen atmosphere)

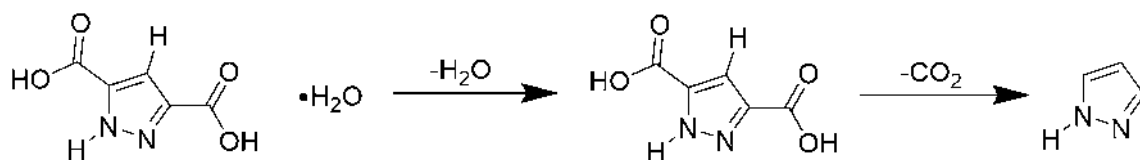


Fig. 10 Decomposition mechanism of 1H-pyrazole-3,5-dicarboxylic acid monohydrate

Table 2 The time and temperature ranges of the release of the main gaseous products of thermal decomposition of the synthesized complexes

Complex/gaseous product	H ₃ pdca	Nd ₂ (Hpdca) ₃ ·6H ₂ O	Eu ₂ (Hpdca) ₃ ·6H ₂ O	Tb ₂ (Hpdca) ₃ ·6H ₂ O	Er ₂ (Hpdca) ₃ ·6H ₂ O
H ₂ O	3.9–10 min (102.74–220.78 °C)	2–16 min (62.16–340.67 °C)	3–14 min (87.37–303.78 °C)	3–13 min (87.37–286.57 °C)	3–13 min (87.37–286.57 °C)
CO ₂	11.9–30 min (261.98–626.65 °C)	10–30 min (220.78–625.65 °C)	12–30 min (266.89–626.56 °C)	12–30 min (266.89–626.56 °C)	12–30 min (266.89–626.56 °C)
Pyrazole (C ₃ H ₄ N ₂)	14–26 min (303.78–544.17 °C)	–	18–21 min (386.78–446.42 °C)	18–22 min (386.78–466.09 °C)	18–21 min (386.78–446.42 °C)
Hydrogen cyanide (HCN)	–	–	22–30 min (466.09–626.56 °C)	22–30 min (466.09–626.56 °C)	21–32 min (446.42–667.13 °C)
Hydrazine (N ₂ H ₄)	–	–	28–30 min (585.98–626.65 °C)	27–30 min (566.3–626.56 °C)	28–32 min (585.98–667.13 °C)
Ammonia (NH ₃)	–	–	28–30 min (585.98–626.65 °C)	27–30 min (566.3–626.56 °C)	28–32 min (585.98–667.13 °C)
Aliphatic Isocyanate (RNCO)	–	22–28 min (446.09–585.98 °C)	25–28 min (525.73–585.98 °C)	25–28 min (525.73–585.98 °C)	25–28 min (525.73–585.98 °C)

molecules are released at first. They give very diagnostic sharp bands in the wavenumber ranges of 3900–3000 and 1800–1300 cm⁻¹ attributed to the stretching and deformation vibrations of OH groups (Figs. 9 and 10). The water molecules release is observed during the time from 3.9 min to 8 min (Table 2), which is related to the temperature range 102.74–220.78 °C. The dehydrated form of acid is temporarily thermally stable up to 238 °C. The next stage of ligand degradation is connected with the decarboxylation process during which carbon dioxide (CO₂) molecules are released. Strong, well-defined absorption bands in the region 2400–2200 cm⁻¹ as well as those at 699 cm⁻¹ are associated with the stretching and deformation vibrations of CO₂ [79, 80]. The evolution of carbon dioxide molecules takes place from 11.9 (261.98 °C) minute and lasts 30 min (up to 626.65 °C) until the end of decomposition. During the decarboxylation process, free pyrazole molecules are produced, which are observed in the volatile decomposition products. Pyrazole molecules are evolved from 14 to 26 min of decomposition, in the temperature range 303.78–544.17 °C. Broad absorption bands in the wavenumber ranges of 3600–400, 1500–1350 cm⁻¹ as well as sharp absorption bands at 775, 750 and 725 cm⁻¹ were assigned to the stretching modes of NH and CH groups, skeletal bands and CH out-of-plane bending vibrations of pyrazole molecules, respectively [78, 81].

The FTIR spectra of evolved gaseous products during the thermal decomposition in the N₂ atmosphere of the prepared complexes are shown in Figs. 11, 12, 13 and 14, Figures A.3–A.7 and Table 2. The proposed mechanism of complex decomposition in the nitrogen atmosphere is given in Fig. 15. Water molecules release takes place for all metal complexes as indicated by the presence of stretching and deformation modes of OH groups in the ranges 4000–3000 and 2000–1300 cm⁻¹, respectively. The neodymium complex exhibits the lowest thermal stability and liberated water molecules are observed above 62 °C while in the case of other complexes above 87 °C. The most intense evolution of water molecules due to the dehydration process is observed in the range of 2–16 min, which is related to the temperature range of 62.16–340.67 °C. Further heating of unstable products of dehydration results in the decomposition process connected with mass losses observed on the TG curves. At first, the decarboxylation process of the investigated complexes takes place as a result of breaking Ln–O_{carb.} and pyrazole–COO bonds. The evolution of carbon dioxide molecules is noticed. The characteristic bands derived from CO₂ (bands in the region 2400–2200 cm⁻¹ and below 800 cm⁻¹) were observed from 220.78 °C for the Nd complex (from 266 °C for the other complexes) almost up to the end of all experiments. Taking into account the fact

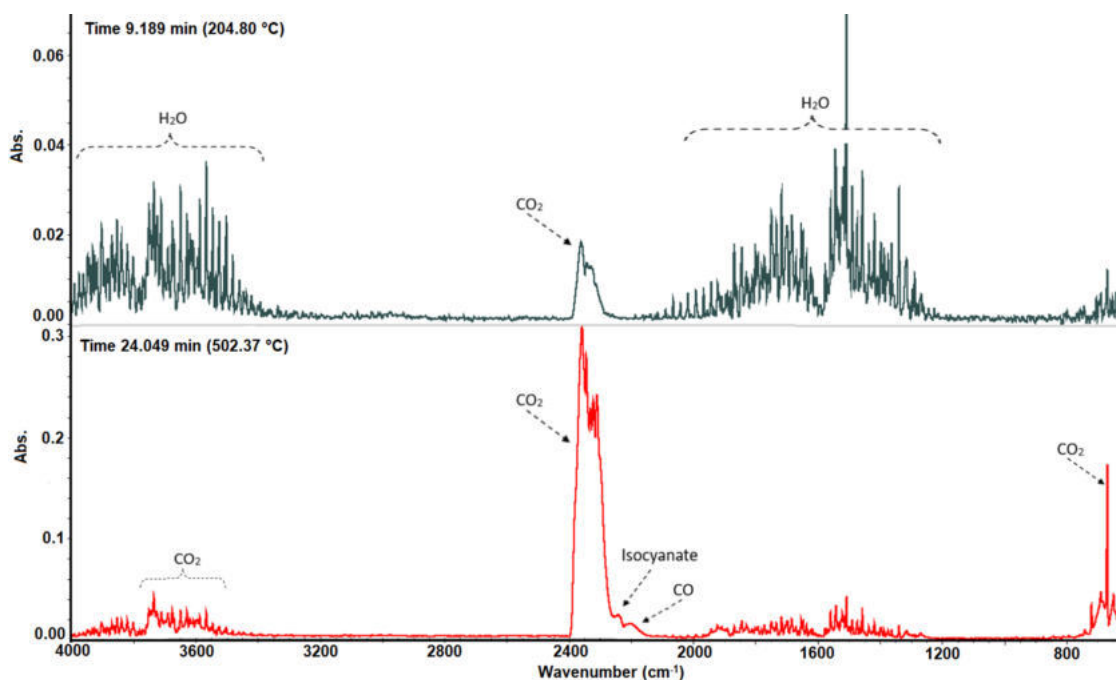


Fig. 11 The FTIR spectra of volatile products of $\text{Nd}_2(\text{Hpdca})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ complex decomposition (nitrogen atmosphere)

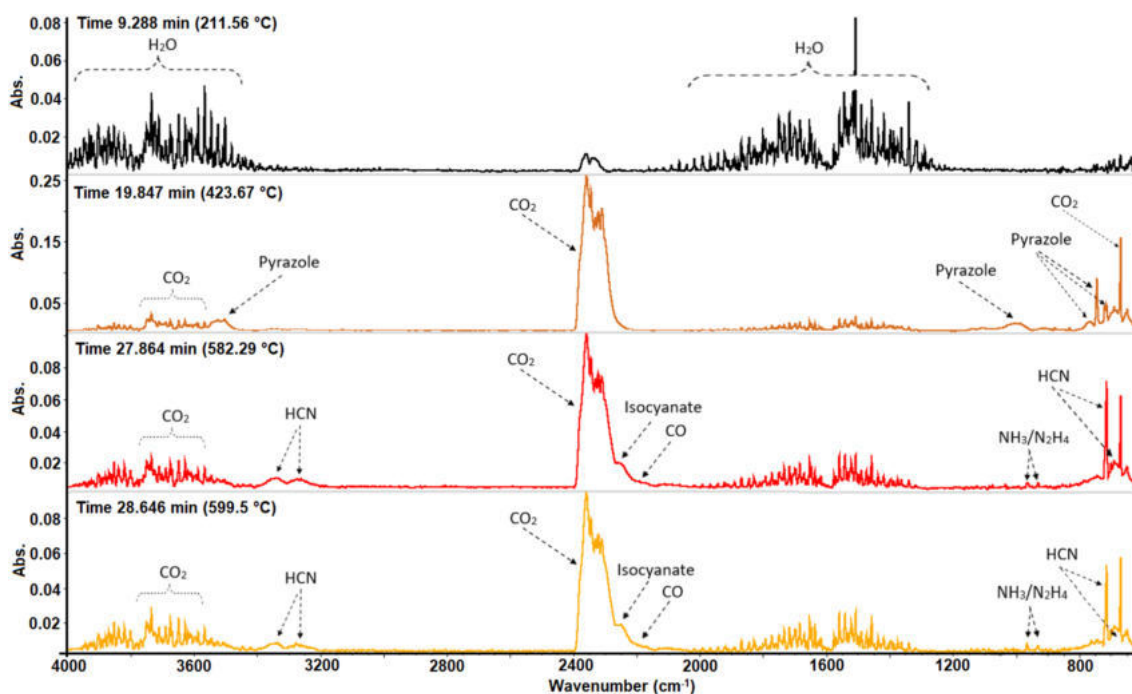


Fig. 12 The FTIR spectra of volatile products of $\text{Eu}_2(\text{Hpdca})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ complex decomposition (nitrogen atmosphere)

that the carboxylate groups were bound with lanthanide centers in different modes, the CO_2 molecules evolved continuously. It can be assumed that at the lowest temperature the monodentate COO groups were transformed into CO_2 and next released from the structure. On the

other hand, the carboxylate groups which participated in the formation of a five-membered ring as a result of coordination lanthanide atom by carboxylate oxygen atom and adjacent nitrogen atom from the pyrazole ring are more strongly bound due to high thermal stability of such

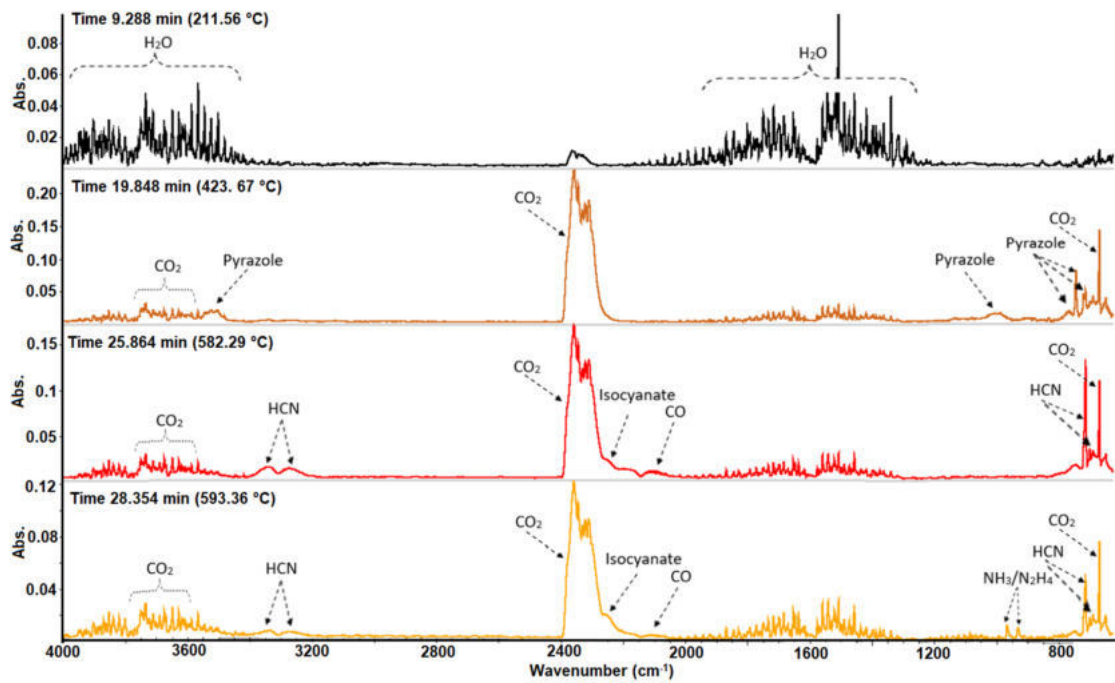


Fig. 13 The FTIR spectra of volatile products of $Tb_2(Hpdca)_3 \cdot 6H_2O$ complex decomposition (nitrogen atmosphere)

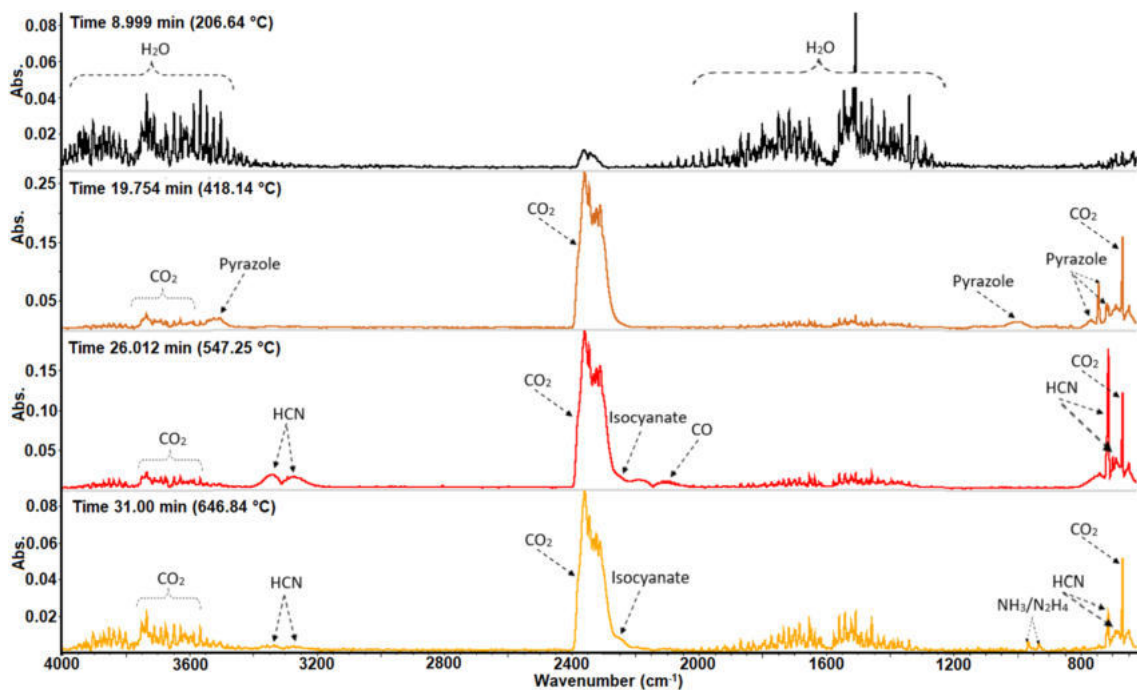


Fig. 14 The FTIR spectra of volatile products of $Er_2(Hpdca)_3 \cdot 6H_2O$ complex decomposition (nitrogen atmosphere)

chelate moieties. That is why the decarboxylation process of such groups occurs at a higher temperature. The detailed analysis of the gaseous products of complexes decomposition (Table 2) along with the temperature of their evolution allowed finding the pyrazole molecules as

a product of organic linker decomposition. Interestingly, only decomposition of Eu, Tb and Er complexes leads to the pyrazole molecules evolution in the temperature range 386.78–446.42 °C. Broad absorption bands in the ranges of 3600–3400, 1500–1350, 1150–1100, 1050–950 cm^{-1}

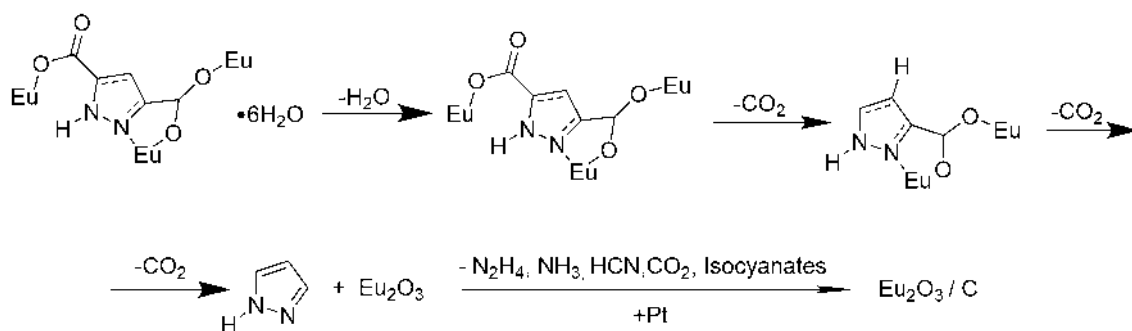


Fig. 15 Proposed pyrolysis mechanism for $\text{Eu}_2(\text{Hpdca})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ complex

and sharp bands with a wavenumber at 750, 725 and 775 cm^{-1} testify to the vibrations of the pyrazole molecule. The lack of pyrazole molecules among volatile products of neodymium complex thermal decomposition can be explained in terms of its different crystal structure.

In the further stage of decomposition, such gases as hydrogen cyanide, hydrazine, ammonia, and isocyanates are released. The bands in the ranges 3400–3200, 1450–1380 and 750–650 cm^{-1} originated from the stretching vibrations of C–H and C = N groups of evolved hydrogen cyanide molecules. The ammonia and hydrazine molecules give very weak bands in the range 3350–3195 cm^{-1} and double band with maxima at 970 and 930 cm^{-1} assigned to the stretching and deformation vibrations of N–H groups, respectively [79]. The FTIR spectra of volatile products of complexes decomposition show diagnostic bands from the ammonia and hydrazine molecules in the temperature range 566–667 °C. Hydrogen cyanide molecules are observed in the temperature range 446–667 °C. The formation of these gases can be explained by decomposition of volatile pyrazole molecules. It can be assumed that during pyrolysis of the investigated complexes, some solid intermediate lanthanide compounds along with carbon residues are formed. These products may act as catalysts of pyrazole molecules decomposition. Additionally, the catalytic process can be enhanced by material of the crucibles i.e. platinum which is regarded as a catalyst of many reactions in the gaseous phase [79]. In comparison to the free acid decomposition, also aliphatic isocyanates (RNCO) are formed as volatile products of metal complexes decomposition. They give absorption bands in the range 2300–2200 cm^{-1} due to the asymmetric stretching vibrations of –NCO group [79, 82]. It is worth noting that this gaseous product is formed from neodymium complex decomposition above 446 °C while from the other complexes above 586 °C. Such differences in the temperature of isocyanate species emanation confirm a structural diversity of neodymium and other lanthanide complexes.

4 Conclusions

In summary, we have obtained the coordination polymers of Nd(III), Eu(III), Tb(III) and Er(III) ions with *H*-pyrazole-3,5-dicarboxylate linker by hydrothermal, mechanochemical and precipitation methods. It is interesting to note that that all prepared coordination polymers are crystalline, even in the mechanochemistry approach. Different synthesis strategies allowed to obtain the same final products. The complexes of Eu(III), Tb(III) and Er(III) are isomorphous while the Nd(III) complexes exhibit a different crystal structure. Moreover, application of the hydrothermal method improved the crystallinity of synthesized materials which finally resulted in the formation of single crystals of the Eu(III) complex.

The hydrothermal conditions lead to the complexes with the highest thermal stability (except the neodymium complex) and the strongest bonding of water molecules. Considering further stages of complexes decomposition, it can be concluded that the way of energy supply during the synthesis does not affect on the thermal stability of intermediate products of complexes heating and the pathways of their decomposition are similar. The gaseous products of free acid and investigated complexes pyrolysis in the nitrogen atmosphere were identified. The free linker degrades mainly with formation of volatile products such as: water, carbon dioxide and pyrazole. The pyrolysis of metal complexes is strongly affected by their crystal structures. Water, carbon dioxide and some aliphatic isocyanates were identified as gaseous products of neodymium complex decomposition. The pyrolysis process of europium, terbium and erbium complexes took place with an entirely different mechanism. Degradation of those complexes in the nitrogen results in the formation of not only water and carbon dioxide molecules but also pyrazole molecules. Interestingly, compared to free acid also the products of pyrazole degradation such as: ammonia, hydrazine and hydrogen cyanide were distinguished. Considering this fact, it can be postulated that solid products

of the lanthanide decomposition have catalytic influence on pyrazole molecules degradation.

Supplementary Information The online version contains supplementary material available at <https://doi.org/10.1007/s10904-021-02018-w>.

Open Access This article is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License, which permits use, sharing, adaptation, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons licence, and indicate if changes were made. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons licence, unless indicated otherwise in a credit line to the material. If material is not included in the article's Creative Commons licence and your intended use is not permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use, you will need to obtain permission directly from the copyright holder. To view a copy of this licence, visit <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

References

- Ch. Janiak, J.K. Vieth, *New J. Chem.* **34**, 2366 (2010)
- M. Eddaoudi, H. Li, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 1391 (2000)
- S.L. James, *Chem. Soc. Rev.* **32**, 276 (2003)
- M.D. Allendorf, V. Stavila, *Cryst. Eng. Comm.* **17**, 229 (2015)
- S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 2334 (2005)
- J.R. Li, R.J. Kuppler, H.C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* **38**, 1477 (2009)
- A.R. Millward, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 17998 (2005)
- M.D. Allendorf, C.A. Bauer, R.K. Bhakta, R.J.T. Houk, *Chem. Soc. Rev.* **38**, 1330 (2009)
- J. Wen, Y. Fang, G. Zeng, *Chemosphere* **201**, 627 (2018)
- Kh.M. Elsbawy, A.M. Fallatah, *J. Inorg. J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **28**, 2865 (2018)
- P. Horcajada, R. Gref, T. Baati, P.K. Allan, G. Maurin, P. Couvreur, G. Férey, R.E. Morris, C. Serre, *Chem. Rev.* **112**, 1232 (2012)
- A. Corma, H. Garcí'a, F.X. Llabre's i Xamena, *Chem. Rev.* **110**, 4606 (2010)
- M. Eddaoudi, J. Kim, N.L. Rosi, D.T. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Science* **295**, 469 (2002)
- S.Y. You, L. Li, J.Y. Zou, K.H. Chen, S.W. Zhang, *J. Inorg. J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **30**, 410 (2020)
- L.E. Kreno, K. Leong, O.K. Farha, M. Allendorf, R.P. Van Duyne, J.T. Hupp, *Chem. Rev.* **112**, 1105 (2012)
- K. Vellingiri, A. Deep, K.H. Kim, A.C.S. Appl. Mater. Interfaces **8**, 29835 (2016)
- B. Chocarro-Ruiz, J. Pérez-Carvajal, C. Avci, O. Calvo-Lozano, M.I. Alonso, D. Maspocho, L.M. Lechuga, *J. Mater. Chem. A* **6**, 13171 (2018)
- Y. Yang, X.X. Qi, H.R. Chen, X.Y. Wang, X.L. Yang, Y.Y. Tu, T. Zhou, T. Jiang, F. Wang, Z. Chen, Y.C. Ju, *J. Inorg. J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **30**, 4289 (2020)
- Y. Hasegawa, Y. Kitagawa, *J. Mater. Chem. C* **7**, 7494 (2019)
- D. Wei, Y. Xin, Y. Rong, Y. Li, C. Zhang, Q. Chen, S. Qin, W. Wang, Y. Hao, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **30**, 1121 (2020)
- W.P. Lustig, J. Li, *Coord. Chem. Rev.* **373**, 116 (2018)
- B. Li, Y.Y. Jiang, Y.Y. Sun, Y.J. Wang, M.L. Han, Y.P. Wu, L.F. Ma, D.S. Li, *Dalton Trans.* **49**, 14854 (2020)
- B. Chen, G. Qian, *Metal-Organic Frameworks for Photonics Applications* (Springer, Berlin, 2014), pp. 27–80
- D. Huang, X. Wu, J. Tian, X. Wang, Z. Zhou, D. Li, *Chin. Chem. Lett.* **19**, 845 (2018)
- W.P. Lustig, S. Mukherjee, N.D. Rudd, A.V. Desai, J. Li, S.K. Ghosh, *Chem. Soc. Rev.* **46**, 3242 (2017)
- W. Zhou, D.D. Huan, Y.P. Wu, J. Zhao, T. Wu, J. Zhang, D.S. Li, C. Sun, P. Feng, X. Bu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **58**, 4227 (2019)
- M.L. Han, G.X. Wen, W.W. Dong, Z.H. Zhou, Y.P. Wu, J. Zhao, D.S. Li, L.F. Ma, X. Bu, *J. Mater. Chem. C* **5**, 8469 (2017)
- M. Dincă, F. Léonard, *MRS Bull.* **41**, 854 (2016)
- C. Pagis, M. Ferbinteanu, G. Rothenberg, S. Tanase, *ACS Catal.* **6**, 6063 (2016)
- Y. Zhao, Z. Song, X. Li, Q. Sun, N. Cheng, S. Lawes, X. Sun, *Energy Storage Mater.* **2**, 35 (2016)
- H. Li, Y. Li, H. Cheng, Q. Yang, J. Xiong, Y. Ma, L. Ding, C. Zeng, *J. Inorg. J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **30**, 2645 (2020)
- Y. Chen, S. Ma, *Rev. Inorg. Chem.* **32**, 81 (2012)
- B. Lia, H.M. Wen, Y. Cui, G. Qian, B. Chen, *Prog. Polym. Sci.* **48**, 40 (2015)
- M.D. Allendorf, C.A. Bauer, R.K. Bhakta, R.J.T. Houka, *Chem. Soc. Rev.* **38**, 1330 (2009)
- M. Kumar, H.N. Sheikh, A. Fraconetti, J.K. Zareba, S.C. Sahoo, A. Frontera, *New J. Chem.* **43**, 2179 (2019)
- L. Zhao-Hao, L.P. Xue, L.L. Shan, B.T. Zhao, J. Kan, W.P. Su, *Cryst. Eng. Comm.* **16**, 10824 (2014)
- R. Łyszczek, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* **86**, 239 (2009)
- R. Łyszczek, L. Mazur, *Polyhedron* **41**, 7 (2012)
- L. Pan, N. Ching, X. Huang, J. Li, *Chem. Eur. J.* **7**, 4431 (2001)
- C. Janiak, *Dalton Trans.* (2003). <https://doi.org/10.1039/b305705b>
- G.X. Zhang, W. Zhang, Z. Han, *Inorg. Chem. Commun.* **12**, 982 (2009)
- J. Zhao, L. La-Sheng, H. Rong-Bin, L.S. Zheng, *Dalton Trans.* (2008). <https://doi.org/10.1039/b806615a>
- R. Seetharaj, P.V. Vandana, P. Arya, S. Mathew, *Arab. J. Chem.* **12**, 295 (2019)
- L. Pan, T. Frydel, M.B. Sander, X. Huang, J. Li, *Inorg. Chem.* **40**, 1271 (2001)
- Y.R. Lee, J. Kim, W.S. Ah, *Korean J. Chem. Eng.* **30**, 1667 (2013)
- N. Stock, S. Biswas, *Chem. Rev.* **112**, 933 (2012)
- R. Łyszczek, L. Mazur, A. Ostasz, A. Bartyzel, H. Głuchowska, *Sci. Technol.* **35**, 677 (2017)
- R. Łyszczek, I. Rusinek, J. Sienkiewicz-Gromiuk, M. Iwan, O. Pavlyuk, *Polyhedron* **159**, 93 (2019)
- R. Łyszczek, H. Głuchowska, B. Cristóvão, B. Tarasiuk, *Thermochim. Acta* **645**, 16 (2016)
- R. Łyszczek, Z. Rzączyńska, A. Kula, A. Gładysz-Płaska, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **92**, 347 (2011)
- D.J. Tranchemontagne, J.R. Hunt, O.M. Yaghi, *Tetrahedron* **64**, 8553 (2008)
- W. Mori, S. Takamizawa, *J. Solid State Chem.* **152**, 120 (2000)
- D. Chen, J. Zhao, P. Zhang, S. Dai, *Polyhedron* **162**, 59 (2019)
- Z. Wang, Z. Li, M. Ng, P.J. Milner, *Dalton Trans.* (2020). <https://doi.org/10.1039/d0dt01240h>
- M. Klimakow, P. Klobes, A.F. Thunemann, K. Rademann, F. Emmerling, *Chem. Mater.* **22**, 5216 (2010)
- R. Łyszczek, A. Ostasz, A. Bartyzel, A. Lipke, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **92**, 347 (2011)
- A. Ostasz, R. Łyszczek, L. Mazur, J. Sienkiewicz-Gromiuk, I. Rusinek, *Z. Rzączyńska, J. Anal. Appl. Pyrolysis* **99**, 203 (2013)
- R. Łyszczek, *J. Therm. Anal. Calorim.* **108**, 1101 (2012)
- R. Łyszczek, L. Mazur, *Cent. Eur. J. Chem.* **10**, 1165 (2012)
- R. Łyszczek, L. Mazur, *Inorg. Chem. Commun.* **15**, 121 (2012)

61. R. Łyszczek, M. Iwan, J. Therm. Anal. Calorim. **103**, 633 (2011)
62. R. Łyszczek, Thermochim. Acta **509**, 120 (2010)
63. R. Łyszczek, J. Therm. Anal. Calorim. **93**, 833 (2008)
64. M. Iwan, R. Łyszczek, A. Ostasz, Z. Rzączyńska, J. Therm. Anal. Calorim. **88**, 157 (2007)
65. N. Ching, L. Pan, X.Y. Huang, J. Li, Acta Cryst. C **56**, 1124 (2000)
66. S. Fa-Nia, Y. Ting-Hai, Inorg. Chim. Acta. **412**, 79 (2014)
67. Y. Xing, Y. Liu, X. Xue, X. Wang, L. Wei, Inorg. Chem. Commun. **84**, 153 (2017)
68. J. Qi, Q.L. Wang, A.P. Zhang, J.L. Tian, Y. Shi-Ping, P. Cheng, Y. Guang-Ming, L. Dai-Zheng, C. R. Chim. **17**, 490 (2014)
69. K.M. Szécsényi, V.M. Leovac, R. Petkovi, K. Jaimovi, G. Pokol, J. Therm. Anal. Calorim. **90**, 899 (2007)
70. B. Barta Holló, L.S. Vojinović Ješić, M.M. Radanović, M.V. Rodić, Ž.K. Jaćimović, K.M. Szécsényi, J. Therm. Anal. Calorim. **142**, 451 (2020)
71. L. Pan, X. Huang, J. Li, Y. Wu, N. Zheg, Angew. Chem. Int. Ed. **39**, 527 (2000)
72. J. Xia, B. Zhao, H.-S. Wang, W. Shi, Y. Ma, S. Hai-Bing, P. Cheng, L. Dai-Zheng, Y. Shi-Ping, Inorg. Chem. **9**, 3450 (2007)
73. J. Zhao, L.S. Long, R.B. Huang, L.S. Zheng, Dalton Trans. (2007). <https://doi.org/10.1039/c001537g>
74. CrysAlis PRO, Agilent Technologies Ltd, Yarnton, Oxfordshire, UK (2013)
75. G.M. Sheldrick, Acta Crystallogr. A **64**, 112 (2008)
76. R.M. Silverstein, F.X. Webster, D.J. Kiemle, *Spectrometric Identification of Organic Compounds* (Wiley, New York, 1998), pp. 546–553
77. S. Holly, P. Sohár, *Absorption Spectra in the Infrared Region, Theoretical and Technical Introduction* (Akadémiai Kiadó, Budapest, 1975), pp. 80–160
78. T.N. Wassermann, C.A. Rice, M.A. Suhma, J. Chem. Phys. **127**, 234 (2007)
79. R. Łyszczek, A. Bartyzel, H. Głuchowska, L. Mazur, M. Sztanke, K. Sztanke, J. Anal. Appl. Pyrolysis **135**, 141 (2018)
80. R. Łyszczek, M. Gil, H. Głuchowska, B. Podkościelna, A. Lipke, P. Mergo, Eur. Polym. J. **106**, 318 (2018)
81. R. Łyszczek, B. Podkościelna, A. Lipke, A. Ostasz, A. Puszka, J. Therm. Anal. Calorim. **138**, 4463 (2019)
82. W.J. Balfour, S.G. Fougere, D. Klapstein, W.M. Nau, Can. J. Chem. **71**, 1627 (1993)

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

SUPPLEMENTARY MATERIAL

Effect of different synthesis approaches on structural and thermal properties of lanthanide(III) metal-organic frameworks based on the 1H-pyrazole-3,5-dicarboxylate linker

Dmytro Vlasyuk, Renata Łyszczek*

Department of General and Coordination Chemistry and Crystallography, Institute of Chemical Sciences, Faculty of Chemistry, Maria Curie-Skłodowska University in Lublin, M.C. Skłodowskiej Sq. 2, 20-031 Lublin, Poland

*Author for correspondence

renata.lyszczek@poczta.umcs.lublin.pl

Table A.1. Results of ED-XRF spectroscopy and elemental analysis for prepared complexes.

Method	Name of complex	Ln (%)		C (%)		H (%)		N (%)	
		Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.
Hydrothermal	Nd ₂ (Hpdca) ₃ ·6H ₂ O	33.59	34.23	20.96	20.87	2.09	2.26	9.78	9.98
	Eu ₂ (Hpdca) ₃ ·6H ₂ O	34.78	34.61	20.59	20.66	2.06	2.05	9.61	9.14
	Tb ₂ (Hpdca) ₃ ·6H ₂ O	35.79	36.12	20.27	20.49	2.03	2.16	9.46	9.38
	Er ₂ (Hpdca) ₃ ·6H ₂ O	36.98	37.83	19.89	20.35	1.98	2.17	9.28	9.43
Mechanochemical	Nd ₂ (Hpdca) ₃ ·7H ₂ O	32.90	34.33	20.53	21.50	2.05	2.55	9.58	9.12
	Eu ₂ (Hpdca) ₃ ·7H ₂ O	34.08	33.75	20.17	21.12	2.02	2.37	9.41	9.63
	Tb ₂ (Hpdca) ₃ ·6H ₂ O	35.79	34.94	20.27	20.96	2.03	2.16	9.46	9.61
	Er ₂ (Hpdca) ₃ ·7H ₂ O	36.26	35.31	19.51	20.58	1.95	2.33	9.10	9.67
Precipitation	Nd ₂ (Hpdca) ₃ ·6H ₂ O	33.59	33.70	20.96	20.71	2.09	2.30	9.78	9.72
	Eu ₂ (Hpdca) ₃ ·7H ₂ O	34.08	33.19	20.17	21.04	2.02	2.33	9.41	9.99
	Tb ₂ (Hpdca) ₃ ·6H ₂ O	35.79	36.22	20.27	19.94	2.03	2.28	9.46	9.13
	Er ₂ (Hpdca) ₃ ·7H ₂ O	36.26	37.50	19.51	19.76	1.95	2.12	9.10	9.26

Table A.2. The bonds length and bond angles data of $\text{Eu}_2(\text{Hpdca})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Bond Angles	Value (°)	Bonds	Distance (Å)
O5-Eu1-OW1	146.5(3)	Eu1-O5	2.343(7)
O5-Eu1-O1	138.5(2)	Eu1-OW1	2.374(7)
OW1-Eu1-O1	73.7(2)	Eu1-O1	2.382(6)
O5-Eu1-OW3	72.1(4)	Eu1-OW3	2.414(14)
OW1-Eu1-OW3	139.7(4)	Eu1-O4 ⁱ	2.418(6)
O1-Eu1-OW3	73.3(4)	Eu1-O3 ⁱⁱ	2.454(6)
O5-Eu1-O4 ⁱ	81.2(2)	Eu1-OW2	2.465(8)
OW1-Eu1-O4 ⁱ	74.0(2)	Eu1-N2 ⁱⁱ	2.519(7)
O1-Eu1-O4 ⁱ	115.1(2)		
OW3-Eu1-O4 ⁱ	142.2(4)		
O5-Eu1-O3 ⁱⁱ	77.8(2)		
OW1-Eu1-O3 ⁱⁱ	77.5(2)		
O1-Eu1-O3 ⁱⁱ	138.63(18)		
OW3-Eu1-O3 ⁱⁱ	115.0(4)		
O4 ⁱ -Eu1-O3 ⁱⁱ	83.84(19)		
O5-Eu1-OW2	76.7(3)		
OW1-Eu1-OW2	115.1(3)		
O1-Eu1-OW2	73.5(2)		
OW3-Eu1-OW2	76.1(4)		
O4 ⁱ -Eu1-OW2	71.9(2)		
O3 ⁱⁱ -Eu1-OW2	147.0(3)		
O5-Eu1-N2 ⁱⁱ	110.2(3)		
OW1-Eu1-N2 ⁱⁱ	78.2(2)		

O1-Eu1-N2 ⁱⁱ	81.4(2)		
OW3-Eu1-N2 ⁱⁱ	74.7(4)		
O4 ⁱ -Eu1-N2 ⁱⁱ	141.2(2)		
O3 ⁱⁱ -Eu1-N2 ⁱⁱ	64.0(2)		
OW2-Eu1-N2 ⁱⁱ	145.8(3)		
Symmetry code i =x, y+1, z; ii= x, -y+1/2, z-1/2			

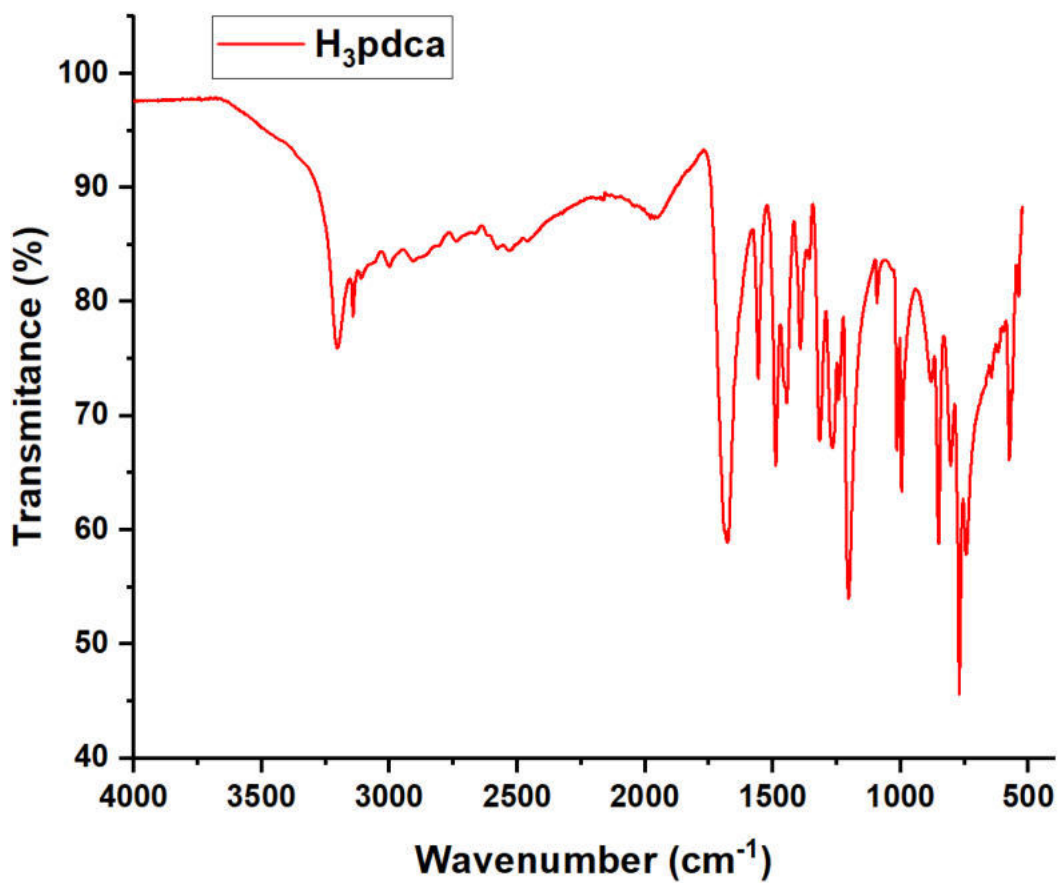


Fig. A.1. ATR-FTIR spectrum of 1-H-pyrazole-3,5-dicarboxylic

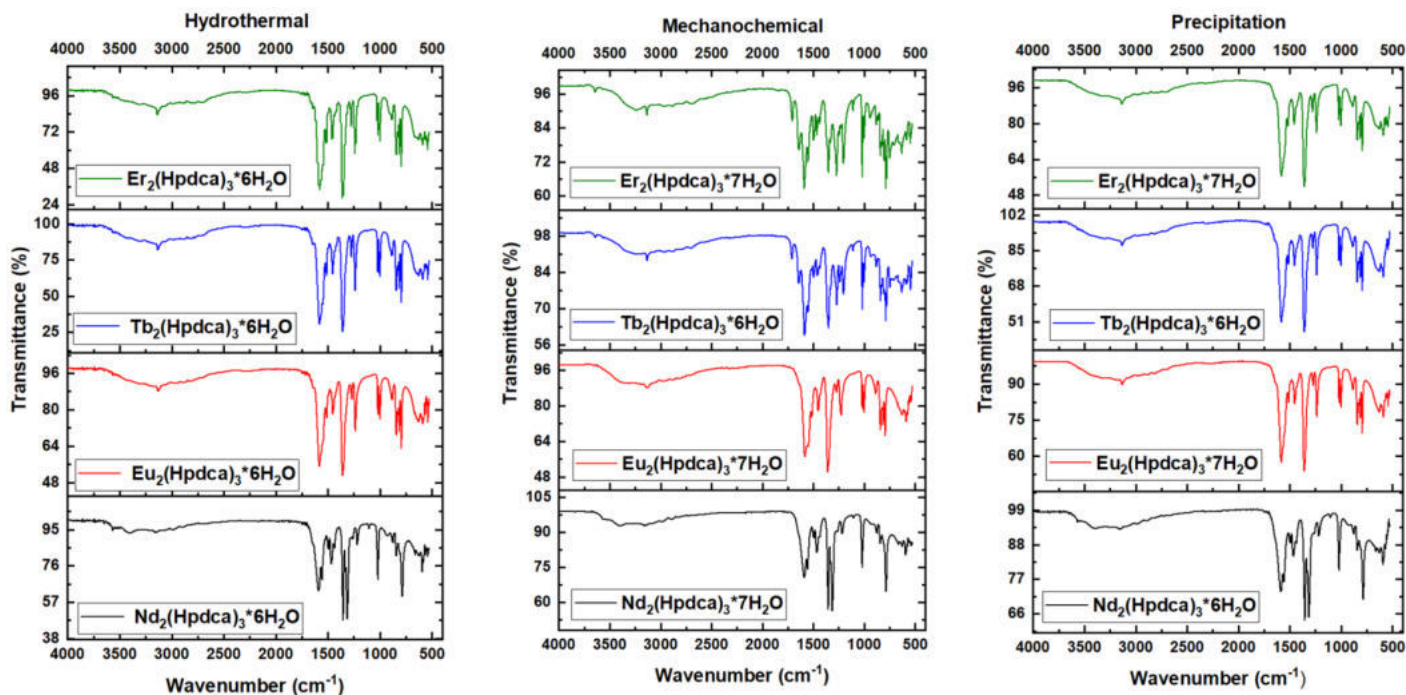


Fig. A.2. ATR-FTIR spectra of synthesized lanthanide complexes by different methods.

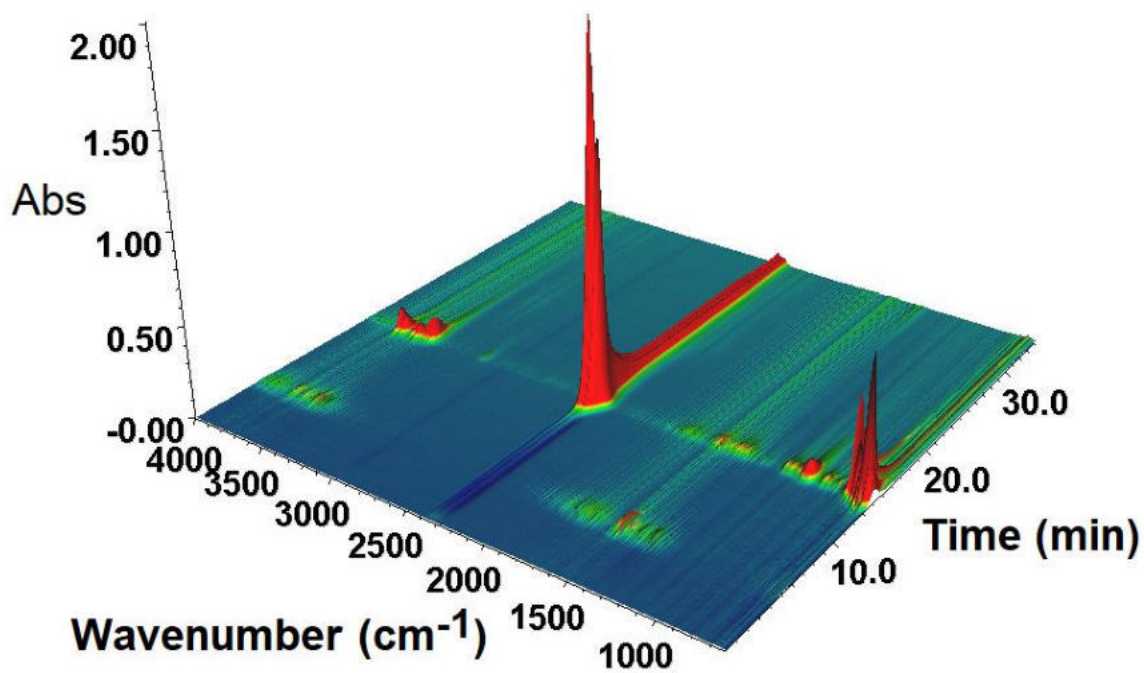


Fig. A.3. Stacked plot of the FT-IR spectra of the evolved gases for H_3pdca acid.

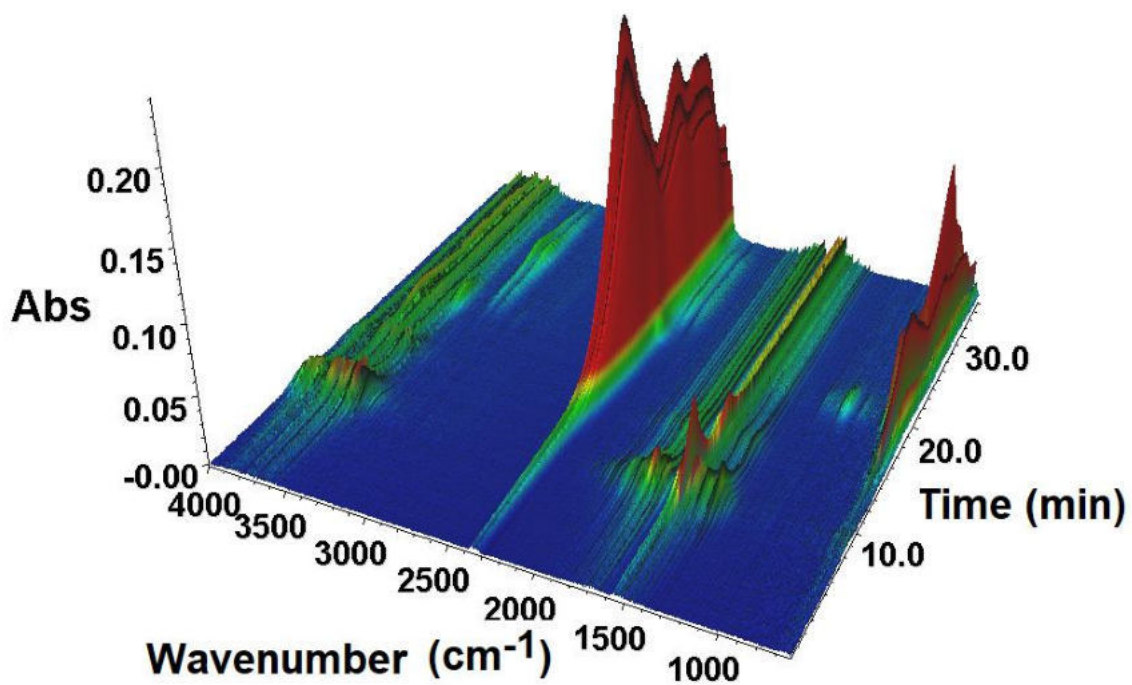


Fig. A.4. Stacked plot of the FT-IR spectra of the evolved gases for $\text{Nd}_2(\text{Hpdca})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

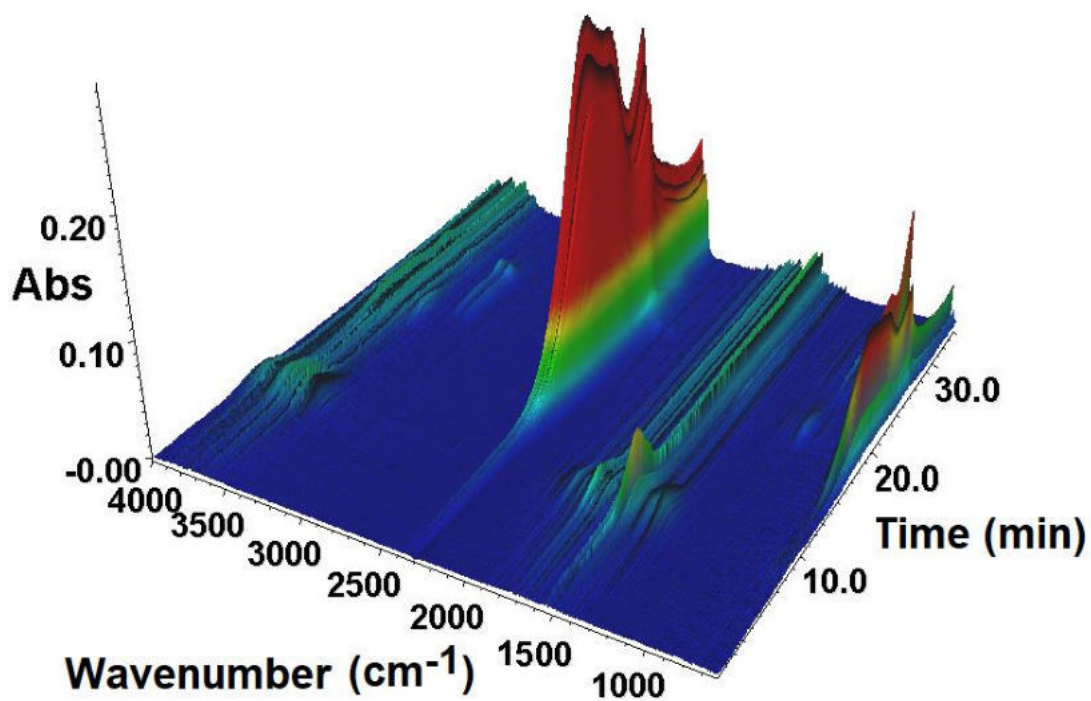


Fig. A.5. Stacked plot of the FT-IR spectra of the evolved gases for $\text{Eu}_2(\text{Hpdca})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

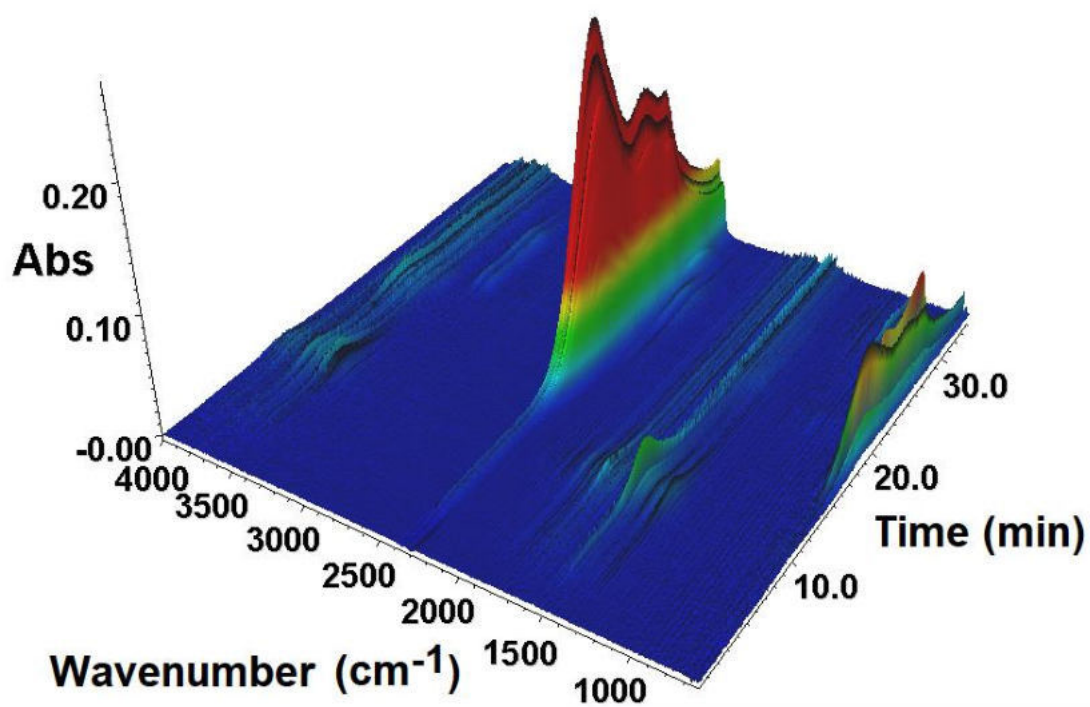


Fig. A.6. Stacked plot of the FT-IR spectra of the evolved gases for $\text{Tb}_2(\text{Hpdca})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

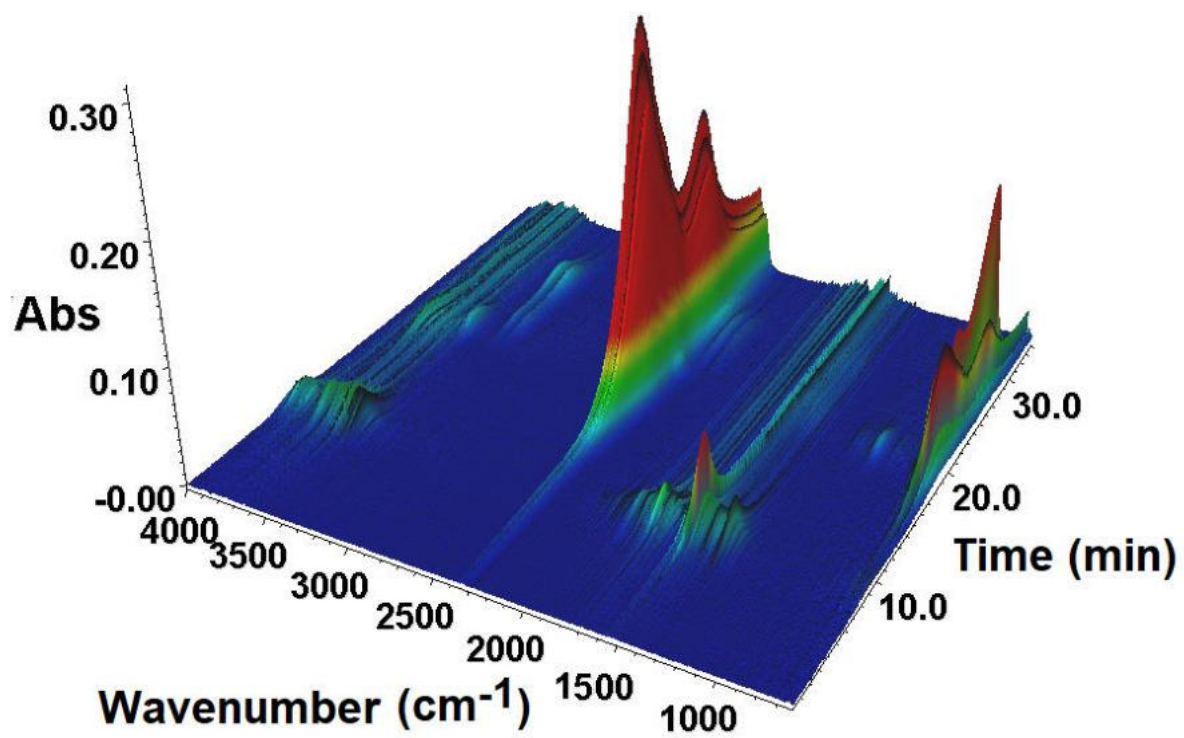


Fig. A.7. 3D Stacked plot of the FT-IR spectra of the evolved gases for $\text{Er}_2(\text{Hpdca})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Mgr Dmytro Vlasyuk

Lublin, 20.09.2023

Katedra Chemii Ogólnej, Koordynacyjnej i Krystalografii

Instytut Nauk Chemicznych

Wydział Chemii UMCS

Plac Marii Curie-Skłodowskiej 2

20-031 Lublin

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w niżej wymienionej pracy:

Vlasyuk, D.; Łyszczek, R. Effect of Different Synthesis Approaches on Structural and Thermal Properties of Lanthanide(III) Metal–Organic Frameworks Based on the 1H-Pyrazole-3,5-Dicarboxylate Linker. *J Inorg Organomet Polym* 2021, 31 (8), 3534–3548. <https://doi.org/10.1007/s10904-021-02018-w>. – mój udział polegał na opracowaniu koncepcji prowadzonych badań, przeprowadzeniu syntezy związków kompleksowych jonów Nd(III), Eu(III), Tb(III) i Er(III) trzema różnymi metodami, wykonaniu pomiarów dyfraktometrycznych i rozwiązaniu struktury krystalicznej, wykonaniu pomiarów metodami analizy termicznej, wykonanie badań spektroskopowych; interpretacji i opisie otrzymanych wyników, przygotowaniu pracy do publikacji, udzieleniu odpowiedzi dla recenzentów i umieszczenie poprawek.

Dmytro Vlasyuk

Mgr Dmytro Vlasyuk

dr hab. Renata Łyszczek, prof. UMCS

Lublin, 20.09.2023

Katedra Chemii Ogólnej, Koordynacyjnej i Krystalografii

Instytut Nauk Chemicznych

Wydział Chemii UMCS

Plac Marii Curie-Skłodowskiej 2

20-031 Lublin

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w niżej wymienionej pracy:

Vlasyuk, D.; Łyszczek, R. Effect of Different Synthesis Approaches on Structural and Thermal Properties of Lanthanide(III) Metal–Organic Frameworks Based on the 1H-Pyrazole-3,5-Dicarboxylate Linker. *J Inorg Organomet Polym* 2021, 31 (8), 3534–3548. <https://doi.org/10.1007/s10904-021-02018-w>. – mój udział polegał na opiece merytorycznej podczas planowania oraz realizacji prac badawczych, udziale w interpretacji oraz dyskusji wyników badań, współudziale w opracowaniu koncepcji pracy, przygotowaniu oraz redakcji publikacji.





dr hab. Renata Łyszczek, prof. UMCS

A2. Łyszczek, R.; Vlasyuk, D.; Podkościelna, B.; Głuchowska, H.; Piramidowicz, R.; Jusza, A. A Top-Down Approach and Thermal Characterization of Luminescent Hybrid BPA.DA-MMA@Ln₂L₃ Materials Based on Lanthanide(III) 1H-Pyrazole-3,5-Dicarboxylates. *Materials* **2022**, *15* (24), 8826. <https://doi.org/10.3390/ma15248826>.

Article

A Top-Down Approach and Thermal Characterization of Luminescent Hybrid BPA.DA-MMA@Ln₂L₃ Materials Based on Lanthanide(III) 1H-Pyrazole-3,5-Dicarboxylates

Renata Łyszczek^{1,*}, Dmytro Vlasjuk¹, Beata Podkościelna² , Halina Głuchowska¹, Ryszard Piramidowicz³  and Anna Jusza³

¹ Department of General and Coordination Chemistry and Crystallography, Institute of Chemical Sciences, Faculty of Chemistry, Maria Curie-Skłodowska University, M. Curie-Skłodowskiej Sq. 2, 20-031 Lublin, Poland

² Department of Polymer Chemistry, Institute of Chemical Sciences, Faculty of Chemistry, Maria Curie-Skłodowska University, Gliniana 33, 20-614 Lublin, Poland

³ Institute of Microelectronics and Optoelectronics, Warsaw University of Technology, Koszykowa 75, 00-662 Warsaw, Poland

* Correspondence: renata.lyszczek@mail.umcs.pl

Abstract: In this study, novel hybrid materials exhibiting luminescent properties were prepared and characterized. A top-down approach obtained a series of polymeric materials with incorporated different amounts (0.1; 0.2; 0.5; 1, and 2 wt.%) of dopants, i.e., europium(III) and terbium(III) 1H-pyrazole-3,5-dicarboxylates, as luminescent sources. Methyl methacrylate and bisphenol A diacrylate monomers were applied for matrix formation. The resulting materials were characterized using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and thermal analysis methods (TG-DTG-DSC, TG-FTIR) in air and nitrogen atmosphere, as well as by luminescence spectroscopy. The homogeneity of the resulting materials was investigated by means of optical microscopy. All obtained materials exhibited good thermal stability in both oxidizing and inert atmospheres. The addition of lanthanide(III) complexes slightly changed the thermal decomposition pathways. The main volatile products of materials pyrolysis are carbon oxides, water, methyl methacrylic acid and its derivatives, bisphenol A, 4-propylphenol, and methane. The luminescence properties of the lanthanide complexes and the prepared hybrid materials were investigated in detail.

Keywords: 1H-pyrazole-3,5-dicarboxylates; polymers; hybrid materials; luminescence; thermal analysis



Citation: Łyszczek, R.; Vlasjuk, D.; Podkościelna, B.; Głuchowska, H.; Piramidowicz, R.; Jusza, A. A Top-Down Approach and Thermal Characterization of Luminescent Hybrid BPA.DA-MMA@Ln₂L₃ Materials Based on Lanthanide(III) 1H-Pyrazole-3,5-Dicarboxylates. *Materials* **2022**, *15*, 8826. <https://doi.org/10.3390/ma15248826>

Academic Editors: Agnieszka Kijo-Kleczkowska and Adam Gnatowski

Received: 12 October 2022

Accepted: 6 December 2022

Published: 10 December 2022

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2022 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Intensive development of luminescent hybrid materials has been observed in recent years, due to their huge potential applications in many fields including optoelectronics, laser systems, chemical sensors, optical communication devices, protection coating, etc. [1–10]. Hybrid materials are typically composed of at least two different components connected at the nano-metric or molecular level, where one of the components plays the matrix role [3,11,12]. These components introduce different properties, thus the final advanced materials exhibit improved and desirable features. This approach allows the generation of structurally diverse materials designed for special applications. Many hybrid materials are based on polymer matrices, due to their easy processing, mechanical resistance, low density, good flexibility, and controllable cost. Polymers such as poly(methyl methacrylate), poly(vinyl alcohol), polyethylene, polycarboxylate, poly(divinylbenzene), and others have been well examined as matrices [13–17]. On the contrary, the polymerization of Bisphenol A diacrylate (BPA.DA) and methyl methacrylate (MMA) monomers generates a polymer that has been comparatively neglected as a matrix in the production of hybrid materials, despite its wide use in various fields of science and industry, including packaging and coating

materials, due to its high transparency, heat-deflection temperature, and impact strength, good ultraviolet stability, fire resistance, and excellent mechanical properties [18–24]. These desirable features arise from the fact that aromatic BPA.DA plays a crucial crosslinking role during the polymerization of these monomers, making this polymer an excellent matrix for the formation of hybrid materials containing dopants insoluble in monomers.

The luminescent properties of hybrid materials can originate from different sources, such as the matrix, additives at small concentrations, or resulting from the synergistic effects of the properties of the parent components. Among numerous compounds, the selected lanthanide complexes are perfect candidates for luminescent dopants, owing to the unique optical properties of Ln(III) ions. Their emission spectra show narrow bands derived from the f-f transitions in the visible (VIS) and near-infrared (NIR) ranges, but their intensities are low because lanthanide ions suffer from weak light absorption [3,25,26]. Many lanthanide complexes with organic ligands exhibit intense luminescence, because of the effective intramolecular energy transfer from the coordinated ligands to the luminescent central lanthanide ions. In such cases, the lanthanide complexes exhibit sensitized luminescence known also as the “antenna effect” [3,25–30].

The earliest reported luminescent hybrid materials were doped with molecular lanthanide complexes constructed predominantly of chelating agents [3,31–33]. Despite the preferable luminescent properties of such complexes and their good solubility, many of them suffer from low thermal stability that strongly impacts their final material properties. One possible way of overcoming such a disadvantage is to use more sustainable compounds as dopants. Carboxylate lanthanide complexes are considered to be thermally stable due to the formation of strong Ln-O bonds. In many of these complexes, organic ligands act as a light-harvesting system participating in the indirect sensitization of Ln(III) ions, which has led to the frequent application of these compounds as luminescence origins in hybrid materials [8,34–36]. In previously reported luminescent hybrid materials based on polymeric matrices, lanthanide carboxylates of molecular and polymeric structures were used as dopants [35,36].

Thermal analysis methods play a significant role in the characterization of novel materials, including luminescent hybrid materials for a variety of possible applications. Studies of the thermal behavior of different classes of chemicals and organic, inorganic, and hybrid materials should be conducted to assess their thermal stability and to verify their potential to cause accidents, fire, or environmental pollution [37,38]. Therefore, these studies are essential for supporting theoretical models with practical purposes. Furthermore, many new or existing materials can undergo thermal degradation, combustion, or pyrolysis (depending on the reaction temperature and the degree of oxygen consumption), and the results obtained can be used to draw appropriate conclusions on a possible recycling procedure for energy recovery and and/or production of valuable oily chemical substances. In common practice, studies of the thermal behavior of materials are considered a preliminary test measure to discover the most appropriate temperature ranges at which pre-treatment can be carried out to elicit a given property for an required application [39,40]. Materials and composites including antibiotics, polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposites polymers, and organic–inorganic hybrids are frequently tested by experimental thermogravimetric-differential scanning calorimetry (TG-DSC). Data are obtained for kinetic parameters related to thermal decomposition reactions, in order to evaluate their thermal stability [41].

This article is a continuation of our research on the synthesis and characterization of hybrid materials formed by the incorporation of newly prepared lanthanide(III) complexes bearing desired functional features, e.g., luminescence, into the polymeric matrices [35,36]. Such a procedure in the case of the formation of hybrid materials containing coordination polymers is regarded as a top-down approach. In contrast, generation of metal complexes along with target hybrid materials is referred to as a bottom-up procedure [16].

The purpose of this paper is to present the top-down approach to synthesizing new hybrid materials from BPA.DA-MMA, a rarely used polymer matrix, and lanthanide(III) com-

plexes of 1H-pyrazole-3,5-dicarboxylic acid such as $[\text{Eu}_2(\text{Hpdca})_3(\text{H}_2\text{O})_6]$ and $[\text{Tb}_2(\text{Hpdca})_3(\text{H}_2\text{O})_6]$. The selected organic ligand forms with lanthanides(III) coordination polymers (LnCPs) because of the diverse coordinating modes and variabilities of deprotonation of the carboxylic groups [42,43]. The most recent report on LnCPs constructed from H₃pdca acid focused mainly on their synthesis methods, crystal structures, and thermal properties [43]. However, investigations into the potential applications of such lanthanide complexes, including formation of luminescent hybrid materials, have not yet been reported. Therefore, we aimed to determine whether the above lanthanide complexes would function as luminescent additives in the prepared materials.

Incorporation of lanthanide(III) coordination polymers at different concentrations of 0.1, 0.2, 0.5, 1, and 2 wt.% into the BPA.DA-MMA matrix led to the formation of materials which possessed both the characteristic luminescence of lanthanide(III) ions and the attractive features of organic polymers, including mechanical strength, flexibility, transparency, and ease of processing. A principal feature that determines the potential application of the materials is their thermal stability. Therefore, particular attention was paid to the examination of the thermal behaviour of the obtained materials. The pathways of thermal decomposition in the reported materials were examined in air using the thermogravimetric (TG) and differential scanning calorimetry (DSC) methods. The thermal degradation of the materials was also evaluated by means of the evolved thermal analysis method incorporating the TG-FTIR technique, allowing the mass loss and FTIR spectra of the evolved compounds to be recorded during the samples' heating in an air and nitrogen atmosphere. The impact of the processing on the pathways of thermal decomposition in the polymeric matrix and hybrid materials in an oxidizing atmosphere was also evaluated. The luminescence properties of the $[\text{Eu}_2(\text{Hpdca})_3(\text{H}_2\text{O})_6]$ and $[\text{Tb}_2(\text{Hpdca})_3(\text{H}_2\text{O})_6]$ complexes and those of the obtained hybrid materials were furthermore investigated. The role of 1H-pyrazole-3,5-dicarboxylate ligand in the enhancement of lanthanide-centered emission ions was established.

2. Materials and Methods

Bisphenol A glycerolate (1 glycerol/phenol) diacrylate (BPA.DA), methyl methacrylate (MMA), and 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone (Irgacure 651, IQ) were purchased from Sigma-Aldrich, (Darmstadt, Germany). All the chemical reagents and materials were obtained from commercial sources and used without further purification.

The lanthanide complexes $[\text{Eu}_2(\text{Hpdca})_3(\text{H}_2\text{O})_6]$ and $[\text{Tb}_2(\text{Hpdca})_3(\text{H}_2\text{O})_6]$ were prepared using procedures previously described in the reaction of lanthanide(III) salt with sodium salt of 1H-pyrazole-3,5-dicarboxylic acid under hydrothermal conditions [43].

2.1. Synthesis of Hybrid Materials

MMA and BPA.DA monomers were mixed in proportions of 70:30 wt.%, and then Irgacure 651 was added at 1 wt.% as the photoinitiator. Next, the solid $[\text{Eu}_2(\text{Hpdca})_3(\text{H}_2\text{O})_6]$ complex was added to the obtained mixture in proportions of 0.1, 0.2, 0.5, 1, and 2 wt.%. The prepared mixtures were heated at 80 °C to remove air bubbles. The well-homogenized mixtures were poured into glass molds (10 × 12 × 0.2 cm) with a Teflon spacer and exposed to UV radiation (8 lamps, each 40 W). The UV polymerization time was 25–30 min, then the resulting composites were heated at 80 °C for 2 h for final cross-linking. The free matrix and the hybrid materials were obtained in the form of blocks.

2.2. Instrumentation and Methods

The attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectra (ATR-FTIR) of the free matrix and the prepared hybrid materials were recorded using a Nicolet 6700 spectrophotometer equipped with a Smart iTR accessory (diamond crystal) over the range 4000–600 cm⁻¹.

The transmittance FTIR spectra of pure matrix, BPA.DA-MMA@2%Eu₂L₃, and BPA.DA-MMA@2%Tb₂L₃ materials were collected using a Jasco FT/IR-4600LE spectrophotometer

in the range 4000–400 cm^{-1} . Thermal analyses of the synthesized materials were carried out, applying the thermogravimetric (TG) and differential scanning calorimetry (DSC) methods using a SETSYS 16/18 analyzer (Setaram). The samples (mass about 5–9 mg) were heated in alumina crucibles up to 1000 °C at a heating rate of 10 °C min^{-1} in a dynamic air atmosphere (12.5 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$). The TG curves and the FTIR spectra of the evolved gases from the investigated samples were recorded using a Q5000 thermal analyzer (TA Instruments) coupled with a Nicolet 6700 spectrophotometer. Samples of 20–30 mg were heated in a dynamic nitrogen and air atmosphere (25 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$) at a heating rate of 10 and 20 °C min^{-1} . The samples were heated to 700 °C in open platinum crucibles. The transfer line was heated up to 250 °C and the gas cell of the spectrophotometer was heated to 240 °C.

The fragments of the solid composites were studied using a Morphologi G3 optical microscope (Malvern, UK). The scanning electron microscopy (SEM) images were recorded with a Quanta 3D FEG (FEI).

The excitation spectra, emission spectra, and profiles of fluorescence decay were recorded using a Horiba PTI QuantaMasterbased modular spectrofluorimetric system equipped with double monochromators in the excitation and emission paths, enabling both CW and pulsed excitations (Xe CW lamp of 75 W maximum power, Xe pulsed lamp of maximum frequency 300 Hz, pulse duration 1 μs) over a wide spectral range (200–2000 nm). All measurements were taken at room temperature, and all spectra were corrected for the spectral characteristics of the detector's response.

3. Results and Discussion

3.1. Morphological Analysis

A series of hybrid materials BPA.DA-MMA@Ln₂L₃ composed of the cross-linked polymeric matrix BPA.DA-MMA (BPA.DA-bisphenol A diacrylate and MMA-methyl methacrylate monomers) and europium(III) and terbium(III) complexes of 1H-pyrazole-3,5-dicarboxylic acid (Ln₂L₃: Eu₂L₃ = [Eu₂(Hpdca)₃(H₂O)₆] or Tb₂L₃ = [Tb₂(Hpdca)₃(H₂O)₆]) were synthesized and characterized. The polymeric matrix and hybrid materials containing different amounts of dopants, i.e., lanthanide complexes (Table S1), were prepared using the ultraviolet polymerization procedure. The scheme of the hybrid materials' synthesis and proposed structure of the materials is presented in Figure 1.

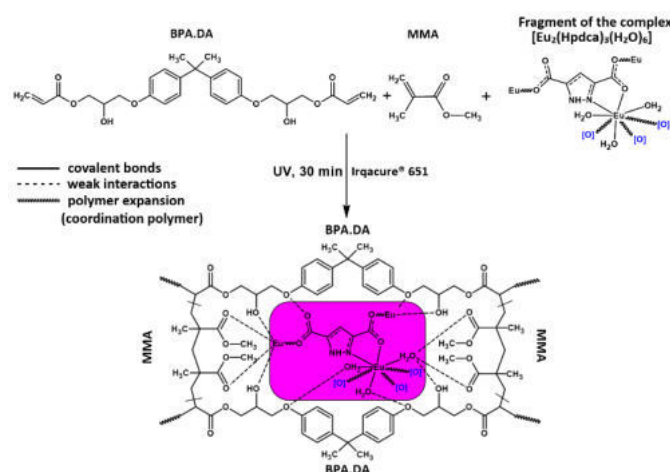


Figure 1. Scheme of the hybrid materials' synthesis and proposed structure of obtained materials based on the europim(III) complex.

The polymeric matrix was transparent, and the hybrid materials became cloudy with the increasing content of lanthanide dopants. Microscopic examination showed that in most cases the particles of the incorporated lanthanide complexes of irregular shapes had diameters in the range of 10–290 μm (Figure 2). The scanning electron microscope (SEM)

images of the block pure matrix and hybrid materials are shown in Figure 3. The materials' surfaces are not smooth and irregular shaped particles can be distinguished.

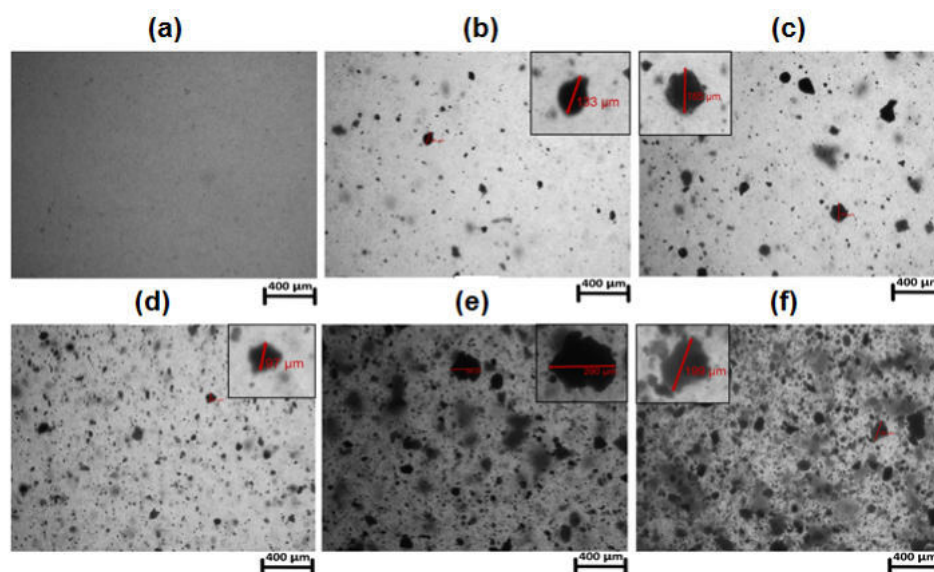


Figure 2. Optical microscope images: (a) BPA.DA-MMA; (b) BPA.DA-MMA@0.1% Eu_2L_3 ; (c) BPA.DA-MMA@0.2% Eu_2L_3 ; (d) BPA.DA-MMA@0.5% Eu_2L_3 ; (e) BPA.DA-MMA@1% Eu_2L_3 ; (f) BPA.DA-MMA@2% Eu_2L_3 .

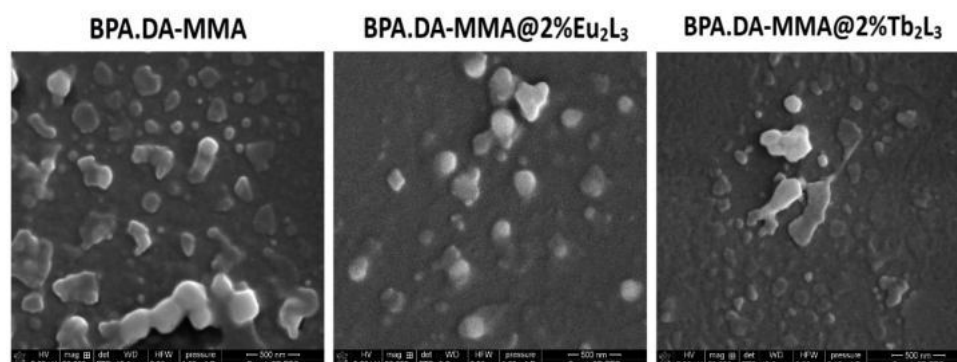


Figure 3. SEM images (1 μm magnification) of free matrix and hybrid materials doped with 2 wt.% of Eu_2L_3 and 2 wt.% of Tb_2L_3 .

3.2. Infrared Spectroscopy Analysis

The ATR-FTIR spectra of the pure matrix (BPA.DA-MMA) and the hybrid materials were strongly dominated by the bands derived from the polymeric matrix BPA.DA-MMA (Figures S1 and S2). The stretching vibrations of the $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ and OH groups from bisphenol A moieties and the stretching vibrations of CH from the aliphatic chains appeared in the wavenumber range $3600\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$. The FTIR spectra exhibited bands at 2950 and 2875 cm^{-1} originating from the stretching vibrations of the CH_2 and CH_3 groups (Figures S1 and S2). The bands of the deformation vibrations in those groups occurred at 1455 and 1385 cm^{-1} . The intense band at 1726 cm^{-1} is attributed to the stretching vibrations of the carbonyl groups $\nu(\text{C}=\text{O})$ from the polymer ester parts. Several peaks at 1634 , 1607 , 1581 and 1508 cm^{-1} resulted from the stretching vibrations of $\nu(\text{C}_{\text{Ar}}\text{C}_{\text{Ar}})$ from the aromatic rings. The intense and broad bands at 1236 cm^{-1} and 1180 cm^{-1} were assigned to the stretching vibrations of the $\nu(\text{C}-\text{O})$ and $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ groups from ester moieties. Several bands in the region $1060\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ at wavenumbers 1039 , 1011 , 984 , 828 , 758 , 737 , and 727 cm^{-1} can be assigned to the skeletal stretching modes of $\nu(\text{CC})$ of methyl(methacrylate) moieties,

as well as $\gamma(\text{C}_{\text{Ar}}\text{C}_{\text{Ar}})$, $\gamma(\text{C}_{\text{Ar}}\text{H})$ out-of-plane bending and the torsion motions of aromatic rings [24,44–47].

Incorporation of small amounts of dopants did not strongly affect the ATR-FTIR spectra of hybrid materials. The characteristic bands of lanthanide(III) complexes overlapped with those of the polymeric matrix. The only differences among the infrared spectra of the pure matrix and the obtained materials were observed on the transmittance FTIR spectra (Figure S3). The infrared spectrum of the pure matrix exhibited a very strong diagnostic band at 1732 cm^{-1} due to $\nu(\text{C}=\text{O})$, which shifted slightly towards the lower wavenumbers 1728 cm^{-1} in the spectra of BPA.DA-MMA@2%Ln₂L₃ materials [18,35,36]. This observation can confirm the participation of functional groups in binding metal centers of the embedded lanthanide complexes, formation of hydrogen bonds, and/or the presence of other kinds of weak interactions between the components of the hybrid materials. The addition of a small amount of the lanthanide complexes did not cause visible changes in the infrared spectra of the obtained materials, which may be the result of the low intensity of the characteristic vibrations of the dopants. Therefore, the bands in the ranges $1597\text{--}1579$ and $1359\text{--}1348\text{ cm}^{-1}$ derived from the asymmetric and symmetric stretching vibrations of carboxylate groups ($-\text{COO}$) characteristic for lanthanide complexes were obscured by the matrix bands in the ranges $1607\text{--}1581\text{ cm}^{-1}$ [43]. Furthermore, the bands from skeletal stretching vibrations ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{C}_{\text{Ar}}$) of metal complexes overlapped with corresponding bands originated from the skeletal vibration of the polymeric matrix.

3.3. TG-DSC Analysis of BPA-MMA Matrix and Hybrid Materials

The TG curves of the BPA.DA-MMA matrix and the synthesized hybrid materials had similar shapes under the same measurement conditions (Figures 4 and S4–S7). However, a more careful analysis of the recorded TG curves revealed certain subtle differences due to the presence of lanthanide dopants in the investigated hybrid materials (Tables 1 and 2). The additives were found to affect the thermal stability of hybrid materials as well as the mechanism of their decomposition. The influencing effects of atmosphere temperature and materials' processing on their thermal stability and pathways of decomposition were also evaluated.

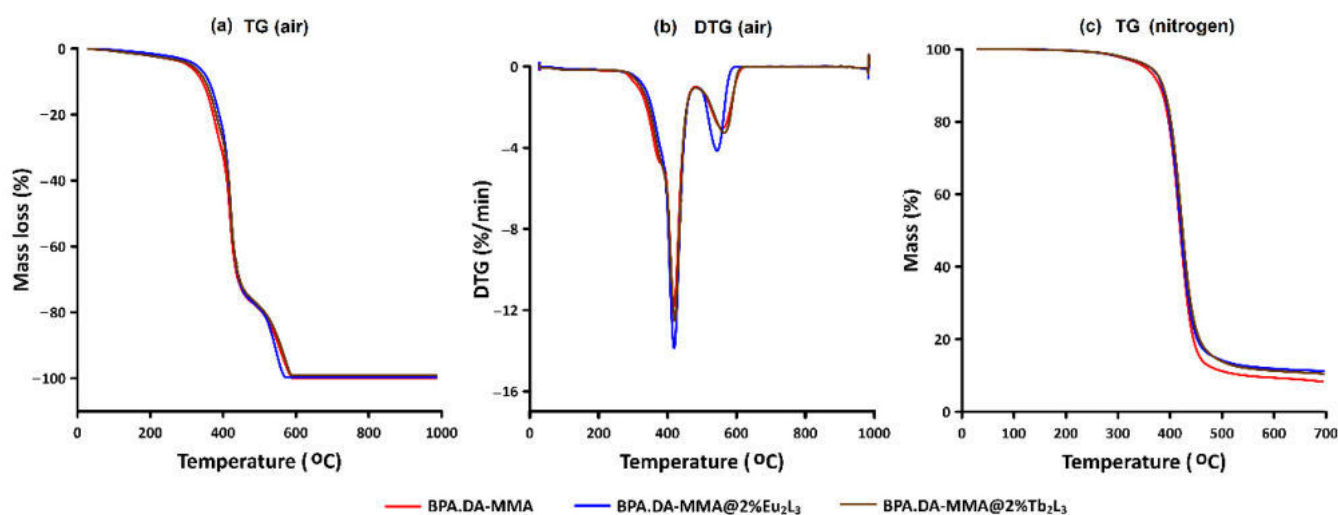


Figure 4. (a) TG and (b) DTG curves of the BPA.DA-MMA matrix, BPA.DA-MMA@2%Eu₂L₃, and BPA.DA-MMA@2%Tb₂L₃ materials (block form) in air atmosphere. (c) TG curves of materials (block form) in nitrogen atmosphere.

Table 1. Thermal characterization of matrix and materials (block) based on the TG-DSC curves in air.

	Stage I	Effect I		Effect II		Stage II	Effect III	
	ΔT_1 (°C) Δm_1 (%)	$T_{\text{onset}}/T_{\text{peak}}$ (°C)	ΔH_1 (J/g)	$T_{\text{onset}}/T_{\text{peak}}$ (°C)	ΔH_2 (J/g)	ΔT_2 (°C) Δm_2 (%)	$T_{\text{onset}}/T_{\text{peak}}$ (°C)	ΔH_3 (J/g)
BPA.DA-MMA	229–448 74.8	395.4/401.2	11.3	443/448.4	129.8	449–592 25.2	- -	-
BPA.DA-MMA@Eu ₂ L ₃	163–454 73.3	392.4/401.2	512.6	428.3/444.8	77.9	455–586 26.5	- -	-
BPA.DA-MMA@Tb ₂ L ₃	119–454 74.1	385.2/389.7	220.3	404.2/414	343.8	455–607 25.6	431.6/440.6	130.1

Table 2. Comparison of thermal behavior of investigated materials in the form of block (B) and powder (P) in air atmosphere.

Mass Loss (%)	Temperature (°C) for Materials BPA.DA-MMA@Eu ₂ L ₃ with Different Content of Metal Complex (B/P)				
	0.1%	0.2%	0.5%	1%	2%
1	198/164	203/165	187/159	190/176	162/159
5	339/303	333/299	327/307	331/304	325/303
20	399/344	390/343	389/347	389/345	387/346
50	423/374	420/373	420/376	420/374	420/375
Mass Loss (%)	Temperature (°C) for Materials BPA.DA-MMA@Tb ₂ L ₃ with Different Content of Metal Complex (B/P)				
	0.1%	0.2%	0.5%	1%	2%
1	161/153	196/187	207/184	199/149	118/155
5	311/300	332/300	329/303	333/301	315/301
20	379/345	391/345	386/347	393/347	379/341
50	419/373	421/375	421/375	421/378	420/373

The thermal data are presented for the as-synthesized materials, i.e., in the form of blocks in an air atmosphere. Particular attention is drawn to the materials with 2% addition of dopants, for which the incorporated additives had the strongest impact on the material properties.

Taking into account the shape of the TG-DTG curves of the matrix and synthesized materials BPA.DA-MMA@Eu₂L₃ and BPA.DA-MMA@Tb₂L₃ in an air atmosphere, two main stages of decomposition were distinguished (Figures 4 and S4–S7, Tables 1 and 2). Mass loss of about 74% was recorded for the matrix and materials doped with 2% lanthanide complex in the temperature ranges 229–448, 163–454, and 119–454 °C, respectively.

As can be seen from the TG and DTG curves of the matrix and hybrid materials (Figures 4 and S4–S7), continuous mass losses (in the first stage) up to 311–340 °C connected with the release of humidity and/or water molecules from hydrated lanthanide complexes acting as dopants. The dehydration process in lanthanide(III) 1H-pyrazole-3,5-dicarboxylates occurred up to about 200 °C (Figure S8) [43]. For the pure matrix, mass losses of 1, 5, 20, and 50% on the TG curve were recorded at 228, 340, 399 and 420 °C, respectively. According to the thermal data corresponding to the first stage, mass losses in the materials of 1, 5, and 20% were found at lower temperatures compared to the free matrix (air). Mass losses of 50% in these materials were recorded at temperatures close to that observed for the matrix (Table 2).

At higher (air) temperatures, the decomposition process was reflected by significant mass changes recorded on the TG curves. The polymeric matrix displayed the highest

thermal stability. The data presented in Table 2 indicate that the material doped with terbium(III) complex had lower thermal stability in comparison with corresponding materials containing the europium(III) dopant. The material with 2% addition of Tb_2L_3 complex exhibited the lowest stability. The observed slight differences in the thermal behaviors of the pristine matrix and hybrid materials are related to the thermal properties of the embedded lanthanide complexes [43] and their interaction with polymer framework. The discrepancies among corresponding hybrid materials containing the same percentage of metal complex may be related to the different thermal decomposition of metal complexes above 300 °C (Figure S8).

As follows from the DSC curves (in air), the first stage was dominated by endothermic effects driven by the overlapping melting and decomposition processes of polymeric matrix as well as the dopants' decomposition (Table 1, Figures S6 and S7). The top peaks of the first endothermic effects for the free matrix and hybrid materials with 2% added lanthanide complex were observed at very similar temperatures (401.2, 401.2, and 389.7 °C), while the observed values of endothermic effects differed. The lowest endothermic effect (11.3 J/g) was recorded for pure BPA.DA-MMA material. The presence of dopants caused an increase of endothermic effect values to 512.6 and 220.3 J/g for BPA.DA-MMA@2% Eu_2L_3 and BPA.DA-MMA@2% Tb_2L_3 , respectively. At a slightly higher temperature, endothermic effects (129.8, 77.9, and 343.8 J/g) were observed in the temperature range 414–448 °C (peak) for the BPA.DA-MMA and hybrid materials. Regarding BPA.DA-MMA@2% Tb_2L_3 , a third endothermic effect at 440.6 °C with ΔH of 130.5 J/g was observed (Table 1). The existence of these endothermic effects can be explained in terms of the pathway of the decomposition process, as well as the thermal properties of solid products' decomposition. The recorded difference in the energy of the endothermic effects may indicate diverse interactions between the matrix and the lanthanide complex incorporated in the materials. The higher value of the endothermic effects for BPA.DA-MMA@2% Eu_2L_3 in comparison with BPA.DA-MMA@2% Tb_2L_3 indicates stronger interactions between the europium complex and the polymeric matrix (Figure 1) due to the possible formation of hydrogen bonds and Van der Waals interactions [3].

Further heating in air resulted in the decomposition of unstable intermediate products, observed in the temperature ranges 449–592, 455–586, and 455–607 °C for the matrix and the BPA-MMA@2% Eu_2L_3 and BPA-MMA@2% Tb_2L_3 materials, respectively. The observed mass losses in the range of 25.2–26.7% (Table 1) were accompanied by very strong exothermic effects on the DSC curves due to the burning of organic solid residues (Figures S5–S7). Heating of the matrix in air resulted in a lack of any solid residues at 1000 °C, while for the investigated hybrid materials only traces (below 0.5%) of corresponding lanthanide oxides, i.e., Eu_2O_3 or Tb_4O_7 , were noticed.

The impact of atmosphere temperature on the thermal stability of the block materials under investigation was determined by heating selected materials (BPA.DA-MMA, BPA.DA-MMA@2% Eu_2L_3 , and BPA.DA-MMA@2% Tb_2L_3) in nitrogen. The profiles of the recorded TG curves were similar (Figure 4c). All materials exhibited higher thermal stability in nitrogen in comparison with the air atmosphere (Table S2) where additional oxidation reactions take place alongside the decomposition process [48]. Mass loss of 1% was recorded for the tested materials in the range 261–267 °C. The comparative thermal stabilities of the matrix and the investigated hybrid materials were very similar. At higher temperatures, significant mass loss of about 85% was observed due to the pyrolysis process. This stage took place in the temperature range 262–500 °C. Further heating resulted in slight changes of mass, recorded on the TG curves, and final solid residues were observed at 700 °C. The total mass loss for the free matrix was 91.8%, while for the BPA.DA-MMA@2% Eu_2L_3 and BPA.DA-MMA@2% Tb_2L_3 materials the corresponding final mass losses were 89.0% and 89.5%, respectively. In the case of solid residues of hybrid materials, in addition to unburnt carbon (free matrix), lanthanide oxides were also formed [18,35,36,38].

In addition to thermal analysis of the as-synthesized materials in the form of blocks, the powdered materials were also investigated. The profiles of the TG and DSC curves

in air indicate clearly their different thermal stabilities and mechanisms of decomposition (Figures S4–S7). In general, the thermal stability of all the powdered materials was reduced compared with that of the blocks. Changes in the temperature associated with losses of 1, 5, 20, and 50% mass in comparison with block hybrid materials were in the ranges 3–50, 20–36, 34–55, and 43–48 °C, respectively. Temperatures resulting in 1% mass loss for the series of powdered BPA.DA-MMA@Eu₂L₃ materials were decreased by 34, 38, 28, 26, and 3 °C in comparison to corresponding block materials. For the series of powdered BPA.DA-MMA@Tb₂L₃ materials, temperatures for 1% mass loss were lowered by 8, 9, 23, 50, and 37 °C compared with block materials. The temperatures corresponding to 5, 20, and 50 % mass loss were similar for the respective powdered hybrid materials in the two series. The temperature associated with 1% of mass loss for powdered BPA-MMA decreased up to 121 °C (228 °C for the block), while for other analyzed points on the TG curves, the temperature alteration was not so drastic. It can be stated that the powdered hybrid materials containing lanthanide complexes did not demonstrate such a dramatic loss of stability relative to the powder matrix.

3.4. TG-FTIR Analysis of BPA-MMA Matrix and Hybrid Materials

Thermogravimetric measurements (TG) were taken and spectroscopic identification (FTIR) performed of the evolved gases in nitrogen and air for the matrix and materials (block form) with the highest concentration of dopant, i.e., 2 wt.%. The Gram–Schmidt plots representing the total intensities of all evolved gases as a function of time (temperature) during heating of the materials in nitrogen are provided in Figure S9. As a representative example, the 3D FTIR spectra of the volatile products of BPA.DA-MMA@2%Eu₂L₃ material decomposition are shown in Figure 5.

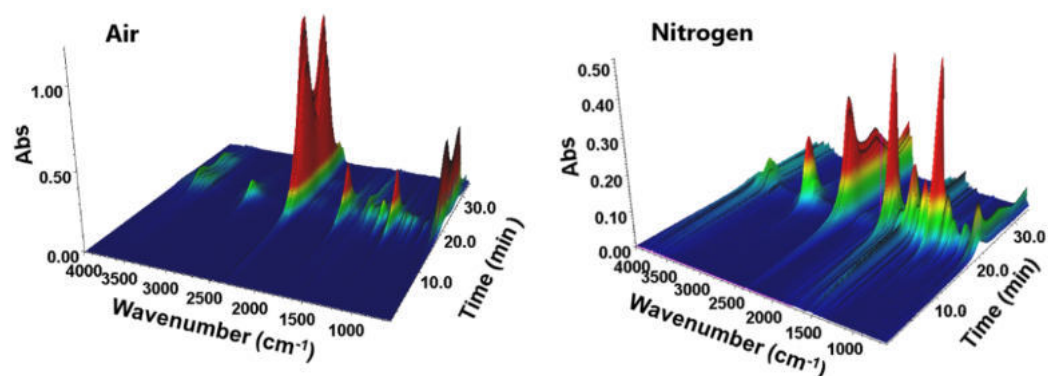


Figure 5. 3D projection of the FTIR spectra of volatile products of BPA.DA-MMA@2%Eu₂L₃ material decomposition in air and nitrogen atmosphere.

The FTIR spectra of volatile products of the investigated materials after heating in nitrogen indicated that water molecules evolved first. Diagnostic bands of weak intensity in the wavenumber ranges 4000–3500 and 1800–1300 cm^{−1} were due to the stretching and deformation vibrations of OH groups of evolved water molecules, and were observed up to about 270 °C. Next, further compounds such as carbon oxides and various organic compounds were released as products of the materials' degradation in nitrogen.

The infrared spectra show strong diagnostic bands with maxima at 2359 and 2343 cm^{−1} and others in the range 750–600 cm^{−1} ascribed to the stretching and deformation vibrations of carbon(IV) oxide molecules. The diagnostic double band with maxima at 2185 and 2107 cm^{−1} corresponds to the stretching vibrations of carbon oxide(II) [49]. Methacrylic acid and its derivatives such as methyl methacrylate and 2-hydroxyethylmethacrylate (Figure 6) are the main products of bonds breaking in the polymeric matrix [18,24,35,36].

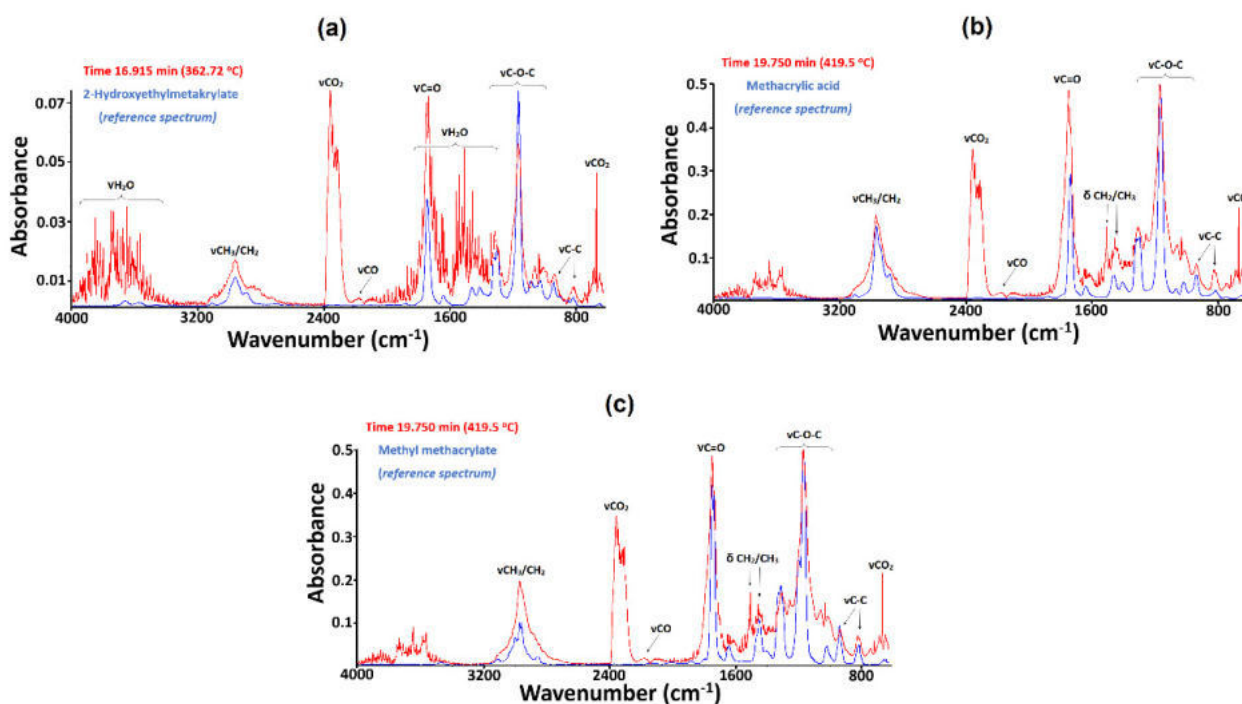


Figure 6. Experimental infrared spectra of gaseous products recorded in the nitrogen atmosphere at different temperatures are indicated in red, alongside FTIR spectra of references represented in blue: (a) 2-hydroxyethylmethacrylate, (b) methacrylic acid, and (c) methyl methacrylate.

The broad band in the range $3150\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ centered at 2972 cm^{-1} was attributed to the stretching vibrations of $=\text{CH}_2$ and $-\text{CH}_3$ moieties. The very intense band at 1748 cm^{-1} can be assigned to the stretching vibrations of carbonyl groups from the carboxylic and ester groups. Deformation vibrations of the CH_2/CH_3 groups were found at 1456 and 1362 cm^{-1} . The band at 1306 cm^{-1} and those at 1166 cm^{-1} , 1061 , and 1031 cm^{-1} were found to correspond to the stretching vibrations of C-O-C ester groups. The absorption bands at 936 and 813 cm^{-1} are derived from the skeletal vibrations of C-C from the aliphatic moieties [44–47]. Figure 6 presents the experimental and reference FTIR spectra of identified compounds recorded at 362.72 and $419.50\text{ }^\circ\text{C}$. Further heating of the materials above $420\text{ }^\circ\text{C}$ also resulted in the evolution of gaseous 4,4'-(propane-2,2-diyl) diphenol (bisphenol A, BPA) and its decomposition products such as methane and 4-propylphenol [50–53].

Alongside the bands from methacrylate compounds, water, and carbon oxides, the FTIR spectrum recorded at $447\text{ }^\circ\text{C}$ displays characteristic diagnostic vibrations from bisphenol A and its decomposition compounds (Figure 7). The vibrations from the free hydroxyl groups of BPA produced a relatively strong band at 3649 cm^{-1} . The presence of two methyl groups in the released molecules of BPA is reflected in the stretching and deformation vibrations found at 2972 , 1472 , and 1362 cm^{-1} . The bands at 1602 and 1507 cm^{-1} and those at 826 and 746 cm^{-1} are derived from the stretching and out-of-plane deformation vibrations of $\text{C}_{\text{Ar}}\text{C}_{\text{Ar}}$ and $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ bonds from the aromatic rings. Additionally, the FTIR spectra were found to exhibit very intense double bands with maxima at 1258 and 1174 cm^{-1} assigned to the $\text{C}_{\text{Ar}}\text{O-H}$ groups from the phenol moieties. Methane molecules as the product of BPA molecules' degradation showed significant diagnostic bands in the range $3200\text{--}2950\text{ cm}^{-1}$ with a characteristic maximum at 3015 cm^{-1} due to the stretching vibrations of CH bonds. Evidence of 4-propylphenol formation as the bisphenol A decomposition product is reflected in the presence of the band at 2937 cm^{-1} from the stretching vibrations of CH_2 groups within the propyl substituent [51–54]. The reference spectrum of the compound fits well the experimental one.

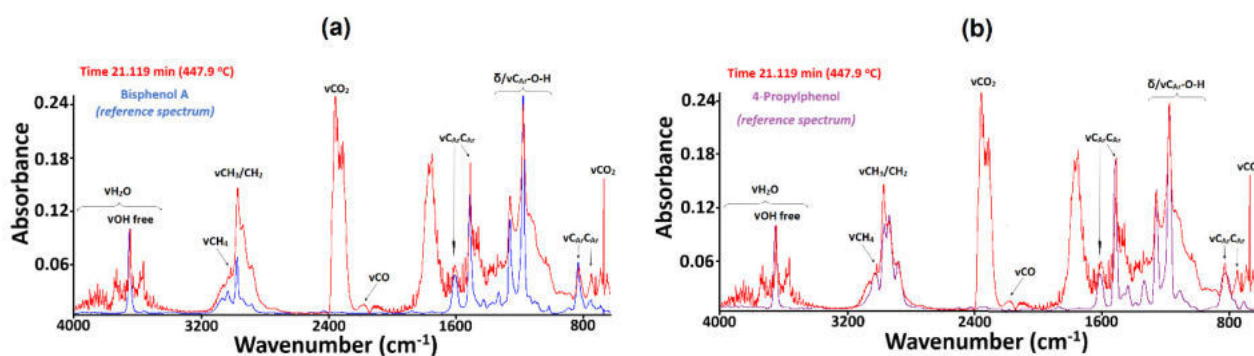


Figure 7. Experimental infrared spectra of gaseous products (shown in red) recorded at different atmosphere, along with FTIR spectra of references (shown in blue): (a) bisphenol A (air); (b) 4-propylphenol (nitrogen).

The FTIR spectra of the gaseous decomposition products of the pure matrix and the BPA.DA-MMA@2%Eu₂L₃ and BPA.DA-MMA@2%Tb₂L₃ materials after heating in air were also recorded. The profiles of the TG curve were very similar to those in the air atmosphere described above. The differences observed were associated with the diverse measurement conditions such as heating rate and rate of air flow. The TG curves' profiles confirm the two-stage decomposition process (Figure S4). The first significant mass change took place up to about 448 °C, with mass losses of 80.7 and 78.1% for the matrix and the hybrid materials, respectively. In this step, similarly to the observations under the nitrogen atmosphere, the FTIR spectra of evolved gases were dominated by characteristic bands from methacrylate derivatives, methane, and carbon oxides (Figure S10). It is worth mentioning that bisphenol A molecules were liberated in the inert atmosphere. A second mass loss of about 20% indicated by the TG occurred in the temperature range 450–600 °C. The recorded FTIR spectra show very strong bands from the carbon oxides while the bands from hydrocarbons are almost invisible. These gaseous products confirm that oxidizing processes of unstable solid residues occur mainly above 450 °C. For the investigated matrix, almost 100% mass loss was observed at 700 °C. Heating the hybrid materials resulted in 0.5% mass of residue due to the formation of suitable oxides (Eu₂O₃, Tb₄O₇).

3.5. Luminescent Properties of Lanthanide Complexes and Powdered Hybrid Materials

For all investigated samples, the luminescent properties were also analyzed in the short-wavelength spectral range and are discussed here. Due to the specific (powdered) type of original active media and the plates' lack of transparency, the typical measurements of the absorption characteristics were replaced by excitation spectra measurements. For all concentrations of Tb(III) and Eu(III) complexes in the hybrid materials the emission and excitation properties remained the same, differing only in the signal intensities, therefore only the results for the highest concentrations are presented.

Figure 8a shows a comparison of the excitation spectra of Tb₂L₃ complex and BPA.DA-MMA@2%Tb₂L₃ hybrid material recorded for the most intense green emission (544 nm). The strong broadband absorption bands in the UV region correspond to the most efficient excitation of terbium(III) ions via ligands (energy transfer from the triplet state of the ligand, preceded by absorption to the singlet state and intersystem crossing ISC to the triplet state, as shown in detail in Figure 9) [3,25,55,56]. Narrow lines related to the direct excitation of high-position energy levels of terbium(III) are also clearly visible. The recorded spectra for the complex and hybrid materials differed mainly in the position of maximal intensity of absorption through the ligand–ion energy transfer (which shifted towards shorter wavelengths for the composites).

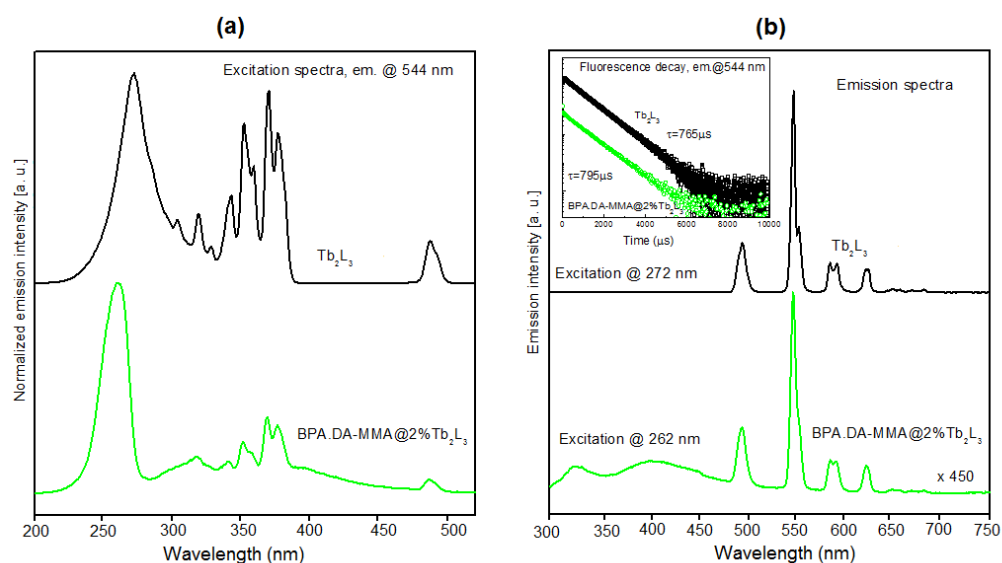


Figure 8. (a) Comparison of the excitation characteristics recorded for the Tb_2L_3 complex and the BPA.DA-MMA@2% Tb_2L_3 hybrid material (544 nm emission). (b) Comparison of the emission characteristics recorded for the Tb_2L_3 complex and the BPA.DA-MMA@2% Tb_2L_3 hybrid material (UV excitation).

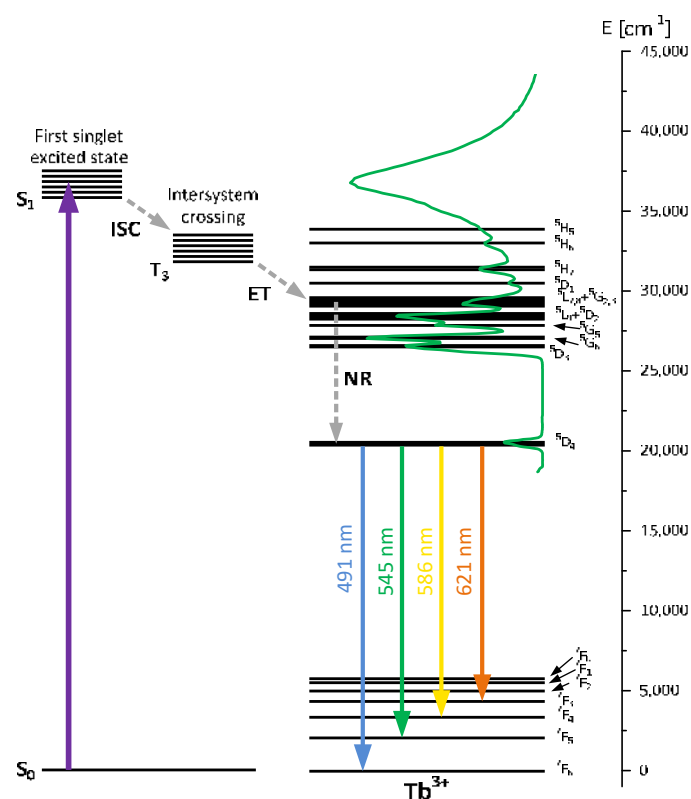


Figure 9. Energy transfer mechanism for Tb(III) sensitized fluorescence as most efficient excitation path together with excitation spectrum and emission transitions from $5D_4$ level (ISC—intersystem crossing, ET—energy transfer, NR—non-radiative transitions).

On the luminescence spectra (Figure 8b), several emission lines typical of terbium(III) activated materials are clearly observable for both the complex and the composite material. The most intensive (centered at 544 nm) is evidently related to $5D_4 \rightarrow 7F_5$ transition while the remaining four lines correspond to $5D_4 \rightarrow 7F_{6,4,3,2}$ transitions [30,55,56] (shown

schematically in Figure 9). The luminescence spectrum recorded for hybrid material differed only slightly from that observed for the terbium(III) complex. The spectral positions of all lines were the same, but the lines were slightly wider and the parasitic broadband luminescence extended from 290 nm to 470 nm, which was clearly observable and could be attributed to emission from the polymeric host. The luminescence decay profiles (shown in the insert) had the same character for all observable lines and were purely exponential, with a considerably lengthy time constant of 750–800 μs for both the complex and the hybrid materials.

In the case of Eu_2L_3 doped materials, in the excitation spectra recorded for all samples (Figure 10a) the ligand–ion energy transfer band was suppressed and the optimal mechanism of exciting europium ions was the direct excitation of Eu levels (the “antenna effect” being insufficient). This means that this particular ligand is not a good sensitizer for Eu(III) luminescence. For hybrid materials, the additional excitation band visible in the UV range (ca. 260 nm) is probably related to the polymer host [57].

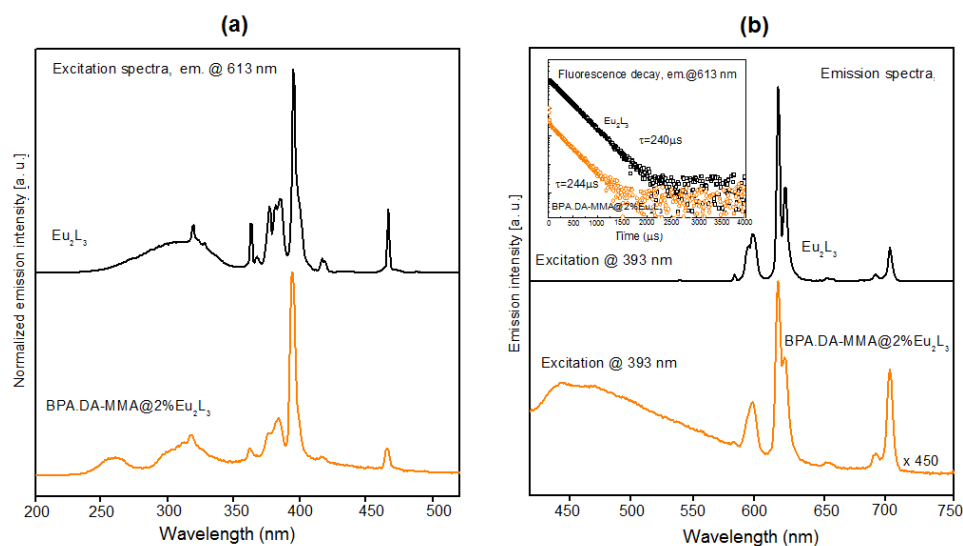


Figure 10. (a) Comparison of the excitation characteristics recorded for the Eu_2L_3 complex and BPA.DA-MMA@2% Eu_2L_3 composite material (recorded for 613 nm emission). (b) Comparison of emission characteristics recorded for the Eu_2L_3 complex and BPA.DA-MMA@2% Eu_2L_3 hybrid material (393 nm excitation).

The luminescence spectra of Eu_2L_3 complex and BPA.DA-MMA@2% Eu_2L_3 composites (Figure 10b) exhibited behaviors typical of the europium trivalent ion and included several emission lines in the visible range, related to optical transitions from the metastable 5D_0 singlet to 7F_j multiplets (shown schematically in Figure 11). The most intense line was centered at 613 nm, corresponding to the $5\text{D}_0 \rightarrow 7\text{F}_2$ transition, responsible for the typical orange-red luminescence observed in europium-doped phosphors. It should be noted that quite strong broadband luminescence from the polymer host was observed in the hybrid material, significantly affecting the character of the emission spectrum. As in the previous case, the recorded fluorescence decays had the same character for all emission lines. The decay characteristics (presented in the inset of Figure 10b) are nearly exponential with the time constant of the order of 240 μs . For the hybrid material, rapid activity was clearly apparent in the initial part of the decay, related to the polymer host luminescence.

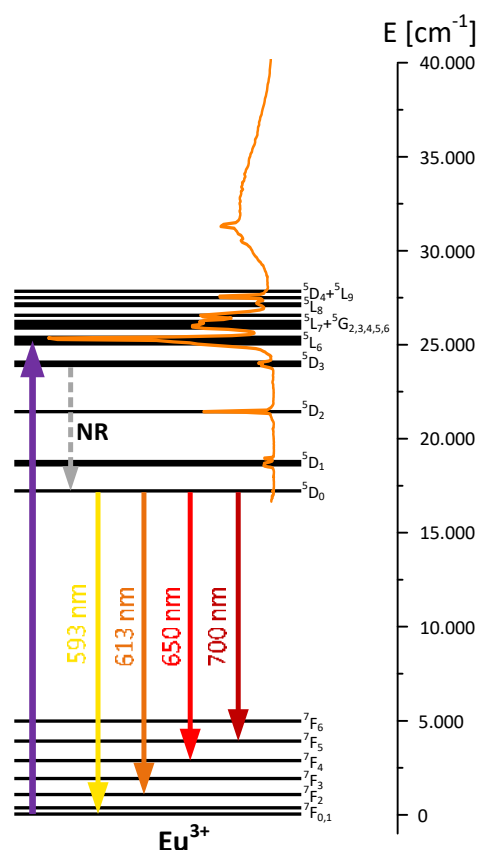


Figure 11. Scheme of the energy levels of Eu(III) together with most efficient excitation path, excitation spectrum, and emission transitions from 5D_0 level (NR—non-radiative transitions).

The excitation spectra of the tested lanthanide complexes indicate that the organic ligands used, i.e., 1H-pyrazole-3,5-dicarboxylates, do not show the optical features that would be supportive for the efficient transfer of the energy to lanthanide ions. Therefore, the desired “antenna effect” significantly enhancing the efficiency of luminescence was not confirmed in the investigated materials.

In the case of Tb_2L_3 compounds, the band related to excitation by ligand was clearly visible on the excitation spectrum (see figure below), corresponding with energy of ca. $37,000\text{ cm}^{-1}$. However, the efficiency of excitation by ligand was nearly equal to the direct excitation efficiency, meaning that the position of the triplet level does not overlap well with the energy-accepting levels of terbium, and therefore does not support the efficient transfer of energy to the rare-earth ions.

In the case of the Eu_2L_3 complex, the excitation spectrum was dominated by f-f transitions of Eu(III) ions, and excitation via ligand hardly possible, which indicates the significant mismatch between the position of the triplet state and the rare-earth ion energy levels. Therefore, the energy transfer from ligand to Ln(III) ions was totally inefficient.

In general, when energy-absorbing states of lanthanide(III) ions are only slightly lower in energy than the triplet state of the ligand, one can expect strong metal-ion fluorescence. Although we were unable to measure the position of the triplet state, it is obvious that in the investigated case this condition was not met. We would guess that in both cases the triplet levels were located too high ($30,000\text{ cm}^{-1}$ or above) to provide the efficient energy coupling between ligand and rare earth.

Methods of predicting and tailoring the processes of energy transfer between ligands and rare-earth ions will be the subject of further studies.

It should also be noted that with respect to emission intensity and fluorescence decay profiles, there were no significant differences between powders and bulk hybrid materials. Unfortunately, the emission intensity for all materials was much weaker than for the

original lanthanide complexes, so the hybrid materials require further improvement in terms of optical quality and transparency. The fluorescence decay rate remained the same, independently from the concentration of the metal complexes and the form of the samples, indicating that active ions were effectively shielded from the highly energetic phonons of the polymer matrix and the ligand remained unchanged during the processing of the materials.

4. Conclusions

A series of novel luminescent hybrid materials have been presented, designed based on the top-down procedure. Coordination polymers of Eu(III) and Tb(III) ions with 1H-pyrazole-3,5-dicarboxylate ligand were incorporated in solid form into the polymeric BPA.DA-MMA matrix as luminescence donates. Material degradation pathways were found to be dominated by components of the polymer matrix and lanthanide(III) complex, as were their forms and heating conditions. The resulting series of hybrid materials demonstrated comparatively good thermal stability in the air atmosphere, but worse in comparison with the matrix. Materials with the addition of the europium complex were more stable than those with the terbium complex. In the inert atmosphere, an increase of thermal stability was observed in all the investigated materials as expected due to the limited oxidizing processes. The pyrolysis of the materials in nitrogen led to the evolution of products including water, carbon oxides, methacrylic acid and its derivatives, as well as bisphenol A and its decomposition compounds. In an air atmosphere, products of BPA decomposition were not observed, while a high intensity of carbon dioxide was apparent as an effect of the oxidation reactions. There were variations in the thermal behaviors of the block and powdered materials. Heating of the block materials in the air also allowed endothermic effects to be distinguished on the DSC curves, while for powdered materials mainly exothermic effects were observed.

All series of hybrid materials doped with different concentrations of europium(III) exhibited characteristic orange-red luminescence, while materials doped with terbium(III) emitted green light. The emission intensity and fluorescence decay profiles were independent of the form of the investigated materials. After improvement of optical properties, the resulting materials may be suitable for curing in thin layers and can be used as special protective coatings on a variety of materials.

Supplementary Materials: The following supporting information can be downloaded at: <https://www.mdpi.com/article/10.3390/ma15248826/s1>, Figure S1: ATR-FTIR spectra of BPA.DA-MMA (polymeric matrix) and BPA.DA-MMA@0.1–2%Eu₂L₃; Figure S2: ATR-FTIR spectra of BPA.DA-MMA (polymeric matrix) and BPA.DA-MMA@0.1–2%Tb₂L₃; Figure S3: The transmittance FTIR spectra; Figure S4: The TG curves of powder and block hybrid materials doped with europium complex (air); Figure S5: TG/DTG/DSC curves of polymeric matrix; Figure S6: TG/DTG/DSC curves of hybrid materials doped with europium(III) complex; Figure S7: TG/DTG/DSC curves of hybrid materials doped with terbium(III) complex; Figure S8: TG/DTG/DSC curves of doped complexes: (a) hexahydrate europium complex and (b) hexahydrate terbium complex (air); Figure S9: Gram-Schmidt plots; Figure S10: Comparison of gas (air/nitrogen) products at time of 19.750 min; Table S1: Parameters of materials synthesis; Table S2: Thermogravimetric results of free matrix and hybrid materials with 2 wt.% dopant (blocks) in air and nitrogen.

Author Contributions: Conceptualization, R.L., D.V. and B.P.; methodology, D.V., R.L., H.G., B.P., A.J. and R.P.; software, D.V., A.J. and R.P.; formal analysis, D.V., R.L., A.J. and R.P.; investigation, D.V., H.G., A.J. and R.P.; resources, D.V. and B.P.; data curation, D.V., R.L., A.J. and R.P.; writing—original draft preparation, R.L., D.V., A.J. and R.P.; writing—review and editing, R.L., D.V., A.J. and R.P.; visualization, D.V., A.J. and R.P.; supervision, R.L. and D.V.; project administration, D.V. and R.L. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research received no external funding.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: All data are available from the corresponding author upon reasonable request.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

- Escudero, A.; Becerro, A.I.; Carrillo-Carrión, C.; Núñez, N.O.; Zyuzin, M.V.; Laguna, M.; González-Mancebo, D.; Ocaña, M.; Parak, W.J. Rare Earth Based Nanostructured Materials: Synthesis, Functionalization, Properties and Bioimaging and Biosensing Applications. *Nanophotonics* **2017**, *6*, 881–921. [[CrossRef](#)]
- Capper, P.; Kasap, S. *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, 2nd ed.; Springer Handbooks; Kasap, S., Capper, P., Eds.; Springer International Publishing: Cham, Switzerland, 2017. [[CrossRef](#)]
- Binnemans, K. Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 4283–4374. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- Bünzli, J.-C.G.; Pigué, C. Taking Advantage of Luminescent Lanthanide Ions. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 1048. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- Aghajamali, M.; Iqbal, M.; Purkait, T.K.; Hadidi, L.; Sinelnikov, R.; Veinot, J.G.C. Synthesis and Properties of Luminescent Silicon Nanocrystal/Silica Aerogel Hybrid Materials. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 3877–3886. [[CrossRef](#)]
- Lezhnina, M.; Benavente, E.; Bentlage, M.; Echevarria, Y.; Klumpp, E.; Kynast, U. Luminescent Hybrid Material Based on a Clay Mineral. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 1098–1102. [[CrossRef](#)]
- Kim, S.W.; Jyoko, K.; Masui, T.; Imanaka, N. Synthesis of Green-Emitting (La,Gd)OBr:Tb³⁺ Phosphors. *Materials* **2010**, *3*, 2506–2515. [[CrossRef](#)]
- Wu, X.-Y.; Zhao, Q.; Zhang, D.-X.; Liang, Y.-C.; Zhang, K.-K.; Liu, Q.; Dong, L.; Shan, C.-X. A Self-Calibrated Luminescent Thermometer Based on Nanodiamond-Eu/Tb Hybrid Materials. *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 7910–7917. [[CrossRef](#)]
- Zhang, M.; Zhai, X.; Sun, M.; Ma, T.; Huang, Y.; Huang, B.; Du, Y.; Yan, C. When Rare Earth Meets Carbon Nanodots: Mechanisms, Applications and Outlook. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 9220–9248. [[CrossRef](#)]
- De Faria, E.H.; Nassar, E.J.; Ciuffi, K.J.; Vicente, M.A.; Trujillano, R.; Rives, V.; Calefi, P.S. New Highly Luminescent Hybrid Materials: Terbium Pyridine–Picolinate Covalently Grafted on Kaolinite. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 1311–1318. [[CrossRef](#)]
- Li, P.; Li, H. Recent Progress in the Lanthanide-Complexes Based Luminescent Hybrid Materials. *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *441*, 213988. [[CrossRef](#)]
- Nanko, M. Definitions and categories of hybrid materials. *Adv. Tech. Mat. Mat. Proc. J.* **2009**, *11*, 1–9.
- Song, X.-Q.; Meng, H.-H.; Lin, Z.-G.; Wang, L. 2D Lanthanide Coordination Polymers: Synthesis, Structure, Luminescent Properties, and Ratiometric Sensing Application in the Hydrostable PMMA-Doped Hybrid Films. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2020**, *2*, 1644–1655. [[CrossRef](#)]
- Sosa, J.; Bennett, T.; Nelms, K.; Liu, B.; Tovar, R.; Liu, Y. Metal–Organic Framework Hybrid Materials and Their Applications. *Crystals* **2018**, *8*, 325. [[CrossRef](#)]
- Feng, J.; Zhang, H. Hybrid Materials Based on Lanthanide Organic Complexes: A Review. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 387–410. [[CrossRef](#)]
- Kalaj, M.; Bentz, K.C.; Ayala, S.; Palomba, J.M.; Barcus, K.S.; Katayama, Y.; Cohen, S.M. MOF-Polymer Hybrid Materials: From Simple Composites to Tailored Architectures. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 8267–8302. [[CrossRef](#)]
- Pastore, V.J.; Cook, T.R. Coordination-Driven Self-Assembly in Polymer–Inorganic Hybrid Materials. *Chem. Mater.* **2020**, *32*, 3680–3700. [[CrossRef](#)]
- Łyszczek, R.; Podkościelna, B.; Lipke, A.; Ostasz, A.; Puszka, A. Synthesis and Thermal Characterization of Luminescent Hybrid Composites Based on Bisphenol A Diacrylate and NVP. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2019**, *138*, 4463–4473. [[CrossRef](#)]
- Goliszek, M.; Podkościelna, B.; Klepka, T.; Sevastyanova, O. Preparation, Thermal, and Mechanical Characterization of UV-Cured Polymer Biocomposites with Lignin. *Polymers* **2020**, *12*, 1159. [[CrossRef](#)]
- Sukanto, H.; Raharjo, W.W.; Ariawan, D.; Triyono, J.; Kaavesina, M. Epoxy Resins Thermosetting for Mechanical Engineering. *Open Eng.* **2021**, *11*, 797–814. [[CrossRef](#)]
- Chen, W.; Fan, R.; Zhang, H.; Dong, Y.; Wang, P.; Yang, Y. Tunable White-Light Emission PMMA-Supported Film Materials Containing Lanthanide Coordination Polymers: Preparation, Characterization, and Properties. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 4265–4277. [[CrossRef](#)]
- Zhang, H.; Fan, R.; Wang, P.; Wang, X.; Gao, S.; Dong, Y.; Wang, Y.; Yang, Y. Structure Variations of a Series of Lanthanide Complexes Constructed from Quinoline Carboxylate Ligands: Photoluminescent Properties and PMMA Matrix Doping. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 38254–38263. [[CrossRef](#)]
- Francisco, L.H.C.; Felinto, M.C.F.C.; Brito, H.F.; Teotonio, E.E.S.; Malta, O.L. Development of Highly Luminescent PMMA Films Doped with Eu³⁺/β-Diketonate Coordinated on Ancillary Ligand. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2019**, *30*, 16922–16931. [[CrossRef](#)]
- Wnuczek, K.; Puszka, A.; Klapiszewski, Ł.; Podkościelna, B. Preparation, Thermal, and Thermo-Mechanical Characterization of Polymeric Blends Based on Di(Meth)Acrylate Monomers. *Polymers* **2021**, *13*, 878. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- Eliseeva, S.V.; Bünzli, J.-C.G. Rare Earths: Jewels for Functional Materials of the Future. *N. J. Chem.* **2011**, *35*, 1165. [[CrossRef](#)]
- Werts, M.H.V. Making Sense of Lanthanide Luminescence. *Sci. Prog.* **2005**, *88*, 101–131. [[CrossRef](#)]

27. Eliseeva, S.V.; Bünzli, J.-C.G. Lanthanide Luminescence for Functional Materials and Bio-Sciences. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 189–227. [[CrossRef](#)]
28. Stanley, J.M.; Holliday, B.J. Luminescent Lanthanide-Containing Metallopolymers. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 1520–1530. [[CrossRef](#)]
29. Zinna, F.; Arrico, L.; Funaioli, T.; Di Bari, L.; Pasini, M.; Botta, C.; Giovannella, U. Modular Chiral Eu(III) Complexes for Efficient Circularly Polarized OLEDs. *J. Mater. Chem. C* **2022**, *10*, 463–468. [[CrossRef](#)]
30. Allendorf, M.D.; Bauer, C.A.; Bhakta, R.K.; Houk, R.J.T. Luminescent Metal–Organic Frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1330. [[CrossRef](#)]
31. Hasegawa, M.; Ohmagari, H.; Tanaka, H.; Machida, K. Luminescence of Lanthanide Complexes: From Fundamental to Prospective Approaches Related to Water- and Molecular-Stimuli. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2022**, *50*, 100484. [[CrossRef](#)]
32. Hasegawa, Y.; Kitagawa, Y.; Nakanishi, T. Effective Photosensitized, Electrosensitized, and Mechanosensitized Luminescence of Lanthanide Complexes. *NPG Asia Mater.* **2018**, *10*, 52–70. [[CrossRef](#)]
33. Ha, J.M.; Hur, S.H.; Pathak, A.; Jeong, J.-E.; Woo, H.Y. Recent Advances in Organic Luminescent Materials with Narrowband Emission. *NPG Asia Mater.* **2021**, *13*, 53. [[CrossRef](#)]
34. Botelho, M.B.S.; de Queiroz, T.B.; Eckert, H.; de Camargo, A.S.S. Efficient Luminescent Materials Based on the Incorporation of a Eu(III)Tris-(Bipyridine-Carboxylate) Complex in Mesoporous Hybrid Silicate Hosts. *J. Lumin.* **2016**, *170*, 619–626. [[CrossRef](#)]
35. Łyszczek, R.; Gil, M.; Głuchowska, H.; Podkościelna, B.; Lipke, A.; Mergo, P. Hybrid Materials Based on PEGDMA Matrix and Europium(III) Carboxylates-Thermal and Luminescent Investigations. *Eur. Polym. J.* **2018**, *106*, 318–328. [[CrossRef](#)]
36. Gil-Kowalczyk, M.; Łyszczek, R.; Jusza, A.; Piramidowicz, R. Thermal, Spectroscopy and Luminescent Characterization of Hybrid PMMA/Lanthanide Complex Materials. *Materials* **2021**, *14*, 3156. [[CrossRef](#)]
37. Owusu-Ware, S.K.; Chowdhry, B.Z.; Leharne, S.A.; Antonijević, M.D. Quantitative Analysis of Overlapping Processes in the Non-Isothermal Decomposition of Chlorogenic Acid by Peak Fitting. *Thermochim. Acta* **2013**, *565*, 27–33. [[CrossRef](#)]
38. Papadopoulos, C.; Kantiranis, N.; Vecchio, S.; Lalia-Kantouri, M. Lanthanide Complexes of 3-Methoxy-Salicylaldehyde: Thermal and Kinetic Investigation by Simultaneous TG/DTG–DTA Coupled with MS. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2010**, *99*, 931–938. [[CrossRef](#)]
39. Catauro, M.; Bollino, F.; Dell’Era, A.; Cipriotti, S.V. Pure Al₂O₃-2SiO₂ Synthesized via a Sol-Gel Technique as a Raw Material to Replace Metakaolin: Chemical and Structural Characterization and Thermal Behavior. *Ceram. Int.* **2016**, *42*, 16303–16309. [[CrossRef](#)]
40. Catauro, M.; Dell’Era, A.; Vecchio Cipriotti, S. Synthesis, Structural, Spectroscopic and Thermoanalytical Study of Sol–Gel Derived SiO₂–CaO–P₂O₅ Gel and Ceramic Materials. *Thermochim. Acta* **2016**, *625*, 20–27. [[CrossRef](#)]
41. Catauro, M.; Šiler, P.; Másilko, J.; Risoluti, R.; Vecchio Cipriotti, S. Synthesis, Structural, Morphological and Thermal Characterization of Five Different Silica-Polyethylene Glycol-Chlorogenic Acid Hybrid Materials. *Polymers* **2021**, *13*, 1586. [[CrossRef](#)]
42. Xing, Y.; Liu, Y.; Xue, X.; Wang, X.; Li, W. Zn–Er Heterometallic Carboxylate Framework Based on 3,5-Pyrazoledicarboxylic Acid with Nested Sandwich Structure and Its Luminescent Property. *Inorg. Chem. Commun.* **2017**, *84*, 153–158. [[CrossRef](#)]
43. Vlasyuk, D.; Łyszczek, R. Effect of Different Synthesis Approaches on Structural and Thermal Properties of Lanthanide(III) Metal–Organic Frameworks Based on the 1H-Pyrazole-3,5-Dicarboxylate Linker. *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2021**, *31*, 3534–3548. [[CrossRef](#)]
44. Ullah, R.; Ahmad, I.; Zheng, Y. Fourier Transform Infrared Spectroscopy of “Bisphenol A”. *J. Spectrosc.* **2016**, *2016*, 1–5. [[CrossRef](#)]
45. Silverstein, R.M.; Webster, F.X.; Kiemle, D.J.; Bryce, D.L. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 8th ed.; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, USA, 2015.
46. Lange, R.S. Holly und P. Sohár: Absorption Spectra in the Infrared Region, Theoretical and Technical Introduction. 183 Seiten, zahlreiche Tab. Akadémiai Kiadó, Budapest 1975. *Nahrung* **1976**, *20*, 861–862. [[CrossRef](#)]
47. Nikolic, G.; Zlatkovic, S.; Cakic, M.; Cakic, S.; Lacnjevac, C.; Rajic, Z. Fast Fourier Transform IR Characterization of Epoxy GY Systems Crosslinked with Aliphatic and Cycloaliphatic EH Polyamine Adducts. *Sensors* **2010**, *10*, 684–696. [[CrossRef](#)]
48. Vohlídal, J. Polymer Degradation: A Short Review. *Chem. Teach. Int.* **2021**, *3*, 213–220. [[CrossRef](#)]
49. Głuchowska, H.; Łyszczek, R.; Mazur, L.; Kirillov, A.M. Structural and thermal investigations of Co(II) and Ni(II) coordination polymers based on biphenyl-4,4’-dioxydiacetate linker. *Materials* **2021**, *14*, 3545. [[CrossRef](#)]
50. Feng, J.; Hao, J.; Du, J.; Yang, R. Using TGA/FTIR TGA/MS and Cone Calorimetry to Understand Thermal Degradation and Flame Retardancy Mechanism of Polycarbonate Filled with Solid Bisphenol A Bis(Diphenyl Phosphate) and Montmorillonite. *Polym. Degrad. Stab.* **2012**, *97*, 605–614. [[CrossRef](#)]
51. Stellato, M.J.; Innocenti, G.; Bommarius, A.S.; Sievers, C. Pore Blocking by Phenolates as Deactivation Path during the Cracking of 4-Propylphenol over ZSM-5. *Catalysts* **2021**, *11*, 721. [[CrossRef](#)]
52. Jang, B.N.; Wilkie, C.A. The Thermal Degradation of Bisphenol A Polycarbonate in Air. *Thermochim. Acta* **2005**, *426*, 73–84. [[CrossRef](#)]
53. Kumagai, S.; Ono, S.; Yokoyama, S.; Kameda, T.; Yoshioka, T. Fate of Bisphenol A Pyrolysates at Low Pyrolytic Temperatures. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2017**, *125*, 193–200. [[CrossRef](#)]
54. Łyszczek, R.; Rusinek, I.; Ostasz, A.; Sienkiewicz-Gromiuk, J.; Vlasyuk, D.; Groszek, M.; Lipke, A.; Pavlyuk, O. New Coordination Polymers of Selected Lanthanides with 1,2-Phenylenediacetate Linker: Structures, Thermal and Luminescence Properties. *Materials* **2021**, *14*, 4871. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

55. Gao, R.; Kodaimati, M.S.; Yan, D. Recent Advances in Persistent Luminescence Based on Molecular Hybrid Materials. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 5564–5589. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
56. Cotton, S. *Lanthanide and Actinide Chemistry: Cotton/Lanthanide and Actinide Chemistry*; John Wiley & Sons, Ltd.: Chichester, UK, 2006. [[CrossRef](#)]
57. Podkościelna, B. New Photoluminescent Copolymers of Naphthalene-2,7-Diol Dimethacrylate and N-Vinyl-2-Pyrrolidone: Synthesis, Characterisation and Properties. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2014**, *116*, 785–793. [[CrossRef](#)]

A top-down approach and thermal characterization of luminescent hybrid materials BPA.DA-MMA@Ln₂L₃ based on the lanthanide(III) 1H-pyrazole- 3,5-dicarboxylates

Dmytro Vlasyuk^{1,*}, Renata Łyszczek¹, Beata Podkościelna², Halina Gluchowska¹, Ryszard Piramidowicz³, Anna Jusza³

¹Department of General and Coordination Chemistry and Crystallography, Faculty of Chemistry, Maria Curie-Skłodowska University, M. Curie-Skłodowskiej Sq. 2, 20-031 Lublin, Poland

²Department of Polymer Chemistry, Institute of Chemical Sciences, Faculty of Chemistry, Maria Curie-Skłodowska University, Gliniana 33, 20-614, Lublin, Poland

³Institute of Microelectronics and Optoelectronics, Faculty of Electronics and Information Technology, Warsaw University of Technology, Koszykowa 75, Warsaw, 00-662, Poland

Table A1. Parameters of materials synthesis.

Material	Eu ₂ L ₃ (g)	Tb ₂ L ₃ (g)	BPA.DA (g)	MMA (g)	IRGACORE (g)
BPA.DA-MMA	-	-	5.6	2.4	0.08
BPA.DA-MMA@0.1% Eu ₂ L ₃	0.008	-	5.6	2.4	0.08
BPA.DA-MMA@0.2% Eu ₂ L ₃	0.016	-	5.6	2.4	0.08
BPA.DA-MMA@0.5% Eu ₂ L ₃	0.04	-	5.6	2.4	0.08
BPA.DA-MMA@1% Eu ₂ L ₃	0.08	-	5.6	2.4	0.08
BPA.DA-MMA@2% Eu ₂ L ₃	0.16	-	5.6	2.4	0.08
BPA.DA-MMA@0.1% Tb ₂ L ₃	-	0.008	5.6	2.4	0.08
BPA.DA-MMA@0.2% Tb ₂ L ₃	-	0.016	5.6	2.4	0.08
BPA.DA-MMA@0.5% Tb ₂ L ₃	-	0.04	5.6	2.4	0.08
BPA.DA-MMA@1% Tb ₂ L ₃	-	0.08	5.6	2.4	0.08
BPA.DA-MMA@2% Tb ₂ L ₃	-	0.16	5.6	2.4	0.08

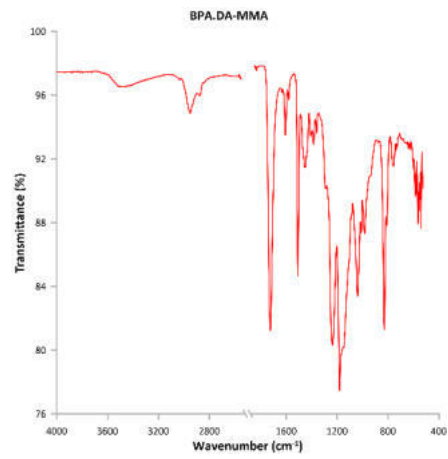


Figure A1. ATR-FTIR spectrum of BPA.DA-MMA (polymeric matrix)

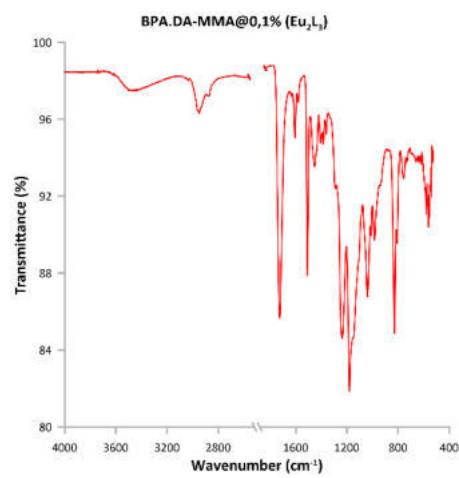


Figure A2. ATR-FTIR spectrum of BPA.DA-MMA@0.1% Eu_2L_3

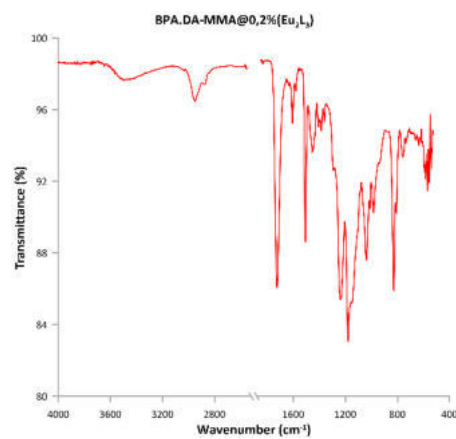


Figure A3. ATR-FTIR spectrum of BPA.DA-MMA@0.2% Eu_2L_3

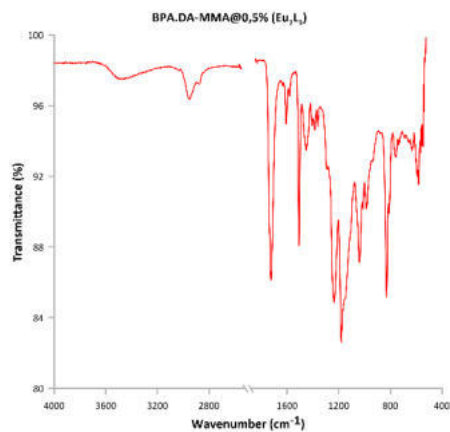


Figure A4. ATR-FTIR spectrum of BPA.DA-MMA@0.5% Eu₂L₃

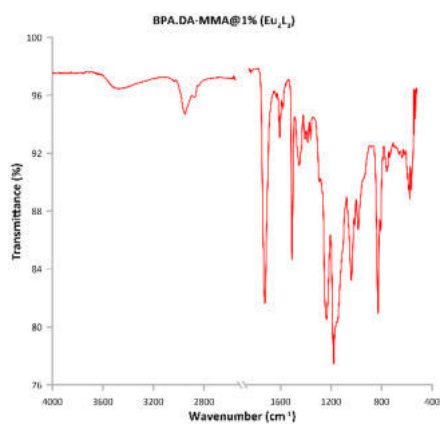


Figure A5. ATR-FTIR spectrum of BPA.DA-MMA@1% Eu₂L₃

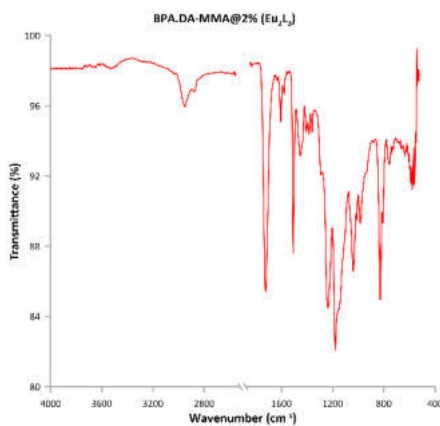


Figure A6. ATR-FTIR spectrum of BPA.DA-MMA@2% Eu₂L₃

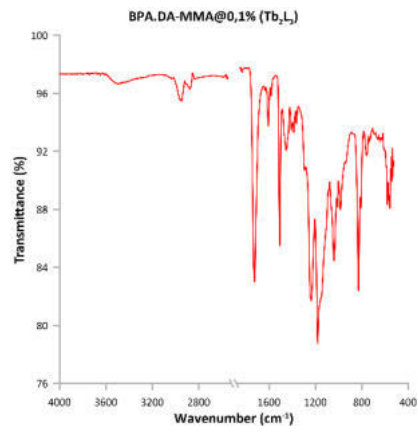


Figure A7. ATR-FTIR spectrum of BPA.DA-MMA@0.1% Tb₂L₃

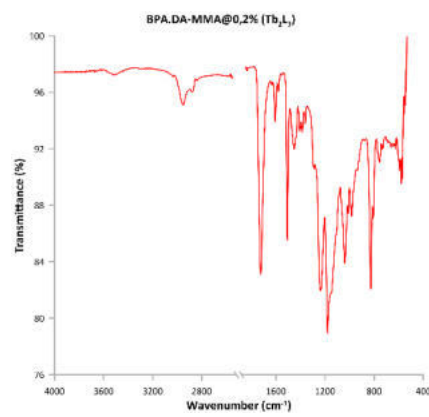


Figure A8. ATR-FTIR spectrum of BPA.DA-MMA@0.2% Tb₂L₃

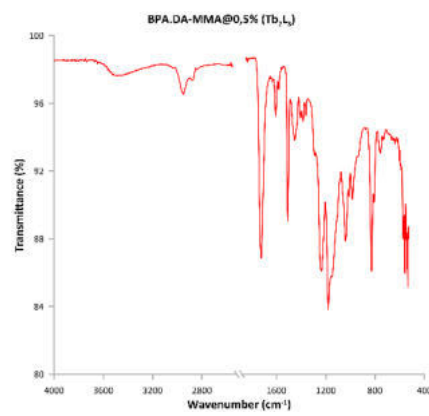


Figure A9. ATR-FTIR spectrum of BPA.DA-MMA@0.5% Tb₂L₃

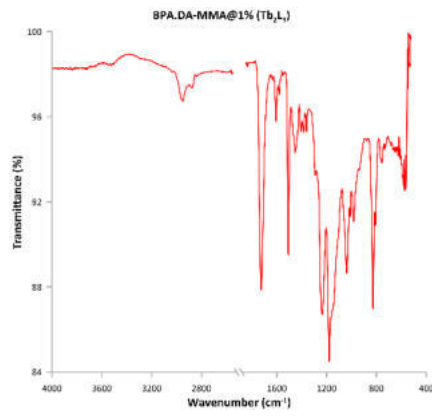


Figure A10. ATR-FTIR spectrum of BPA.DA-MMA@1% Tb₂L₃

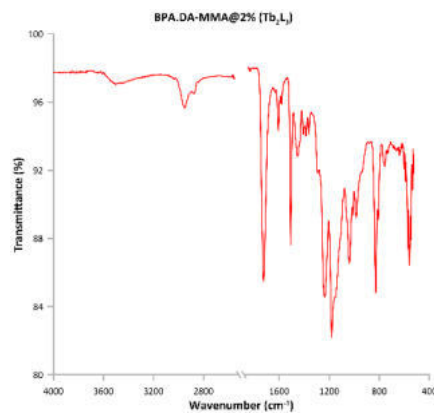


Figure A11. ATR-FTIR spectrum of BPA.DA-MMA@2% Tb₂L₃

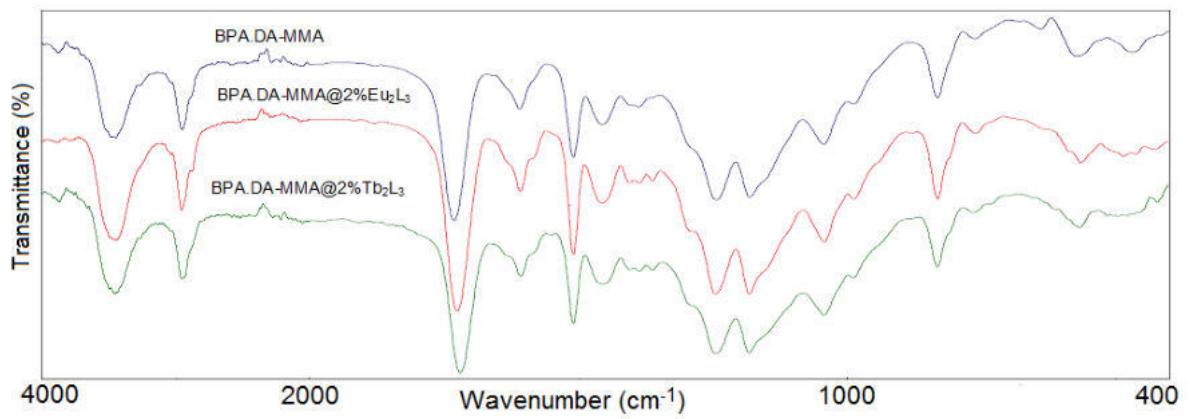


Figure A12 The transmittance FTIR spectra.

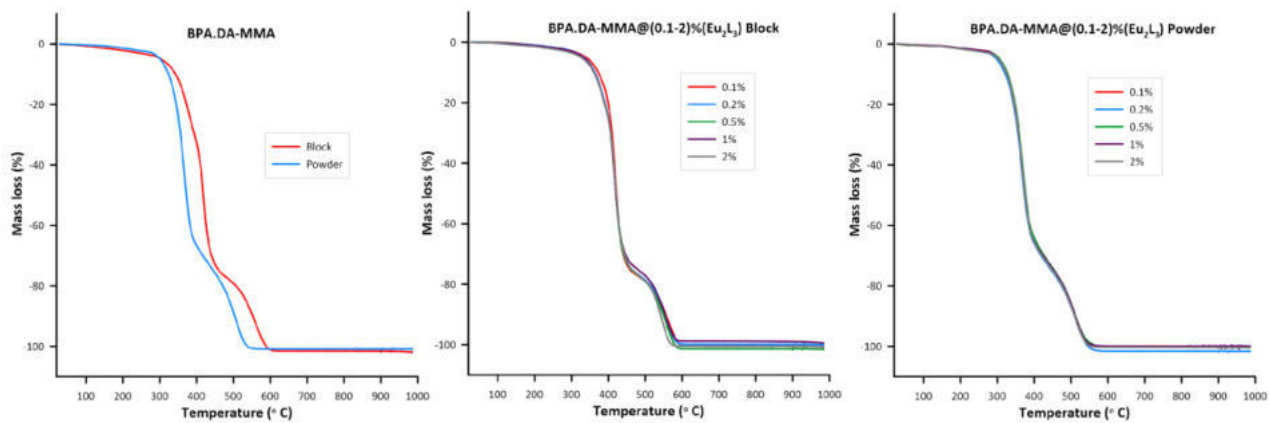


Figure A13 The TG curves of powder and block hybrid materials doped with europium complex (air).

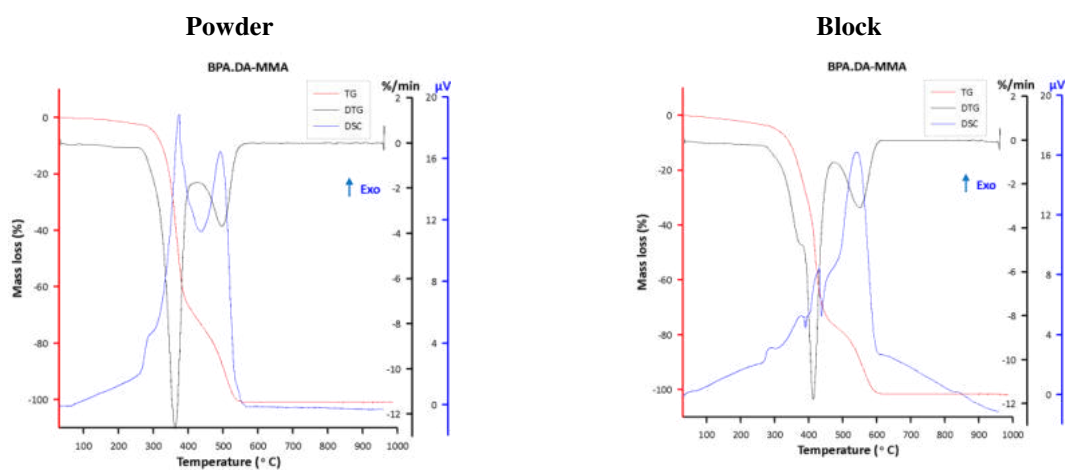
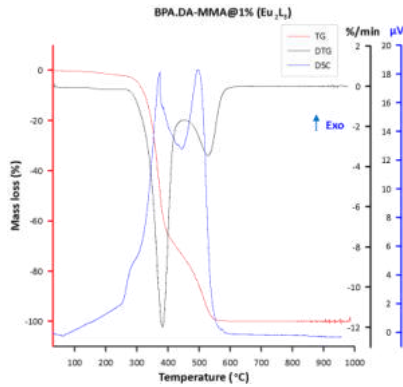
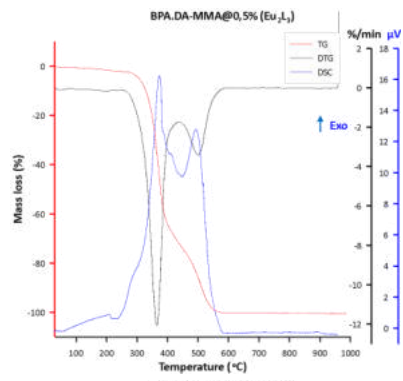
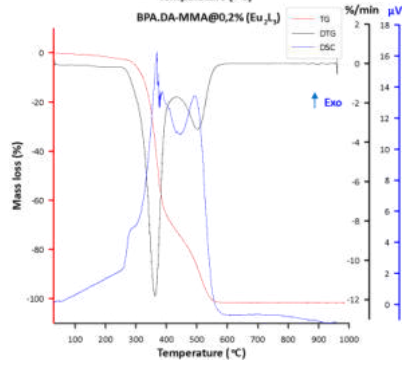
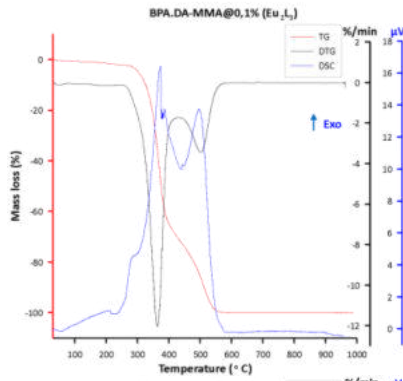
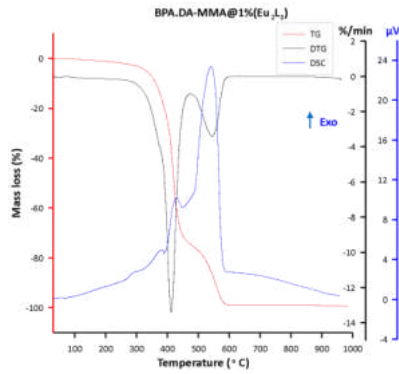
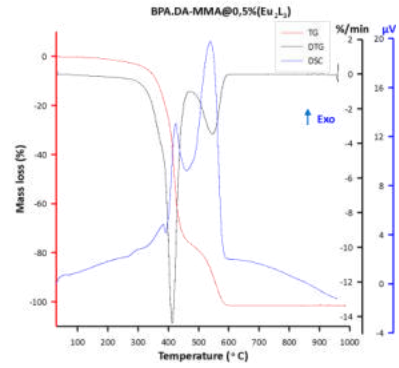
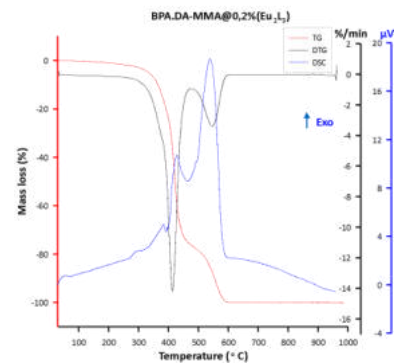
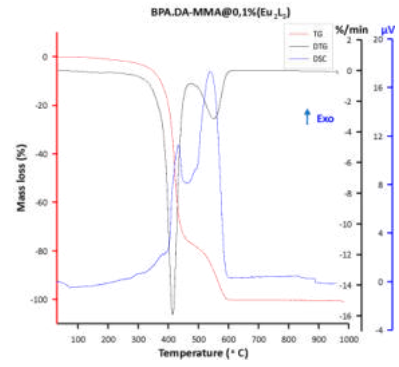


Figure A14. TG/DTG/DSC curves of polymeric matrix.

Powder



Block



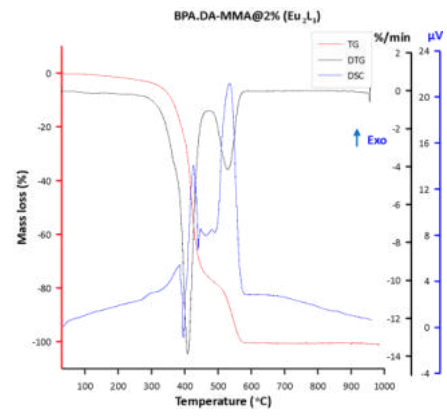
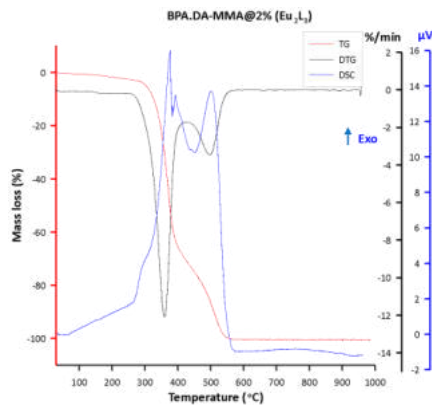
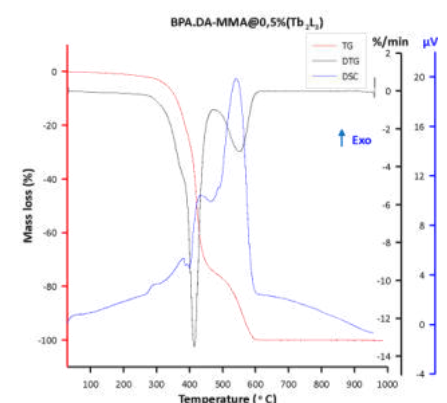
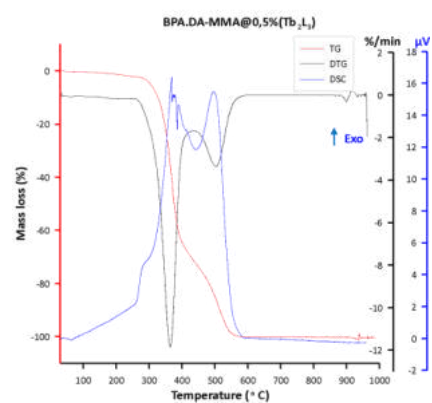
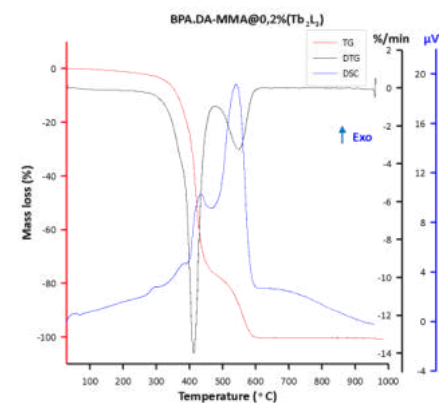
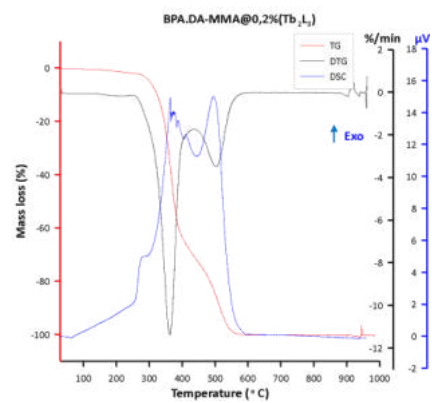
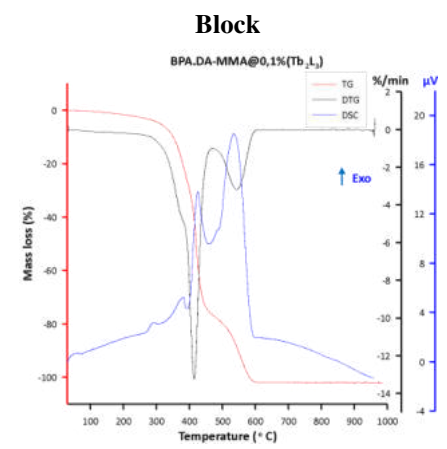
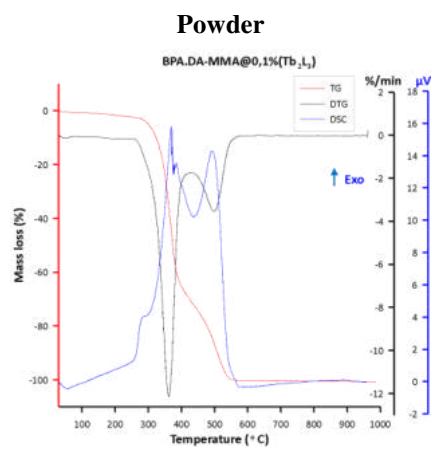


Figure A15. TG/DTG/DSC curves of hybrid materials doped with europium(III) complex.



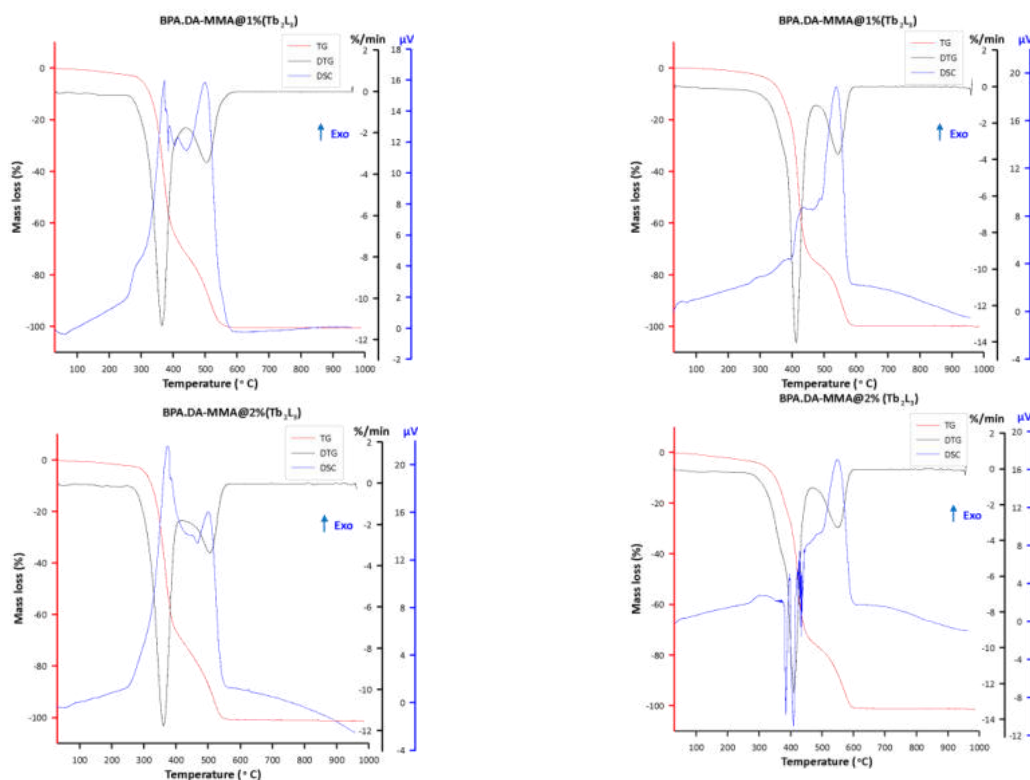


Figure A16. TG/DTG/DSC curves of hybrid materials doped with terbium(III) complex.

Table A2. Thermogravimetric results of free matrix and hybrid materials with 2 wt. % amount of dopant (blocks) in air and nitrogen.

Compounds	Mass loss	Temperature (°C) air	Temperature nitrogen (°C)
BPA.DA-MMA	1%	228	261
	5%	340	352
	20%	399	397
	50%	420	419
BPA.DA-MMA@2% Eu ₂ L ₃	1%	162	264
	5%	325	361
	20%	387	400
	50%	420	421
BPA.DA-MMA@2% Tb ₂ L ₃	1%	118	267
	5%	315	361
	20%	379	401
	50%	420	424

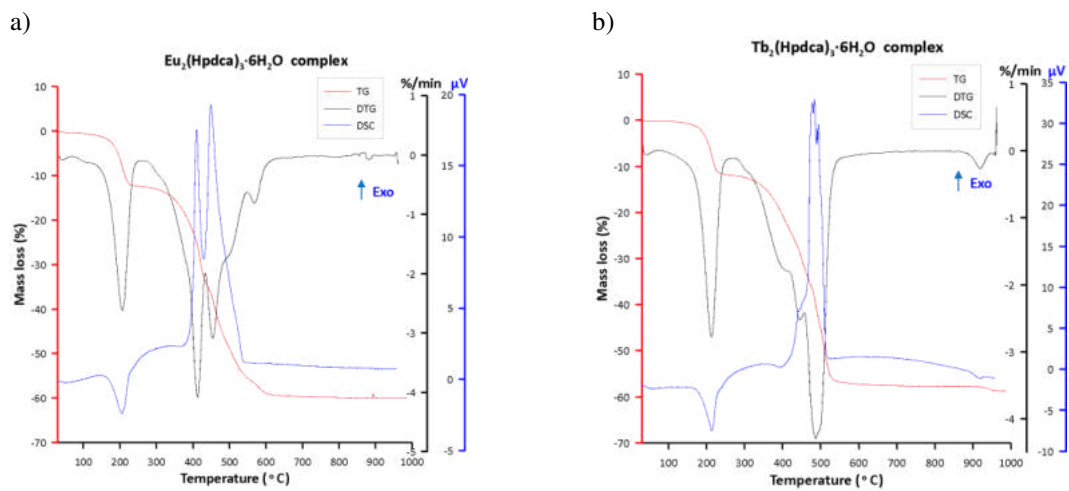


Figure A17. TG/DTG/DSC curves doped complexes: a) hexahydrate europium complex and b) hexahydrate terbium complex (air).

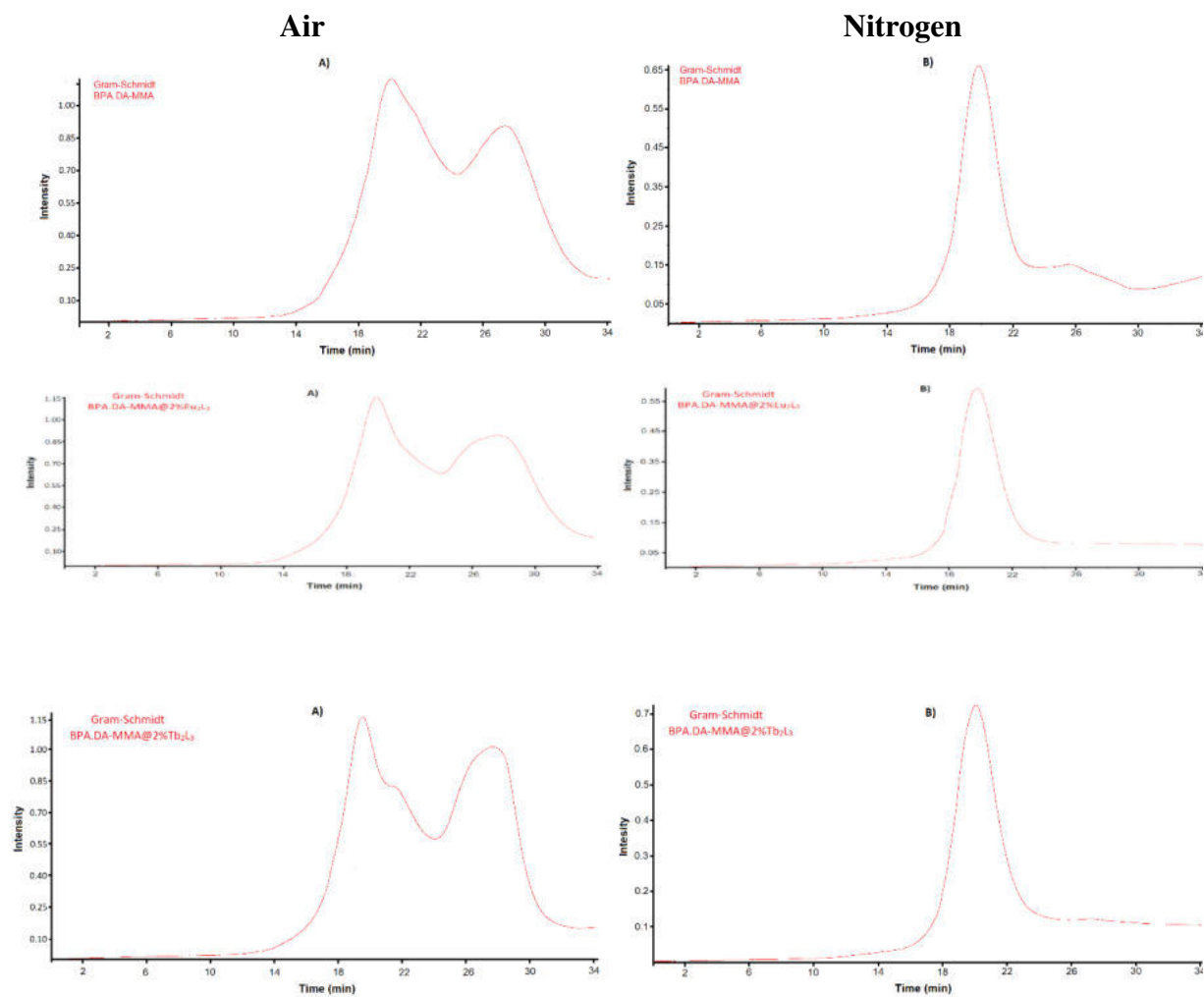


Figure A.18. Gram-Schmidt plots.

Air

Nitrogen

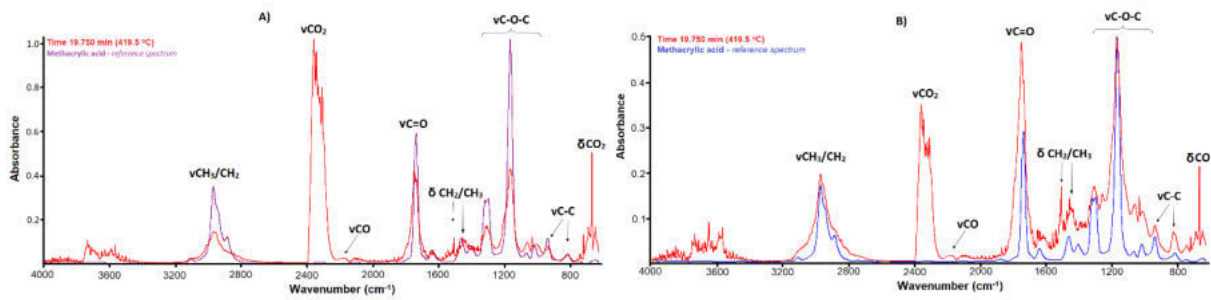


Figure A.19. Compare gas (air/nitrogen) products in the time: 19.750 min.

dr hab. Renata Łyszczek, prof. UMCS

Lublin, 20.09.2023

Katedra Chemii Ogólnej, Koordynacyjnej i Krystalografii

Instytut Nauk Chemicznych

Wydział Chemii UMCS

Plac Marii Curie-Skłodowskiej 2

20-031 Lublin

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w niżej wymienionej pracy:

Łyszczek, R.; **Vlasyuk, D.**; Podkościelna, B.; Głuchowska, H.; Piramidowicz, R.; Jusza, A. A Top-Down Approach and Thermal Characterization of Luminescent Hybrid BPA.DA-MMA@Ln₂L₃ Materials Based on Lanthanide(III) 1H-Pyrazole-3,5-Dicarboxylates. *Materials* 2022, 15 (24), 8826. <https://doi.org/10.3390/ma15248826>. – mój udział polegał na opiece merytorycznej podczas planowania oraz realizacji prac badawczych, udziale w interpretacji oraz dyskusji wyników badań, współudziale w opracowaniu koncepcji pracy, przygotowaniu oraz redakcji publikacji.



dr hab. Renata Łyszczek, prof. UMCS

Mgr Dmytro Vlasyuk

Lublin, 20.09.2023

Katedra Chemii Ogólnej, Koordynacyjnej i Krystalografii

Instytut Nauk Chemicznych

Wydział Chemii UMCS

Plac Marii Curie-Skłodowskiej 2

20-031 Lublin

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w niżej wymienionej pracy:

Łyszczek, R.; **Vlasyuk, D.**; Podkościelna, B.; Głuchowska, H.; Piramidowicz, R.; Jusza, A. A Top-Down Approach and Thermal Characterization of Luminescent Hybrid BPA.DA-MMA@Ln₂L₃ Materials Based on Lanthanide(III) 1H-Pyrazole-3,5-Dicarboxylates. *Materials* 2022, 15 (24), 8826. <https://doi.org/10.3390/ma15248826>. – mój udział polegał na opracowaniu koncepcji prowadzonych badań, przeprowadzeniu syntezy materiałów hybrydowych na bazie BPA.DA-MMA dotowanych kompleksami Eu₂L₃ i Tb₂L₃, charakterystyce otrzymanych materiałów, interpretacji i opisie otrzymanych wyników, przygotowaniu przeważającej części manuskryptu, przygotowaniu odpowiedzi dla recenzentów i poprawek manuskryptu.

Dmytro Vlasyuk

Mgr Dmytro Vlasyuk

dr hab. Beata Podkościelna, prof. UMCS

Lublin, 20.09.2023

Katedra Chemii Polimerów

Instytut Nauk Chemicznych

Wydział Chemii UMCS

Gliniana 33, 20-614 Lublin

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w niżej wymienionej pracy:

Łyszczek, R.; **Vlasyuk, D.**; Podkościelna, B.; Głuchowska, H.; Piramidowicz, R.; Jusza, A. A Top-Down Approach and Thermal Characterization of Luminescent Hybrid BPA.DA-MMA@Ln₂L₃ Materials Based on Lanthanide(III) 1H-Pyrazole-3,5-Dicarboxylates. *Materials* 2022, 15 (24), 8826. <https://doi.org/10.3390/ma15248826>. – mój udział polegał na współudziale w tworzeniu koncepcji pracy w części dotyczącej syntezy materiałów polimerowych, oraz współudziale w interpretacji i potwierdzeniu ich budowy chemicznej.



dr hab. Beata Podkościelna, prof. UMCS

dr Halina Głuchowska

Lublin, 20.09.2023

Katedra Chemii Ogólnej, Koordynacyjnej i Krystalografii

Instytut Nauk Chemicznych

Wydział Chemii UMCS

Plac Marii Curie-Skłodowskiej 2

20-031 Lublin

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w niżej wymienionej pracy:

Łyszczek, R.; **Vlasyuk, D.**; Podkościelna, B.; Głuchowska, H.; Piramidowicz, R.; Jusza, A. A Top-Down Approach and Thermal Characterization of Luminescent Hybrid BPA.DA-MMA@Ln₂L₃ Materials Based on Lanthanide(III) 1H-Pyrazole-3,5-Dicarboxylates. *Materials* 2022, 15 (24), 8826. <https://doi.org/10.3390/ma15248826>. – mój udział polegał na wykonaniu analizy termicznej badanych próbek.



dr Halina Głuchowska

Warszawa, 22.09.2023

dr hab. inż. Ryszard Piramidowicz, prof. uczelni

Instytut Mikroelektroniki i Optoelektroniki

Politechnika Warszawska

Koszykowa 75

00-662 Warszawa

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w niżej wymienionej pracy:

Łyszczek, R.; **Vlasyuk, D.**; Podkościelna, B.; Głuchowska, H.; Piramidowicz, R.; Jusza, A. A Top-Down Approach and Thermal Characterization of Luminescent Hybrid BPA.DA-MMA@Ln₂L₃ Materials Based on Lanthanide(III) 1H-Pyrazole-3,5-Dicarboxylates. *Materials* 2022, 15 (24), 8826. <https://doi.org/10.3390/ma15248826> – mój udział polegał na konsultacji badań spektroskopowych opracowanych materiałów luminescencyjnych, a także na pomocy w analizie otrzymanych wyników i uzupełnień w redakcji tekstu artykułu.



Ryszard Piramidowicz

dr inż. Anna Jusza

Warszawa, 22.09.2023

Instytut Mikroelektroniki i Optoelektroniki

Politechnika Warszawska

Koszykowa 75

00-662 Warszawa

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w niżej wymienionej pracy:

Łyszczek, R.; **Vlasyuk, D.**; Podkościelna, B.; Głuchowska, H.; Piramidowicz, R.; Jusza, A. A Top-Down Approach and Thermal Characterization of Luminescent Hybrid BPA.DA-MMA@Ln2L3 Materials Based on Lanthanide(III) 1H-Pyrazole-3,5-Dicarboxylates. *Materials* 2022, 15 (24), 8826. <https://doi.org/10.3390/ma15248826> – mój udział polegał na przeprowadzeniu badań spektroskopowych opracowanych materiałów luminescencyjnych, w szczególności pomiarach charakterystyk emisyjnych, wzbudzeniowych i profili zaników fluorescencji, a także na analizie otrzymanych wyników spektroskopowych i przygotowaniu odpowiednich rysunków i tekstu do artykułu.



dr inż. Anna Jusza

A3. Vlasyuk, D.; Łyszczyk, R.; Mazur, L.; Pladzyk, A.; Hnatejko, Z.; Woźny, P. A Series of Novel 3D Coordination Polymers Based on the Quinoline-2,4-Dicarboxylate Building Block and Lanthanide(III) Ions—Temperature Dependence Investigations. *Molecules* **2023**, *28* (17), 6360. <https://doi.org/10.3390/molecules28176360>.

Article

A Series of Novel 3D Coordination Polymers Based on the Quinoline-2,4-dicarboxylate Building Block and Lanthanide(III) Ions—Temperature Dependence Investigations

Dmytro Vlasyuk^{1,*}, Renata Łyszczek^{1,*}, Liliana Mazur¹, Agnieszka Pladzyk², Zbigniew Hnatejko³ and Przemysław Woźny³

¹ Department of General and Coordination Chemistry and Crystallography, Faculty of Chemistry, Institute of Chemical Sciences, Maria Curie-Skłodowska University, M. C. Skłodowskiej Sq. 2, 20-031 Lublin, Poland; liliana.mazur@mail.umcs.pl

² Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, Gdańsk University of Technology, Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, Poland

³ Department of Rare Earths, Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University in Poznań, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań, Poland; zbigniew.hnatejko@amu.edu.pl (Z.H.); przemyslaw.wozny@amu.edu.pl (P.W.)

* Correspondence: dmytro.vlasyuk@mail.umcs.pl (D.V.); renata.lyszczek@mail.umcs.pl (R.Ł.)

Abstract: A series of novel 3D coordination polymers $[\text{Ln}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_x] \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($x = 3$ or 4 , $y = 0-4$) assembled from selected lanthanide ions ($\text{Ln}(\text{III}) = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{and Er}$) and a non-explored quinoline-2,4-dicarboxylate building block ($\text{Qdca}^{2-} = \text{C}_{11}\text{H}_5\text{NO}_4^{2-}$) were prepared under hydrothermal conditions at temperatures of 100, 120, and 150 °C. Generally, an increase in synthesis temperature resulted in structural transformations and the formation of more hydrated compounds. The metal complexes were characterized by elemental analysis, single-crystal and powder X-ray diffraction methods, thermal analysis (TG-DSC), ATR/FTIR, UV/Vis, and luminescence spectroscopy. The structural variety of three-dimensional coordination polymers can be ascribed to the temperature effect, which enforces the diversity of quinoline-2,4-dicarboxylate ligand denticity and conformation. The Qdca^{2-} ligand only behaves as a bridging or bridging–chelating building block binding two to five metal centers with seven different coordination modes arising mainly from different carboxylate group coordination types. The presence of water molecules in the structures of complexes is crucial for their stability. The removal of both coordinated and non-coordinated water molecules leads to the disintegration and combustion of metal–organic frameworks to the appropriate lanthanide oxides. The luminescence features of complexes, quantum yield, and luminescent lifetimes were measured and analyzed. Only the Eu complexes show emission in the VIS region, whereas Nd and Er complexes emit in the NIR range. The luminescence properties of complexes were correlated with the crystal structures of the investigated complexes.

Keywords: coordination polymers; lanthanide ions; luminescence; crystal structure; hydrothermal synthesis; coordination modes



Citation: Vlasyuk, D.; Łyszczek, R.; Mazur, L.; Pladzyk, A.; Hnatejko, Z.; Woźny, P. A Series of Novel 3D Coordination Polymers Based on the Quinoline-2,4-dicarboxylate Building Block and Lanthanide(III) Ions—Temperature Dependence Investigations. *Molecules* **2023**, *28*, 6360. <https://doi.org/10.3390/molecules28176360>

Academic Editor: Demeter Tzeli

Received: 19 July 2023

Revised: 21 August 2023

Accepted: 24 August 2023

Published: 30 August 2023



Copyright: © 2023 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Lanthanide complexes have been gaining more and more interest due to the possibility of creating various structures with good magnetic, luminescent, surface, catalytic, and thermal properties. These complexes can find many applications in different fields such as sorbents, storage materials, catalysts, sensors, optoelectronics, and medicine materials. Due to the high coordination number of lanthanide(III) ions and the nature of the ligands used in syntheses, they can create various discrete structures or coordination polymers (CPs) with different dimensionality and porosity (metal–organic frameworks, MOFs). The appropriate selection of metal ions and organic ligands allows the construction of optimized structures

with further application possibilities [1–7]. The structural diversity of the coordination polymers also arises from specific conditions of the applied traditional solvothermal and non-solvothermal synthesis strategies. The influence of obvious factors such as temperature, pH, solvent, and synthesis time on the final architecture of the CP is widely known, but not easily explained [8–11].

The hydro/solvothermal methods widely used for the synthesis of CPs are characterized as highly efficient methods and allow obtaining compounds with a high degree of crystallinity. Predicting the crystal structure, and designing and controlling the CP topology is possible thanks to the detailed selection of hydro/solvothermal synthesis parameters [12]. The advantage of these hydro/solvothermal methods is the possibility of controlling the synthesis temperature (usually in the range of 100–200 °C), which is a very important factor in obtaining high-quality crystals. The synthesis temperature is also one of the key parameters influencing the structure and properties of CPs/MOFs; however, its impact is not completely recognized. In some reports, the authors claimed that the increase in temperature causes an increase in the dimensionality and coordination number of metal ions while the number of the coordinated solvent molecules decreased. Another group of researchers reported that the crystallinity of the metal complexes increases as the synthesis temperature decreases. Their results revealed that the density and dimensionality of CPs/MOFs increase with increasing temperature [12–14]. The impact of temperature on the crystal structures of metal complexes is reflected in the coordination environments of metal centers, as well as coordination modes of ligands [15–22]. In hydro/solvothermal synthesis, the temperature change causes the formation of different autogenous pressure, which influences the crystallization process of the synthesized products, depending on the characteristics of the substrates used.

It is well known that N-heterocyclic polycarboxylic acids are excellent candidates for the formation of metal complexes due to their different coordination modes. Yet, the properties of quinoline-2,4-dicarboxylic acid as a multidentate N,O-donor ligand are not really well recognized in the construction of discrete metal complexes and coordination polymers. To best of our knowledge, only a few examples of crystal structures of metal complexes are known that contain analogous of quinoline-2,4-dicarboxylic acid [23–25]. Most of the reported complexes were built up from transition metals and N-donor auxiliary ligands such as 1,10-phenanthroline; 4,4'-bipyridine, or 2,2'-bipyridine [25–32]. The main aim of this contribution to the topic highlighted above was to determine the impact of temperature effect on the self-assembly coordination polymers constructed from selected lanthanide(III) ions ($L_n = \text{Nd, Eu, Tb, Er}$) and quinoline-2,4-dicarboxylic acid (H_2Qdca) as a non-explored organic bridging–chelating building block. The second goal of our investigation was to study the luminescence properties of the obtained compounds due to their further application as active luminescent components in polymeric hybrid materials. Lanthanide coordination entities are attractive because of their interesting physicochemical features and numerous applications as so-called new materials. The reason for this is that the luminescence of the lanthanides is unique with their sharp emission bands and higher lifetimes of the excited states [33–37] in the visible (Sm, Eu, and Tb) and NIR region (Pr, Nd, Ho, Er, and Yb) [38–40]. In particular, the luminescence of lanthanides in the NIR range is very attractive because of their potential applications in the medical field as luminescent probes, in telecommunication, and in photonic devices such as light-emitting diodes [34–37,41–44].

As a result of our work, four groups of isostructural 3D coordination polymers were synthesized under hydrothermal conditions at different temperatures (100 °C, 120 °C, and 150 °C). Single-crystal and powder X-ray diffraction methods were applied for structural investigations of the obtained lanthanide complexes. Crystal structures and diverse conformation and coordination modes of the quinoline-2,4-dicarboxylate linker were analyzed in detail, along with a discussion on *crystal-to-crystal* transformations. Thermal (TG-DSC) and spectroscopic (ATR-FTIR, UV/Vis, and luminescence spectroscopy) characterizations of the investigated lanthanide complexes are presented in detail below.

2. Results and Discussion

The coordination polymers of selected lanthanide ions, i.e., Nd(III), Eu(III), Tb(III), and Er(III), with the quinoline-2,4-dicarboxylic acid (H_2Qdca) as a novel building block were prepared via a temperature-dependent hydrothermal method at 100, 120, and 150 °C (Table S1). All as-synthesized coordination polymers at 100 and 120 °C, along with those of Eu(III) and Tb(III) formulated at 150 °C, were obtained as single crystals (Figure 1). Only compounds of Nd(III) and Er(III) ions synthesized at 150 °C were amorphous, and their recrystallization from water resulted in monocrystal forms. The single-crystal X-ray measurements were carried out for all isolated crystalline forms of obtained compounds that allowed establishing the unit cell parameters. Unfortunately, despite multiple repetitions of diffraction measurements, it was not possible to obtain data of appropriate quality that would enable the solution and refinement of the crystal structures of all the measured crystals. All crystallographically investigated samples are indicated by numbers 1–14.

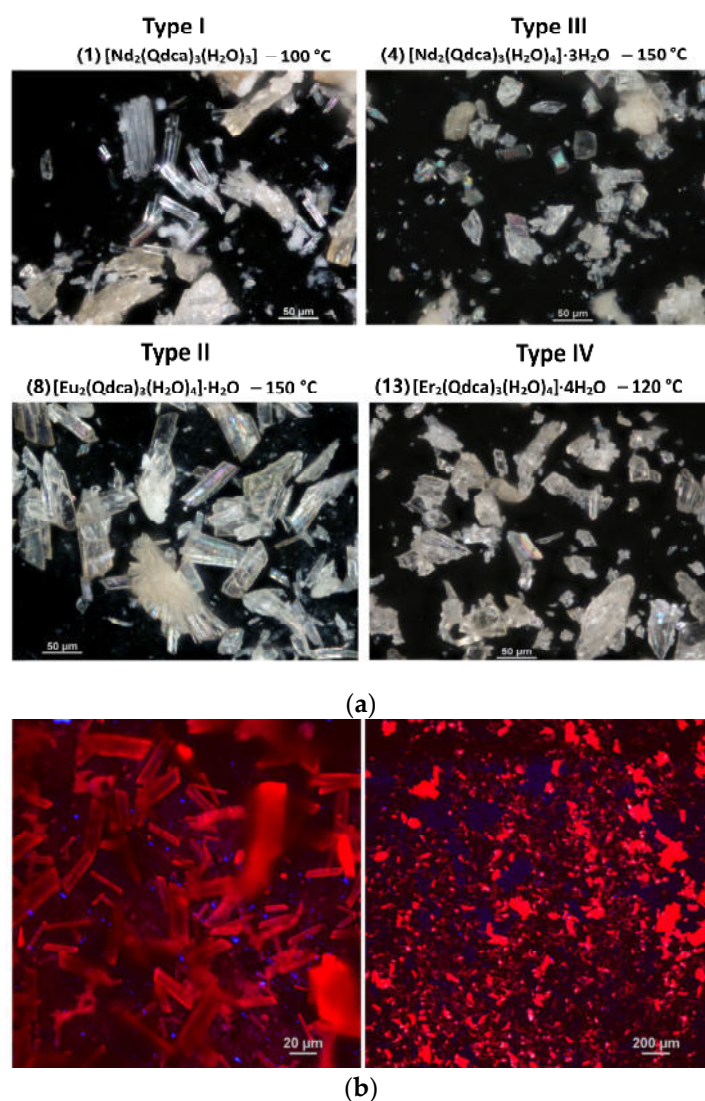


Figure 1. (a) Optical microscope images of crystals from four different groups; (b) images under a confocal microscope of europium(III) sample obtained at 100 °C ($\lambda_{ex} = 420$ nm).

The crystalline compounds of the general formula of $[Ln_2(Qdca)_3(H_2O)_x] \cdot yH_2O$, where (Ln(III)) = Nd, Eu, Tb and Er; $Qdca^{2-} = C_{11}H_5NO_4^{2-}$; $x = 3$ or 4 and $y = 0-4$ could be divided into five isostructural (I–V) groups on the basis of crystal data obtained from both the single-crystal and the powder X-ray diffraction measurements. Taking into

account the changes in unit cell parameters of isostructural complexes (Table 1), a gradual decrease in parameters *a*, *b*, and *c* with increasing atomic number of lanthanides was observed due to lanthanide contraction [45]. It is noteworthy to mention that, during hydrothermal synthesis at 100 °C, two crystal phases of neodymium(III) and europium(III) quinoline-2,4-dicarboxylates were formed.

Table 1. The main crystallographic parameters along with composition, numbering of investigated samples (1–14), and crystal structure types (I–V).

Complex/ Temperature	100 °C	120 °C	150 °C	
	Crystal Structure Type x; y (Number of Water Molecules from Inner and Outer Coordination Sphere) Crystal System, Space Group a/b/c [Å] α/β/γ [°]			
[Nd ₂ (Qdca) ₃ (H ₂ O) _x]·yH ₂ O	Type-I x = 3; y = 0 (1) orthorhombic, <i>Pna</i> 2 ₁ 14.985/30.366/6.672 90/90/90	Type-II x = 4; y = 1 (2) triclinic, <i>P</i> -1 9.932/12.315/14.211 89.697/82.258/86.568	Type-II x = 4; y = 1 (3) triclinic, <i>P</i> -1 9.946/12.323/14.184 89.901/81.851/86.24	Type-III x = 4; y = 3 (4) triclinic, <i>P</i> -1 10.593/11.806/15.040 97.070/101.073/103.862
	[Eu ₂ (Qdca) ₃ (H ₂ O) _x]·yH ₂ O	Type-III x = 4; y = 3 (5) triclinic, <i>P</i> -1 10.531/11.698/14.9681 96.498/101.195/104.43	Type-II x = 4; y = 1 (6) triclinic, <i>P</i> -1 9.859/12.339/14.144 89.89/97.53/93.55	Type-II x = 4; y = 1 (7) triclinic, <i>P</i> -1 9.853/12.305/14.075 90.02/98.182/93.877
[Tb ₂ (Qdca) ₃ (H ₂ O) _x]·yH ₂ O		Type-II x = 4; y = 1 (9) triclinic, <i>P</i> -1 9.802/12.309/13.988 90.212/98.326/94.157	Type-III x = 4; y = 3 (10) triclinic, <i>P</i> -1 10.492/11.608/14.911 96.144/101.267/104.977	Type-III x = 4; y = 3 (11) triclinic, <i>P</i> -1 10.492/11.632/14.969 96.000/101.459/104.980
	[Er ₂ (Qdca) ₃ (H ₂ O) _x]·yH ₂ O	Type-IV x = 4; y = 4 (12) triclinic, <i>P</i> -1 9.937/12.285/15.121 84.246/86.472/89.165	Type-IV x = 4; y = 4 (13) triclinic, <i>P</i> -1 9.936/12.269/15.093 84.151/86.415/89.199	Type-V x + y = 14 (14) triclinic, <i>P</i> -1 11.75/13.39/15.37 91.27/105.56/114.09

Most of the studied coordination polymers (except group I) crystallized in the triclinic *P*-1 space group, and they differed in the number of inner and outer coordination water molecules, as well as in the coordination modes and conformation of Qdca²⁻ anion. The crystal structure of type I constituted only the neodymium(III) complex [Nd₂(Qdca)₃(H₂O)₃] (sample 1) obtained at 100 °C (the first crystal phase). The second group of compounds (type II) contained isostructural [Nd₂(Qdca)₃(H₂O)₄]·H₂O observed as the second phase at 100 °C (sample 2) and only phase at 120 °C (3), [Eu₂(Qdca)₃(H₂O)₄]·H₂O formed at 100 °C (sample 6), 120 °C (sample 7), and 150 °C (sample 8), and [Tb₂(Qdca)₃(H₂O)₄]·H₂O (sample 9) formed at 100 °C. The third group of isostructural metal complexes (type III) represented by the general formula [Ln₂(Qdca)₃(H₂O)₄]·3H₂O formed lanthanide ions neodymium(III) at 150 °C (sample 4), europium(III) second phase at 100 °C (sample 5), and terbium(III) at 120 °C (sample 10) and 150 °C (sample 11). Erbium(III) coordination polymers of the formula [Er₂(Qdca)₃(H₂O)₄]·4H₂O obtained at 100 °C (sample 12) and 120 °C (sample 13) represented the fourth type (IV) of crystal structure. Unfortunately, the quality of single crystals of recrystallized erbium(III) complex obtained at 150 °C (sample 14) only allowed establishing its unit cell parameters. These data may point to the formation of a fifth undefined type of crystal structure (V).

2.1. Structural Characterization

The best diffraction data were obtained for crystals selected from samples 1, 4, 8, 9, and 13 (Table 2), while, for the description of crystal structures representing the distinguished series (I–IV) of isostructural coordination polymers, the crystal structures of 1 (type I), 8 (type II), 4 (type III), and 13 (type IV) were selected.

Table 2. Crystal data and structure refinement details for crystals **1**, **4**, **8**, **9**, and **13**.

Compound (Sample Number)	[Nd ₂ (Qdca) ₃ (H ₂ O) ₃] (1)	[Nd ₂ (Qdca) ₃ (H ₂ O) ₄] \cdot 3H ₂ O (4)	[Eu ₂ (Qdca) ₃ (H ₂ O) ₄] \cdot H ₂ O (8)	[Tb ₂ (Qdca) ₃ (H ₂ O) ₄] \cdot H ₂ O (9)	[Er ₂ (Qdca) ₃ (H ₂ O) ₄] \cdot 4H ₂ O (13)
Empirical formula	C ₃₃ H ₂₁ N ₃ O ₁₅ Nd ₂	C ₃₃ H ₂₉ N ₃ O ₁₉ Nd ₂	C ₃₃ H ₂₅ N ₃ O ₁₇ Eu ₂	C ₃₃ H ₂₅ N ₃ O ₁₇ Tb ₂	C ₃₃ H ₃₁ N ₃ O ₂₀ Er ₂
Formula weight	988.01	1060.07	1039.48	1053.40	1124.13
T/K	295(2)	295(2)	295(2)	295(2)	295(2)
Crystal system	<i>orthorhombic</i>	<i>triclinic</i>	<i>triclinic</i>	<i>triclinic</i>	<i>triclinic</i>
Space group	<i>Pna</i> 2 ₁	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> /Å	14.9850(1)	10.5934(4)	9.8575(4)	9.8018(4)	9.9361(2)
<i>b</i> /Å	30.3661(2)	11.8063(4)	12.3124(4)	12.3088(5)	12.2695(2)
<i>c</i> /Å	6.6721(1)	15.0403(3)	14.0546(4)	13.9881(5)	15.0930(3)
α /°	90	97.070(2)	90.133(2)	90.212(3)	84.151(1)
β /°	90	101.073(3)	98.245(3)	98.326(3)	86.415(1)
γ /°	90	103.862(3)	94.016(3)	94.157(3)	89.199(2)
Volume/Å ³	3036.05(5)	1763.8(1)	1683.9(1)	1665.29(1)	1826.79(6)
Z	4	2	2	2	2
<i>d</i> _{calc} /g·cm ³	2.162	1.996	2.050	2.101	2.044
μ /mm ⁻¹	26.57	23.00	27.16	21.39	9.09
2 Θ range/°	8.29–136.85	7.84–136.94	7.20–138.06	7.20–136.83	8.87–136.03
Ref. collected	18,174	26,149	23,719	20,895	20,077
Independent reflections	5154 [R _{int} = 0.0326]	6384 [R _{int} = 0.0539]	6084 [R _{int} = 0.0437]	6004 [R _{int} = 0.0446]	6525 [R _{int} = 0.0228]
Data/restr./parameters	5154/10/494	6384/21/518	6084/15/526	6004/13/526	6525/23/568
GooF on F ²	1.020	1.110	1.044	1.100	1.064
Final R ₁ , wR ₂ indices [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0301, 0.0789	0.0504, 0.1381	0.0395, 0.1079	0.0477, 0.1316	0.0315, 0.0874
Final R ₁ , wR ₂ indices [all data]	0.0308, 0.0794	0.0574, 0.1428	0.0458, 0.1119	0.0541, 0.1364	0.0322, 0.0879
Largest diff. peak/hole/e Å ⁻³	1.40/−0.91	0.84/−1.70	1.35/−1.43	0.91/−2.26	1.39/−1.45
Flack parameter	−0.016(4)	-	-	-	-
CCDC number	2281669	2281670	2281671	2281672	2281673

The neodymium(III) coordination polymer $[\text{Nd}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (sample 1) formed at 100 °C, as the only representative of type I, crystallized in the orthorhombic $Pna2_1$ space group. The structure of the complex is displayed in Figure 2, while the selected bond lengths and angles are listed in Tables S2, S7 and S12. The asymmetric unit contained two neodymium(III) ions, three quinoline-2,4-dicarboxylate ligands, and three coordinated water molecules (Figure 2a). The complex had the form of a three-dimensional coordination polymer with two crystallographically independent central atoms. Both neodymium atoms were eight-coordinated. The coordination of Nd1 atom occurred through six carboxylate oxygen atoms from five Qdca^{2-} anions, one oxygen atom from the aqua ligand, and one nitrogen atom from the Qdca^{2-} anion. The coordination sphere of the Nd2 atom consisted of five carboxylate oxygen atoms from five Qdca^{2-} anions, two oxygen aqua ligands, and one nitrogen atom (Figure 2b). The Nd–O_{carb} bond distances were in the range 2.355(5)–2.581(5) Å. The Nd–O_w bond distances ranged from 2.433(5) to 2.449(6) Å, while the Nd–N bond lengths varied in the range of 2.664(4)–2.888(4) Å (Table S2). The remaining bond lengths and angles in quinoline-2,4-dicarboxylate ligands were within their normal ranges (Tables S2 and S7).

Three different coordination modes and conformations of Qdca^{2-} anion could be distinguished in the structure of $[\text{Nd}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (Figure 2c) (Tables S12, S22 and S23). The molecule A-Qdca acted as a pentadentate bridging–chelating ligand with both bidentate-bridging ($\mu_2\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$) carboxylate groups. The adjacent carboxylate oxygen atom O1A, along with the nitrogen atom of A-Qdca ligand, chelated the Nd1 atom to form a five-membered ring. The non-planar *syn-anti* carboxylate group in position 2 was only slightly rotated from the plane of the quinoline ring, as indicated by the value of the dihedral angle equals to 12.9° (throughout the work, reference was made to the dihedral angle between the carboxylate group and the pyridine plane of the quinoline). The non-planar *anti-anti* carboxylate group at position 4 was almost perpendicular to the plane of an almost plane quinoline ring, as shown by 88.37°. The B-Qdca ligand behaved as tetradentate ligand coordinating four neodymium atoms through both bidentate-bridging carboxylate groups ($\mu_2\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$). The COO group in position 2 was rotated from plane of the quinoline ring by 6.11°, while rotation of the second carboxylate group was greater, being 62.61°. The carboxylate group in position 2 coordinated Nd atoms in a non-planar *syn-syn* mode, while the COO group in position 4 had non-planar *anti-anti* mode. The C-Qdca ligand could be regarded as tetradentate bridging–chelating agent binding two neodymium atoms. The carboxylate group in position 2 showed a monodentate mode and, along with the nitrogen quinoline atom, chelated the neodymium atom into the five-membered ring. This group was rotated by 6.96° from the quinoline ring. In comparison to the remaining Qdca^{2-} anion, the carboxylate group in position 4 was only rotated by 24.96° from the plane of the heterocyclic ring.

The compound $[\text{Nd}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ had the form of a three-dimensional coordination polymer. Its crystal packing viewed along the *a* axis (Figure 2d) showed characteristic structural motifs. The Nd1 atoms were connected through single carboxylate bridges from A-Qdca ligands into the linear chains extended in the *c* direction. Moreover, Nd2 atoms were linked by single carboxylate bridges but from B-Qdca linkers into the linear chain in the *c* direction (Figure 2d). The single neighboring chains of Nd1 and Nd2 centers were further interconnected in the *a* direction by double carboxylate bridges from A-Qdca and B-Qdca linkers forming an eight-membered wavy ring, as can be seen in packing view of the compound along the *c* axis (Figure 2e). Among these structural motifs, there were free spaces in which coordinated water molecules were located.

The shortest (5.409(5) Å) distance between Nd atoms appeared when two carboxylate groups bridged the atoms. When neodymium atoms were joined by a single carboxylate group from A-Qdca (B-Qdca) linker, the Nd1...Nd1 and Nd2...Nd2 distances were 6.672(5) Å. The longest distances 10.037(5) Å among Nd atoms were observed when metal centers were connected by the C-Qdca ligand. As can be seen in Figure 2d, inorganic–organic layers were connected via the A-Qdca ligand. The adjacent A-Qdca ligands were

located in the *c* direction in a head–tail fashion, forming stacks along the *c* axis. The intermolecular distances C···C in the stacks suggested the existence of $\pi\cdots\pi$ interactions between aromatic parts of the ligands.

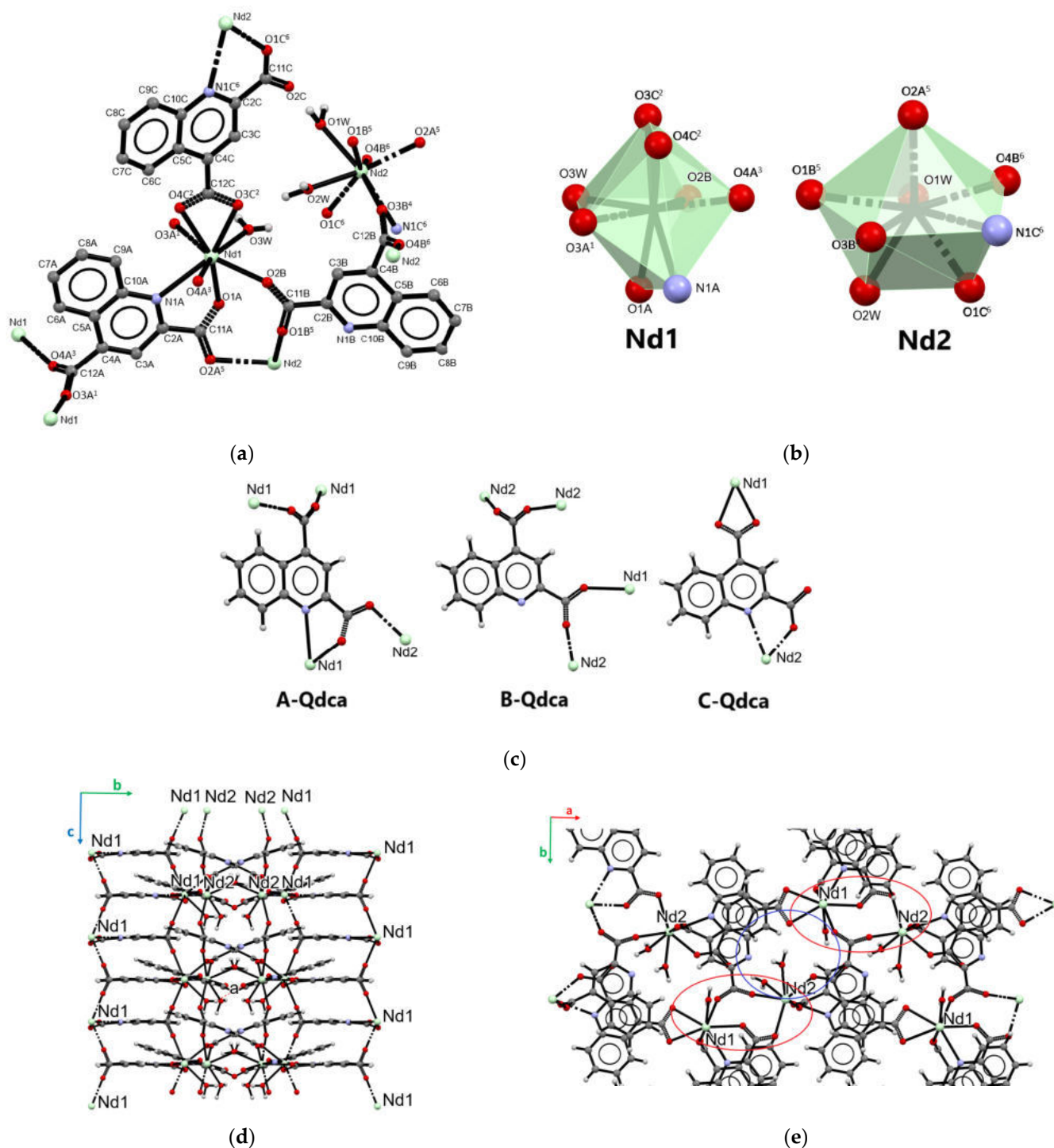


Figure 2. Part of the crystal structure of $[\text{Nd}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (type I): (a) central metal environments in $[\text{Nd}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$; (b) coordination polyhedra of Nd atoms; (c) coordination modes of the Qdca²⁻ anions; (d) packing view along the *a* axis; and (e) packing view along the *c* axis.

The Nd(III), Eu(III), and Tb(III) ions formed 3D coordination polymers with quinoline-2,4-dicarboxylic acid of the general formula $[\text{Ln}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (samples 2, 3, 6, 7, 8, and 9). Such a type (II) of coordination polymer was formed as the only phase for Tb(III)

ions and the second phase in the case of the coordination polymers of Nd(III) and Eu(III) ions formed at 100 °C. Additionally, this type of coordination polymer was observed for Nd(III) ions at 120 °C and Eu(III) at 150 °C. The coordination polymer of europium(III) ions $[\text{Eu}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (sample **8**) is described as the representative of type II crystal structures (Figure 3). These coordination polymers crystallized in the triclinic *P*-1 space group. The structure of complex **8** is displayed in Figure 3, and the selected bond lengths and angles are listed in Tables S4, S5, S9, S10, S14 and S15.

The asymmetric unit of the compound comprised three Qdca^{2-} anions, two crystallographically independent metal ions, and five water molecules. The coordination environment of Eu1 atom was built up from five carboxylate oxygen atoms from five Qdca^{2-} anions, two nitrogen atoms, and one oxygen atom from the aqua ligand. The second atom Eu2 was coordinated by four carboxylate oxygen atoms from four Qdca^{2-} anions, one nitrogen atom, and three oxygen atoms from water molecules. In the outer coordination sphere of the metal complex appeared one water molecule (Figure 3a). The $\text{Eu}-\text{O}_{\text{carb}}$ bond distances were in the range 2.280(4)–2.424(4) Å, while the bond lengths of $\text{Eu}-\text{N}$ varied from 2.689(5) to 2.830(4) Å. The $\text{Eu}-\text{O}_{\text{w}}$ bond lengths ranged from 2.454(4) to 2.473(5) Å (Table S4). The coordination polyhedra of eight-coordinated europium(III) atoms are given in Figure 3b. In the complex $[\text{Eu}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$, the Qdca^{2-} anion exhibited three coordination types (Figure 3c, Tables S14, S22 and S23). The A-Qdca ligand behaved as a tetradentate bridging–chelating ligand binding three different metal centers. The carboxylate group in the 2 position acted as a monodentate group, joining the europium atom with the nitrogen from the quinoline ring into the five-membered ring. The non-planar *syn–syn* COO group in the 4 position displayed a bidentate-bridging mode ($\mu_2-\eta^1:\eta^1$). The carboxylate groups from positions 2 and 4 were rotated from the quinoline ring by 6.7° and 32.20°, respectively. The B-Qdca ligand functioned as a tetradentate bridging–chelating ligand. In comparison to the A-Qdca ligand, carboxylate group in the 4 position deviated from the heterocyclic ring by 58.63°, showing a monodentate character, while the COO group in the 2 position exhibited a *syn–anti* bidentate-bridging mode ($\mu_2-\eta^1:\eta^1$), being rotated from the quinoline ring by 10.64°. Similarly to the coordination fashion of A-Qdca, B-Qdca ligands also chelated the metal center through neighboring N and O atoms. The C-Qdca ligand showed the same coordination mode as the A-Qdca ligand but a different conformation, related to the diverse rotation of the COO group from position 4 in relation to the quinoline ring plane (39.50°) and the *syn–syn* conformation mode of COO group. The second carboxylate group of the C-Qdca linker showed a rotation by 18.58° from the plane of pyridine ring.

In the crystal structure of the complex $[\text{Eu}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$, the characteristic motif in the form of layers composed of dimeric Eu1 units double-bridged by carboxylate groups from A-Qdca located in a head–tail fashion was observed (Figure 3d). Such an arrangement in this structural motif was enforced by strong $\pi\cdots\pi$ interactions between aromatic parts of the A-Qdca ligands with intermolecular distances $\text{C}\cdots\text{C}$ of 3.176(9) Å. As can be seen from the packing view along the *a* axis (Figure 3e), in the structure of complex $[\text{Eu}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$, a characteristic secondary building block in the form of wavy chain could also be distinguished, containing alternatively arranged metallic centers $\text{Eu}_2\text{Eu}_1\text{Eu}_1\text{Eu}_2\text{Eu}_2\text{Eu}_1$. The same type Eu1 coordination centers were bridged by two carboxylate groups (position 4) from A-Qdca linkers with a $\text{Eu}_1\cdots\text{Eu}_1$ distance of 5.348(4) Å, while Eu2 atoms were joined by carboxylate (position 4) bridges from C-Qdca ligands with a distance of 5.426(4) Å. Eu1 and Eu2 atoms were linked by a single carboxylate bridge (position 2) from the B-Qdca ligand with a distance of 5.880(4) Å. These chains were connected by B-Qdca ligands into the two-dimensional inorganic–organic layers extended in the *bc* plane direction. Further such layers were joined by A-Qdca and C-Qdca linkers into the three-dimensional metal–organic framework. One-dimensional hexagonal channels occupied by free water molecules were also visible in the crystal packing when viewed along the *a* axis. The shape and character of such channels (Figure 3e) were defined by the coordinated water molecules making such parts of structure more polar.

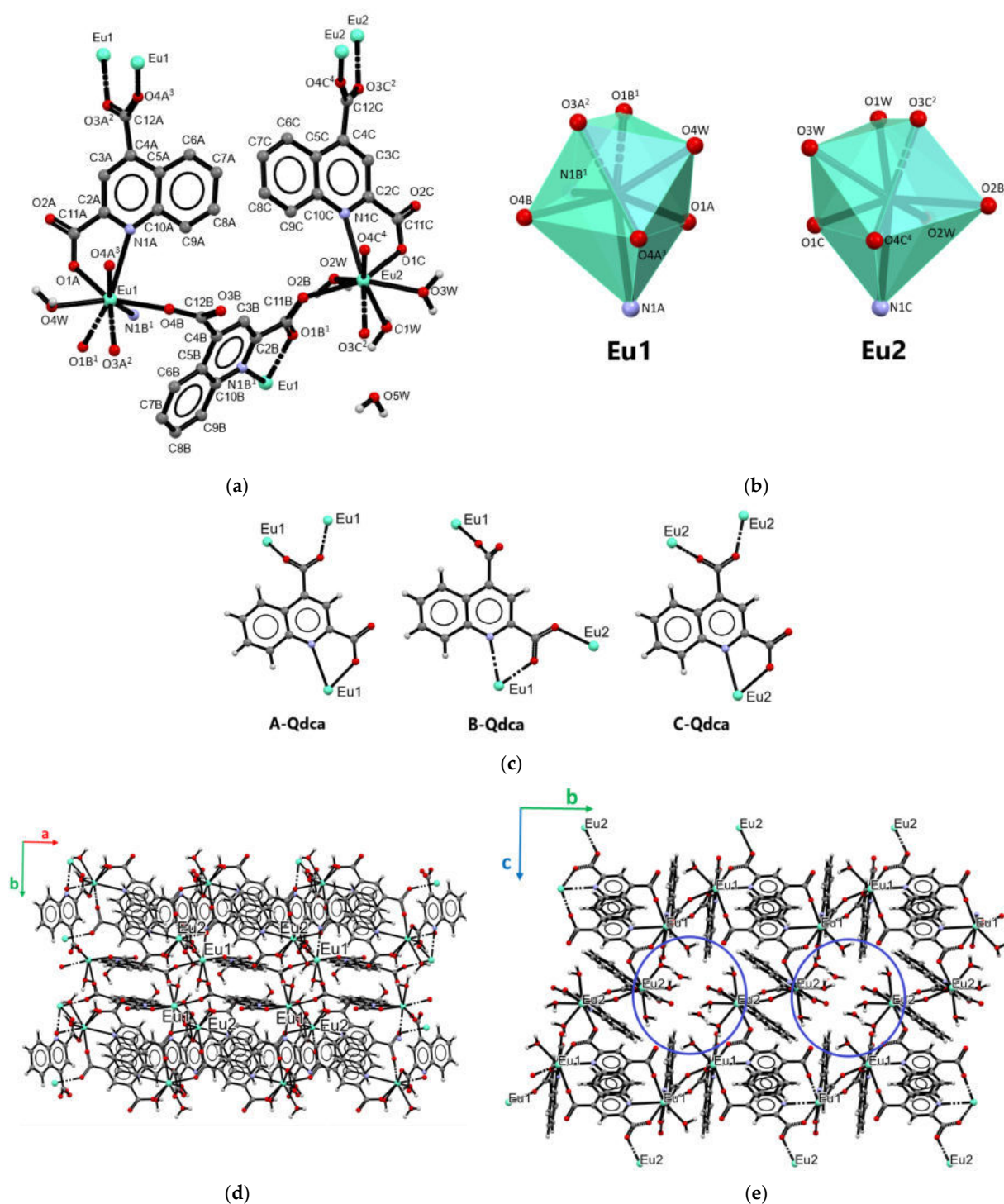


Figure 3. Part of the crystal structure of $[\text{Eu}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (type II): (a) central metal environments in $[\text{Eu}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$; (b) coordination polyhedra of Eu atoms; (c) coordination modes of the Qdca^{2-} linker; (d) crystal packing in view along the c axis; and (e) crystal packing in view along the a axis.

The coordination polymer of neodymium(III) ions $[\text{Nd}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (sample 4) is described as the representative of III type of crystal structures (samples: 4, 5, 10 and 11). This metal complex crystallized in the triclinic $P-1$ space group. The structure of complex $[\text{Nd}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ is displayed in Figure 4, and the selected bond lengths and angles are listed in Tables S3, S8 and S13. The asymmetric unit of the compound contained

two crystallographically independent Nd(III) ions, three Qdca²⁻ anions, four coordinated water molecules, and three water molecules in the outer coordination sphere (Figure 4a).

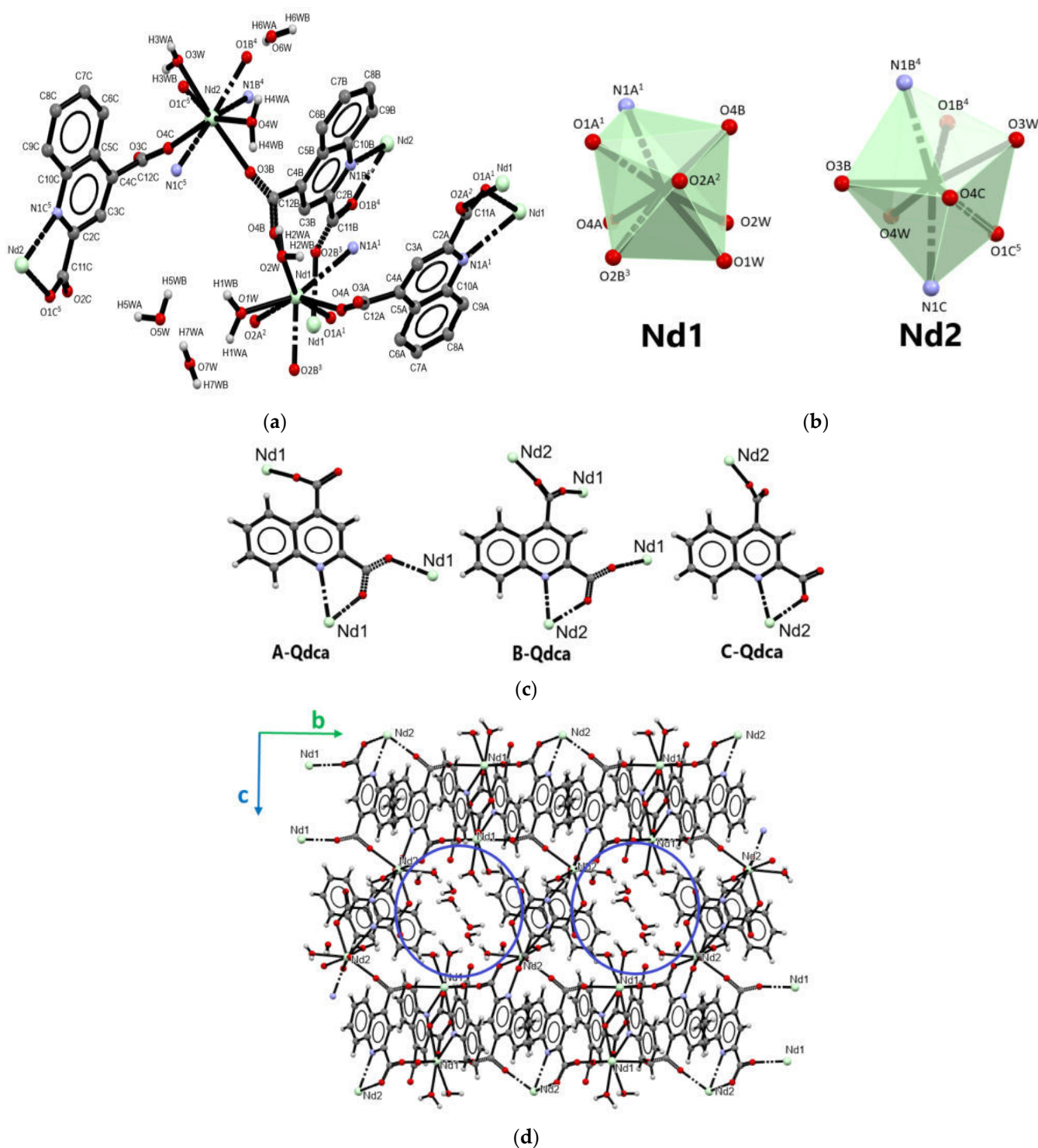


Figure 4. Part of the crystal structure of $[\text{Nd}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (type III): (a) central metal environments in $[\text{Nd}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; (b) coordination polyhedra of Nd atoms; (c) coordination modes of the Qdca²⁻ linker; and (d) crystal packing in view along the *a* axis.

Both neodymium atoms adopted a coordination number of eight. The coordination sites of the Nd1 atom were occupied by five carboxylate oxygen atoms from five different Qdca²⁻ anions, one nitrogen atom, and two aqua ligands. The Nd2 atom was

also coordinated by two oxygen atoms from water molecules, four carboxylate oxygen atoms, and two nitrogen atoms from four Qdca²⁻ anions (Figure 4b). The bond distances Nd–O_{carb} varied from 2.302(5) to 2.508(5) Å. The Nd–N bond lengths were in the range 2.724(5)–2.780(5) Å. The Nd–O_w bond lengths ranged from 2.484(6) to 2.571(7) Å (Table S3). Similarly to the above-described structures, three independent Qdca²⁻ anions appeared in the complex [Nd₂(Qdca)₃(H₂O)₄]·3H₂O (Figure 4c, Tables S18, S22, and S23). The tetradentate bridging–chelating A-Qdca molecule coordinated three Nd1 atoms. The *syn-anti* COO group in position 2 exhibited a bidentate-bridging character ($\mu_2\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$), while the second COO group displayed only monodentate behavior. Additionally, this ligand chelated the Nd1 atom through neighboring N and O atoms. The carboxylate group (position 2) deviated from the plane of quinoline ring by 25.40°, while the second COO group (position 4) was rotated by 35.88°. The B-Qdca ligand showed a pentadentate bridging–chelating character and coordinated four neodymium (Nd1 and Nd2) atoms. Both COO groups exhibited a bidentate-bridging coordination mode ($\mu_2\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$), while their conformations were different (*syn-anti* and *anti-anti*). The COO group (in 2 position) was only rotated from the quinoline ring by 8.82°, while the second COO group was significantly deviated from the quinoline plane by 61.65°. The C-Qdca ligand exhibited a three-dentate bridging–chelating character with monodentate COO groups. These groups (positions 2 and 4) were rotated from the quinoline ring plane by 28.88° and 51.93°.

The packing view of the [Nd₂(Qdca)₃(H₂O)₄]·3H₂O structure along *a* axis allowed distinguishing the chain of metal centers of type Nd1Nd2Nd1Nd2 in which neighboring neodymium atoms were connected by single carboxylate bridges from parallel head-to-tail B-Qdca ligands. In the *c* axis direction, Nd1 atoms were joined by two carboxylate groups (from position 2) of A-Qdca ligands with a Nd1···Nd1 distance of 5.669(5) Å. The Nd2 atoms from neighboring chains were linked by B-Qdca ligands in the *c* axis direction. In addition to the connectivity among Nd atoms, the packing view along the *a* axis clearly revealed the presence of one-dimensional channels occupied by uncoordinated water molecules (Figure 4d). The shape of pseudo-hexagonal channels was determined by the coordination environment of six metal centers Nd1Nd2Nd2Nd1Nd2Nd2. The Nd1···Nd2 distances were 6.710(5) and 6.594(5) Å, while metal sites were bridged by carboxylate groups from position 4 and position 2 of the B-Qdca ligand, respectively. The Nd2···Nd2 distances were 9.014(5) Å.

Erbium(III) ions formed the same coordination polymer (IV type) with quinoline-2,4-dicarboxylic acid at 100 and 120 °C of the formula [Er₂(Qdca)₃(H₂O)₄]·4H₂O (samples 13). Similarly to the above-described coordination polymers [Eu₂(Qdca)₃(H₂O)₄]·H₂O and [Nd₂(Qdca)₃(H₂O)₄]·3H₂O, the erbium compound also crystallized in the triclinic *P*-1 space group. The structure of complex [Er₂(Qdca)₃(H₂O)₄]·4H₂O is displayed in Figure 5, and the selected bond lengths and angles are listed in Tables S6, S11 and S16. The asymmetric unit contained the same coordination components as in [Eu₂(Qdca)₃(H₂O)₄]·H₂O, but four water molecules appeared in the outer coordination sphere. The crystal structure of the erbium(III) complex contained seven-coordinated Er1 and eight-coordinated Er2 metal centers (Figure 5a,b). The coordination environment of Er1 was composed of one aqua ligand, five carboxylate oxygen atoms from five Qdca²⁻ anions, and one nitrogen atom. The coordination sphere of Er2 atoms contained three aqua ligands, four carboxylate oxygen atoms from four Qdca²⁻ anions, and one nitrogen atom. The Er–O_{carb} bond distances were in the range of 2.236(3)–2.375(3) Å while the bond lengths of Er–O_w varied from 2.291(3) to 2.384(3) Å. The Er–N bond lengths were 2.601(3) and 2.715(3) Å (Table S6). The structure of 13 also exhibited three types of Qdca²⁻ anions (Figure 5c, Tables S16, S22 and S23). A-Qdca behaved as a three-dentate bridging linker coordinating Er1 atoms. Monodentate and *syn-syn* bidentate bridging carboxylate groups at positions 2 and 4 deviated from the quinoline ring by 8.20° and 44.51°, respectively. The B-Qdca ligand acted as a tetradentate bridging linker binding Er1 and Er2 atoms. Carboxylate groups at position 2 (*syn-anti*) and 4 were rotated from the quinoline ring by 11.70° and 69.12°, respectively. The C-Qdca ligand behaved as a tetradentate bridging–chelating agent coordinating three Er2 atoms.

The angles among the mean plane of the quinoline ring, the monodentate COO group at the 2 position, and the bidentate-bridging (*syn-syn*) COO group at the 4 position were 8.74° and 82.27° , respectively.

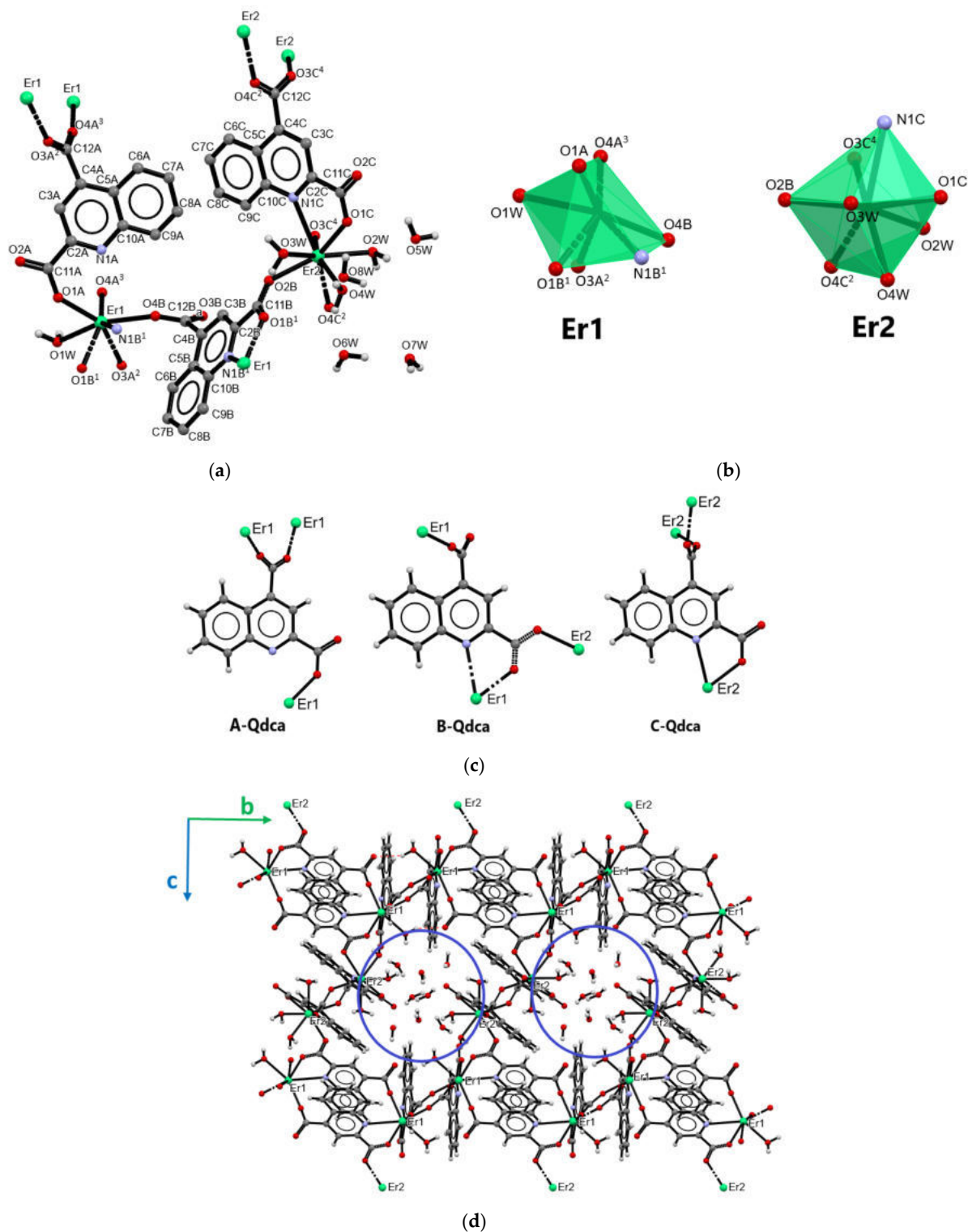


Figure 5. Part of the crystal structure of $[\text{Er}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (type IV): (a) central metal environments in $[\text{Er}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; (b) coordination polyhedra of Er atoms; (c) coordination modes of the Qdca^{2-} linker; (d) packing view along the a axis.

As can be seen from the packing view of $[\text{Er}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, similarly to the $[\text{Eu}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot \text{H}_2\text{O}$ structure (Figure 5d), a characteristic motif could be distinguished consisting of wavy chains of erbium atoms Er1Er1Er2Er2Er1 alternatively interconnected by single (Er1Er2) and double (Er1Er1 , Er2Er2) carboxylate bridges. They were further connected by Qdca^{2-} anions into the three-dimensional coordination network.

As noted above, water molecules appeared in all crystal structures both in the inner and in the outer coordination spheres, implying hydrogen-bond formation. The details of $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ and $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ hydrogen bonds in lanthanide quinoline-2,4-dicarboxylates are given in Tables S17–S21. Carboxylate oxygen atoms from C-Qdca ligands and quinoline nitrogen atoms from the B-Qdca linker appeared in the crystal structure of **1** as proton acceptor atoms in hydrogen bonds. In the crystal structures of the remaining lanthanide coordination polymers, water molecules from the outer coordination sphere appeared as additional proton donors and acceptors in $\text{O}_w-\text{H}\cdots\text{O}_w$ hydrogen bonds.

2.2. PXRD Analysis and Structural Transformations

The experimental XRD patterns of polycrystalline samples prepared at 100, 120, and 150 °C (including product of recrystallization) are given in Figure 6 and Figures S1–S4. Figure 6 shows the powder X-ray diffraction patterns of all crystalline phases synthesized at various temperatures for neodymium complexes, as well as simulated XRD patterns from the determined crystal structures. Good matching of the main diffraction peak positions in the experimental and simulated XRD patterns reflected the phase purity and identity of polycrystalline samples with isolated monocrystals of coordination polymers synthesized at specific temperature. The analysis of XRD patterns of neodymium(III) quinolin-2,4-dicarboxylate prepared at 100 °C confirmed the presence of two crystal forms of **I** and **II** types. The experimental powder pattern of the europium(III) complex with the Qdca^{2-} ligand under hydrothermal conditions at 100 °C was also regarded as a mixture of crystals of **II** and **III** types.

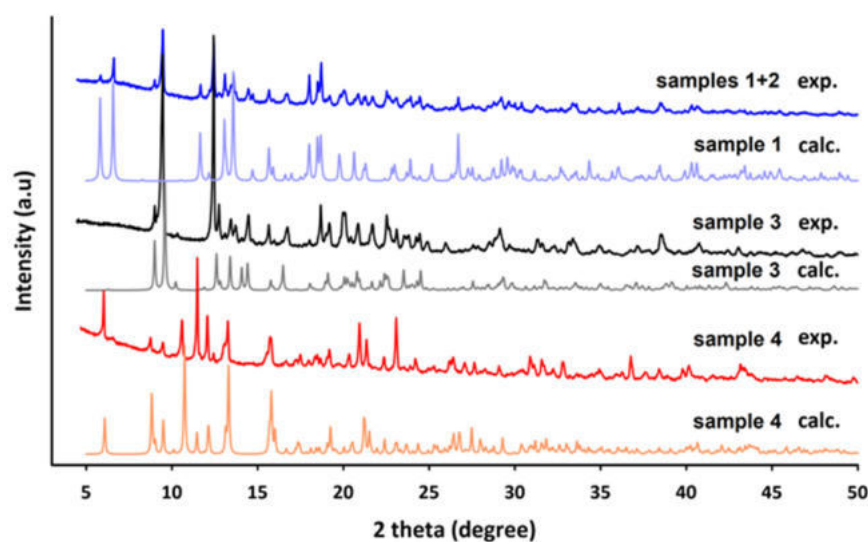


Figure 6. The experimental XRD patterns of neodymium(III) samples (1–4) synthesized at different temperatures (100, 120, and 150 °C), along with calculated XRDP from single-crystal data.

In addition to the X-ray analysis of the as-synthesized lanthanide complexes under hydrothermal conditions, the recrystallization process of compounds formed at 120 °C was investigated. In the case of Nd(III) complex, the formation of crystals with different morphology was observed after only a few hours. Single-crystal X-ray diffraction revealed that a transformation of phase **II** into phase **III** took place. This *crystal-to-crystal* process was related to the rearrangement of the coordination sphere of neodymium(III) atoms, changes in the coordination modes and conformation of ligands, and the larger amount of

uncoordinated water molecules. No structural changes were observed in the Eu(III) (phase II) and Er(III) (phase IV) complexes that were also recrystallized.

2.3. Infrared and Electronic Spectra

In order to characterize quinoline-2,4-dicarboxylic acid as a ligand prior to the complexation reaction, the ATR/FTIR technique was performed (Figure 7). The obtained results of the spectroscopic analysis show that the absorption bands at 3103 and 3088 cm^{-1} (range 3110–3000 cm^{-1}) came from the $\nu(\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H})$ stretching vibrations. In the range of 3100–2200 cm^{-1} , a broad, strong absorption band appeared, originating from the $\nu(\text{O-H})$ stretching vibrations. A broad band ranging from 2100 cm^{-1} to 1800 cm^{-1} was the sum of overtones from out-of-plane deformation vibrations $\gamma(\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H})$, showing the substitution of the aromatic ring. The sharp absorption band at 1711 cm^{-1} came from the stretching vibrations of the carbonyl groups $\nu(\text{C=O})$ derived from the carboxylic groups. Vibration stretching of the aromatic ring $\nu(\text{C=N, C=C})$ gave rise to the bands observed at wavenumbers 1639, 1616, 1585, 1518, and 1459 cm^{-1} . The bands at 1390, 1365, and 1348 cm^{-1} and those at 1252 and 1232 cm^{-1} were ascribed to stretching vibrations $\nu(\text{C-O})$ and bending vibrations $\delta(\text{O-H, C-O-H})$. The in-plane bending vibrations of aromatic bonds $\delta(\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H})$ gave several weak, sharp bands in the region of 1350–980 cm^{-1} . The absorption bands at wavenumbers 926 and 922 cm^{-1} corresponded to the deformation vibrations $\gamma(\text{O-H})$. Sharp bands in the range from 880 to 650 cm^{-1} were ascribed to the deformation out-of-plane vibrations $\gamma(\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H})$. The bands in the range from 650 to 530 cm^{-1} belonged to out-of-plane deformation vibrations $\gamma(\text{C}_{\text{Ar}}=\text{C}_{\text{Ar}})$ [46,47].

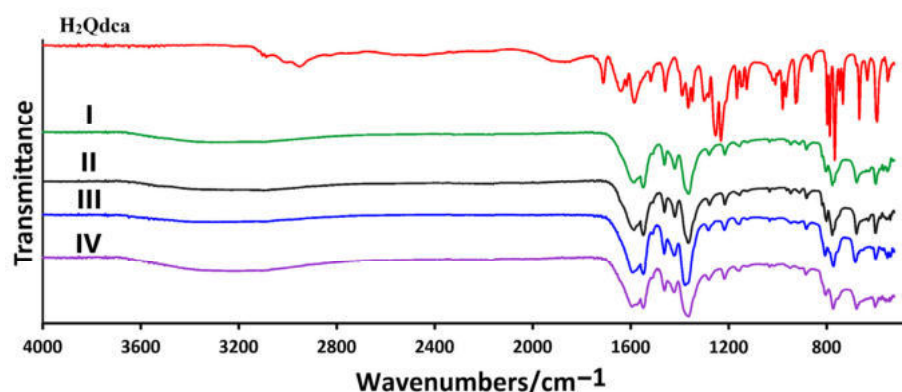


Figure 7. ATR/FTIR spectra of the quinoline-2,4-dicarboxylic acid and obtained lanthanide(III) complexes of the different crystal groups.

The ATR/FTIR spectra of as-synthesized lanthanide(III) quinoline-2,4-dicarboxylates were very similar to each other (Figures S5–S8). All spectra were characterized by a broad band in the 3700–2700 cm^{-1} range originating from the stretching vibrations of hydroxyl groups $\nu(\text{OH})$, proving the presence of hydrogen-bonded water molecules in the structures of the obtained complexes. The absence of characteristic bands from COOH groups confirmed the existence of deprotonation forms of the ligand in the complexes. The infrared spectra of metal complexes showed characteristic bands for the asymmetric $\nu_{\text{asym}}(\text{COO})$ and symmetric stretching vibrations $\nu_{\text{sym}}(\text{COO})$ in the regions 1552–1548 cm^{-1} and 1381–1362 cm^{-1} , respectively. The great diversity of coordination modes of the Qdca²⁻ ligand in the metal complexes did not allow distinguishing different types of structures only on the basis of their infrared spectra. The disappearance in the ATR/FTIR of metal complex bands at 1639 and 1616 cm^{-1} from the aromatic skeleton, which were observed in the infrared spectrum of free H₂Qdca acid, testified to the participation of the nitrogen atom from the quinoline ring in metal bonding.

Three different types of transitions can be found in electronic spectra of lanthanide trivalent ions: $f \leftrightarrow d$, LMCT/MLCT charge-transfer, and $f \leftrightarrow f$ transitions [48,49]. Usually, $f \leftrightarrow d$ and LMCT/MLCT charge-transfer transitions are not observed in electronic spectra

due to the fact that the *f* electrons are shielded by the 5*s* and 5*p* orbitals and, thus, less affected by the ligand environment [48]. For this reason, the lanthanide ions generally exhibit absorption and emission bands in visible, near-ultraviolet, and infrared, attributed to the transitions between 4*f* levels, and they emerge as sharp lines with high oscillator strengths (10^{-6}).

The electronic spectrum of quinoline-2,4-dicarboxylic acid (H₂Qdca) exhibited intense absorptions with λ_{max} of about 250 nm and a shoulder band of about 220 nm, as well as a second broad asymmetric absorption with a maximum of about 340 nm and two poorly separated bands in the region of 380–400 nm which overlapped the visible range (Figures S9–S12). All of these transitions may be described as ligand-centered π – π^* and n – π^* transitions. The absorption spectra of lanthanide complexes showed no significant differences from the spectrum of H₂Qdca in the range of 200–350 nm; however, the maxima of the bands exhibited a slight hypsochromic shift in comparison with free acid (Figures S9–S12). Moreover, they did not show a subtle vibronic structure, potentially indicating strong π -delocalization throughout the ligand. The visible spectra of lanthanide complexes exhibited the presence of non-separated and asymmetric absorption bands with very low intensities of about 444 nm for Tb(III) complexes and 475 nm for Eu(III) complexes only. Furthermore, low absorptions with small intensities occurred in the range of 480–670 nm and 530–880 nm in the case of Eu(III) and Nd(III) complexes, respectively, which may have been related to the 4*f* electron transitions.

2.4. Thermal Analysis

The thermal behavior of as-synthesized lanthanide(III) quinoline-2,4-dicarboxylates was investigated using simultaneous TG-DSC methods in air atmosphere (Figures 8 and S13–S15, Table S24). It was difficult to find significant differences in their thermal decomposition due to their high structural similarity. Additionally, neodymium(III) and europium(III) samples prepared at 100 °C were obtained as the mixture of two crystal phases. It was impossible to separate them; therefore, the recorded TG-DSC curves refer to the mixtures of compounds. In general, all investigated lanthanide(III) complexes were stable in air atmosphere at room temperature and then started to exhibit multi-step decomposition during heating. The first step in the temperature range of 30–357 °C corresponded to the release of both coordinated and uncoordinated water molecules in the overlapping stages. Dehydration processes were accompanied by the endothermic effects observed on the DSC curves. It is worth emphasizing that the dehydrated forms of lanthanide(III) complexes were unstable. This fact suggests that the elimination of coordinated water molecules from the coordination sphere of atom centers implied the formation of unsaturated metal nodes that were most probably crucial for the decomposition process [50]. Further heating caused their decomposition and burning, accompanied by significant mass losses (about 50%) recorded on the TG curves associated with strong exothermic effects. As the solid residues of metal complex heating in air atmosphere, the corresponding metal oxides Nd₂O₃, Eu₂O₃, Tb₄O₇, and Er₂O₃ were formed above 600 °C [51–53].

The profiles of TG-DSC curves for neodymium samples obtained at 100 and 120 °C were very similar in spite of the fact that two crystal phases appeared at 100 °C. Their dehydration process occurred in two quite well-separated stages in the temperature ranges 30–135 and 30–122 °C for samples prepared at 100 and 120 °C, respectively. Next, further elimination of water molecules took place up to 357 and 345 °C with mass losses of 7.49% and 8.33%, respectively. Endothermic effects recorded at 188 and 193 °C for phases as-synthesized at 100 and 120 °C corresponded to the removal of coordinated water molecules. In the case of the amorphous phase obtained at 150 °C, only a gradual mass loss of 10.54% in the temperature range 30–304 °C without a visible effect on the DSC curve was recorded. At higher temperature, the decomposition of neodymium samples took place, accompanied by several exothermic effects on DSC curves. In all cases, the formation of some unstable intermediate products at about 520 °C was postulated from the profiles of TG and DSC curves. The final solid product, i.e., neodymium(III) oxide, was formed above 675 °C.

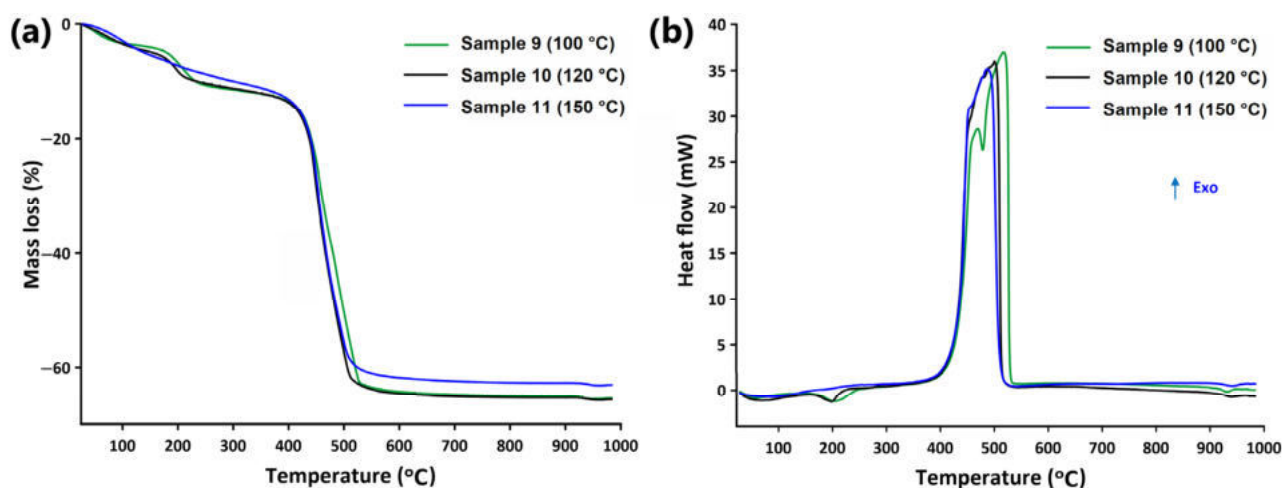


Figure 8. (a) TG and (b) DSC curves (air atmosphere) of terbium complexes (samples 9–11) prepared at 100, 120, and 150 °C.

The dehydration process of the europium(III) sample prepared at 100 °C proceeded in four overlapping steps, as can be deduced from the profiles of TG and DSC curves. In the range of 30–326 °C, mass losses of 3.05%, 1.67%, 2.17%, and 6.03% were observed. These steps were related to the liberation of inner and outer coordination water molecules from both types of crystal phases (**II** and **III**). The endothermic effects associated with these stages were recorded at 152 and 199 °C. Next, the decomposition of the dehydrated forms of complexes took place along with burning processes. The final product Eu_2O_3 was formed at 697 °C. The TG curves of europium(III) samples obtained at 120 and 150 °C, which presented the same type of crystal structure, exhibited a two-step dehydration process. The first mass loss occurred up to about 150 °C, while the second one occurred up to 295 °C. The removal of coordinated water molecules, which most probably occurred at higher temperature, was reflected by the presence of endothermic effects at 192 and 205 °C on the DSC curves. Next, the formation of europium(III) oxide was observed as the result of decomposition and burning of desolvated forms of complexes.

The dehydration of terbium(III) complexes as-synthesized at 100 and 120 °C occurred in two overlapping stages in the corresponding temperature ranges of 30–122, 30–132 °C and 123–325, 133–314 °C, respectively (Figure 8). Similarly to the previously described compounds, the second stage of water molecule liberation was associated with a strong endothermic effect, whereas the first step was accompanied by a weak effect. The terbium(III) complex obtained at 150 °C showed a gradual mass loss ranging from 30 to 323 °C at the dehydration temperature, without a distinctive energetic effect on the DSC curve. Above 690 °C, all terbium complexes decomposed into the Tb_4O_7 oxide.

The dehydration process of the erbium(III) complex obtained at 100 °C occurred in three distinct stages above 30 °C. The mass loss of 4.80% recorded in the range of 30–114 °C was accompanied by an endothermic effect at 69 °C (peak top) on the DSC curve. This stage could be attributed to the removal of weakly bonded, most probably uncoordinated water molecules located in the 1D channel presence in its structure. At higher temperature, two well-separated mass losses of 3.55% and 5.10%, derived from the elimination of coordinated water molecules in the temperature ranges 115–190 and 190–330 °C, appeared on the TG curve. Both stages were accompanied by endothermic effects at 170 and 226 °C. For erbium(III) complexes synthesized at 120 and 150 °C, only gradual mass losses of 18.10% and 20.30% were observed on TG curves, not accompanied by endothermic effects. Above 330 °C, the decomposition of desolvated forms of complexes along with the burning process yielded erbium(III) oxide formation as the final solid product of heating.

2.5. Luminescence Investigations

In order to characterize the optical properties of the investigated materials, their emission spectra were recorded. Figure 9 and Figure S16 demonstrates the emission spectra of the Eu(III) complexes prepared at 100, 120, and 150 °C recorded under 360 and 392 nm excitation at room temperature. As presented in Figure 9a, Eu(III) exhibited an intense luminescent emission band at 612 nm upon excitation at 360 nm, confirming the efficient energy transfer from the ligand to the excited states of the europium ions. To confirm and check the excitation wavelengths for 612 nm emission, the excitation spectra were monitored, as shown in Figure 9b. For comparison, Figure 10 shows the excitation and emission spectra of the H₂Qdca ligand. As can be seen from Figure 10, the H₂Qdca ligand showed a broad band in the blue-green region, assigned to π - π transitions. The very intense metal-centered emission observed in the Eu(III) compounds and the lack of a broad emission band coming from the organic ligand molecules observed in the blue-green region indicated an effective energy transfer from the excited level of the ligand to the europium(III) ions. In addition, the intensity of this emission was four times lower when the complex was excited using $\lambda_{\text{ex}} = 392$ nm, typical for the Eu(III) ion (Figure S16). This also confirmed the occurrence of intramolecular energy transfer from the H₂Qdca ligand to Eu(III) ions.

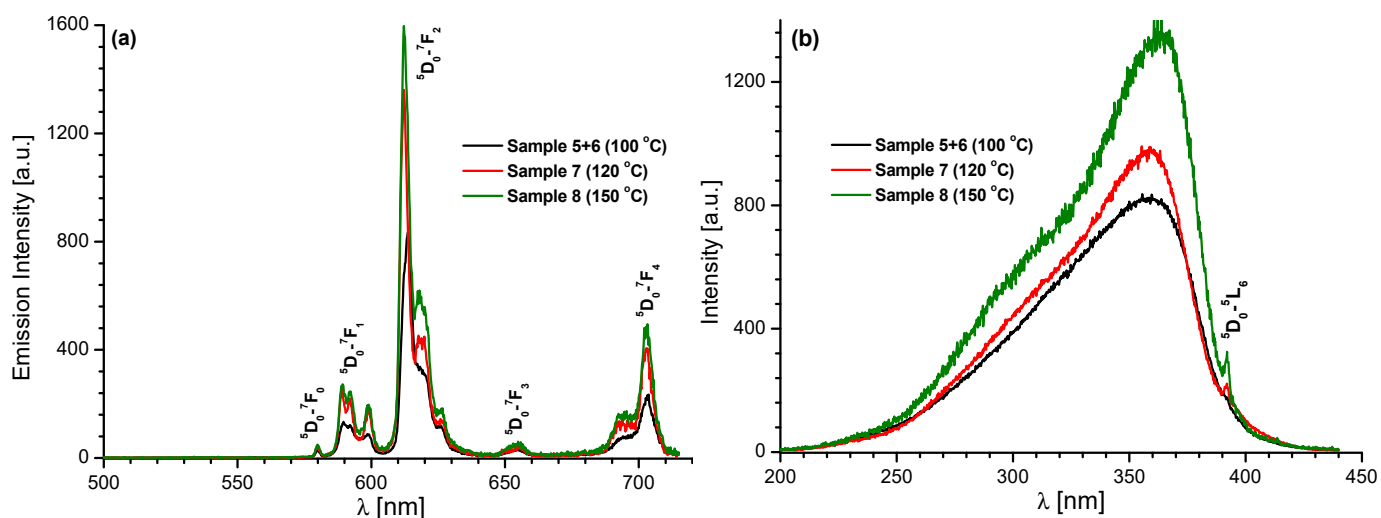


Figure 9. Solid-state emission spectra (a, $\lambda_{\text{ex}} = 360$ nm) and excitation spectra (b, obtained monitoring emission on the hypersensitive ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ transition of the Eu(III) ion at 612 nm) of Eu(III) samples prepared at different temperatures (100, 120, and 150 °C).

Furthermore the broad and intensive band with the intensity maximum at 360 nm (Figure 9b) and weak band correspondence to ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ transition in Eu(III) ions (392 nm) gave evidence that the europium luminescence sensitizations through intramolecular energy transfer from the Qdca²⁻ anion to Eu(III) ion were efficient.

From Figure 9a, it can be seen that the samples, excited at 360 nm, showed five narrow spectral lines in the range of 500–720 nm, characteristic for Eu(III) ions. The emissions at 580, 590, 612, 655, and 703 nm corresponded to the transitions ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$, and ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$, respectively, with the dominant band at 612 nm being the so-called “hypersensitive” transition. This is an electric-dipole emission which is forbidden in free ions. The intensity of the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ transition was greater than that of the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ transition (magnetic dipole). The intensity ratio of the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ transition to ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ transition of Eu(III) compounds was 6.2, 5.2, and 5.9, respectively. These results could most likely be ascribed to the non-centrosymmetric coordination environment around the Eu(III) centers [33,38,54].

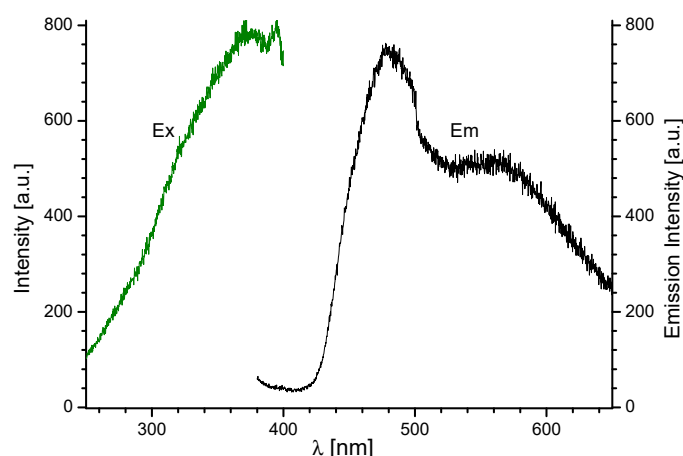


Figure 10. The excitation and emission spectra of H₂Qdca ligand recorded at room temperature ($\lambda_{\text{ex}} = 360$ nm, $\lambda_{\text{ob}} = 480$ nm).

The intensity of emission of the europium(III) coordination polymers prepared at 120 and 150 °C was similar and higher than in the sample prepared at 100 °C (Figure 9a). This observation is in good agreement with the crystal structures of europium complexes. The same coordination polymer of the formula [Eu₂(Qdca)₃(H₂O)₄]·H₂O was formed at 100 °C, whereas, at 120 and 150 °C, a mixture of [Eu₂(Qdca)₃(H₂O)₄]·H₂O and [Eu₂(Qdca)₃(H₂O)₄]·3H₂O phases was observed. It can be postulated that the presence of a crystal phase with a greater number of outer coordination water molecules yielded a decrease in luminescence intensity. In other words, a reduction in the number of non-coordinated water molecules in the structure of europium complexes resulted in a substantial enhancement of luminescence intensity. This is in accordance with the observations made by Salaam et al. [55]. Under identical experimental conditions, no emission was observed in the case of Tb(III) complexes.

To elucidate the energy transfer processes in the Eu(III) complex, the triplet state energy of the Qdca^{2−} anion was determined. The phosphorescence spectrum of [Gd₂(Qdca)₃(H₂O)₄]·H₂O was measured at −196 °C in ethanol. The gadolinium(III) complex was selected for the determination of the triplet state energy of the Qdca^{2−} anion because the triplet energy level of the ligand is not significantly affected by the Ln(III) ions, and the lowest-lying excited level of the Gd(III) ion, ⁶P_{7/2}, is located above 32,000 cm^{−1} [33]. Thus, the phosphorescence spectrum of [Gd₂(Qdca)₃(H₂O)₄]·H₂O allowed evaluating the triplet energy level Qdca^{2−} for all our studied lanthanide(III) complexes. From this recorded spectrum, the triplet state energy of Qdca^{2−} was determined to be 21,322 cm^{−1} on the basis of the maximum of the phosphorescence band located at 469 nm (as shown in Figure S17). The triplet level of Qdca^{2−} was found to be moderately higher than that of 2,4′-biphenyldicarboxylic acid and slightly lower than that of 4-quinoline carboxylic acid [56,57]. In order to transfer the energy from the ligand to the lanthanide ion, the triplet state energy needs to be higher than the resonance level of the metal ion. The excited levels of Eu(III) ⁵D₀, and Tb(III) ⁵D₄ are 17,265 and 20,500 cm^{−1}, respectively [33]. The energy differences between the triplet state of Qdca^{2−} and the resonance energy level of ⁵D₀ and ⁵D₄ (E(T1) − E(⁵D_j)) can be calculated as 4057 and 822 cm^{−1}, respectively. A difference of 2000–5000 cm^{−1} is necessary to efficiently sensitize the luminescence of the lanthanide [58,59]. These energy differences show that Qdca^{2−} can effectively sensitize Eu(III) ions. On the other hand, the energy back transfer is responsible for the lack of emission of Tb(III) ions [60]. Latva et al. reported that the energy back transfer occurs when the difference between the lowest energy level of the ligand in the triplet state and the ⁵D₄ emission level of the Tb(III) ion is less than 1850 cm^{−1} [59].

In order to complete spectroscopic analysis of the obtained europium(III) coordination polymers, the quantum yield and luminescent lifetimes were measured and analyzed. The

luminescence decay curves of these complexes were investigated at the maximal excitation and emission wavelengths (Figure S18). The decay curves for Eu(III) samples prepared in 100 °C and 150 °C were adjusted with a single exponential function, and the lifetime values (τ) of the 5D_0 emitting level were found to be 202.7 ± 0.2 and 200.5 ± 0.2 μ s, respectively. The experimental data were fitted with $R^2 = 0.9980$ using a single exponential function. Because the luminescence lifetime of Ln(III) is very sensitive to the composition of the inner coordination sphere [61,62], the short lifetimes determined herein can be attributed to the presence of luminescence quenchers, H₂O molecules, in the coordination spheres of Eu(III) ions. The numbers of water molecules in these compounds calculated from Kimura's empirical rule [63] were determined to be 4.5 (with an accuracy of 0.5 molecule). The obtained results indicate the presence of water molecules in the first coordination sphere of the metal ions as shown earlier. The emission quantum efficiency of the 5D_0 emitting level of the Eu(III) ion for the sample prepared at 150 °C was determined according to Equation (1)

$$\phi = \frac{I_{emEu^{3+}}}{I_{exLa_2O_3} - I_{exEu^{3+}}} \cdot 100\% \quad (1)$$

where ϕ is the quantum yield, $I_{emEu^{3+}}$ is the integrated intensity of sample luminescence, and $I_{exLa_2O_3}$ and $I_{exEu^{3+}}$ are the integrated intensities of scattered excitation radiation not absorbed by the reference (La₂O₃) and the integrated intensities of the scattered excitation light for the investigated material, respectively. All procedures were carried out in accordance with [64,65]. The luminescence quantum yield was calculated as 0.023.

Figure 11 presents the emission spectra of the Nd(III) coordination polymers. These spectra were recorded at room temperature under 369 nm LED pumping, in the near-infrared (NIR) region from 900 to 1700 nm. The complexes show characteristic NIR emissions of the Nd(III) and Er(III) ions. The emission spectra of Nd(III) arose from the excited state $^4F_{3/2}$ in the form of two transitions, $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ (1047 nm) and $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ (1323 nm) [66]. All the emission peaks were identical, except for the peak intensities. The $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ transition (1047 nm) was the most intense and dominated the emission spectra of the complexes. Slight differences in the intensity of these transitions could be attributed to the slightly different number of water molecules in these compounds, as shown in Table 1. The energy of the triplet state of Qdca²⁻ existed 9795 cm⁻¹ above the $^4F_{3/2}$ (11,527 cm⁻¹) emitting level of Nd(III). The energy gap between the ligand triplet state and the emitting level of lanthanide ion in the case of the present Nd(III) complexes is larger than the optimum range for effective transfer of energy. Therefore, non-radiative decay of excited states can occur with high efficiency, resulting in lower emission intensity of Nd(III) ions.

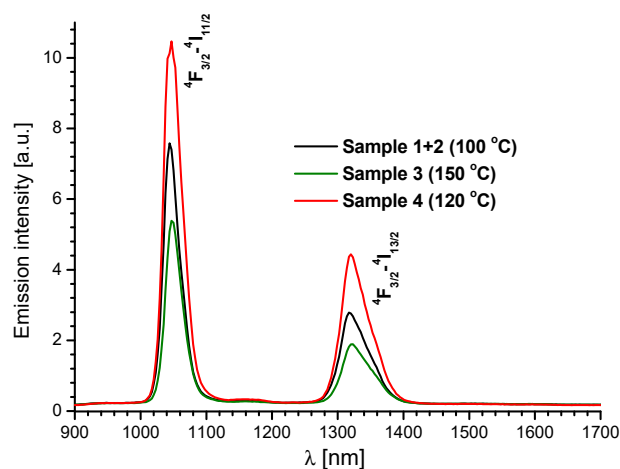


Figure 11. Solid-state NIR emission spectra of Nd(III) complexes prepared at 100, 120, and 150 °C, recorded at room temperature ($\lambda_{ex} = 369$ nm).

The NIR emission plot of Er(III) complexes, measured in the spectral range of 900–1700 nm, upon the excitation at 369 nm is presented in Figure 12. The spectra show broad and weak bands with maximum intensity at around 1524 nm, assigned to the $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ transition of Er(III) ions. As in the case of europium and neodymium compounds, an increase in the temperature at which the synthesis was carried out favored better emission properties of the samples [67].

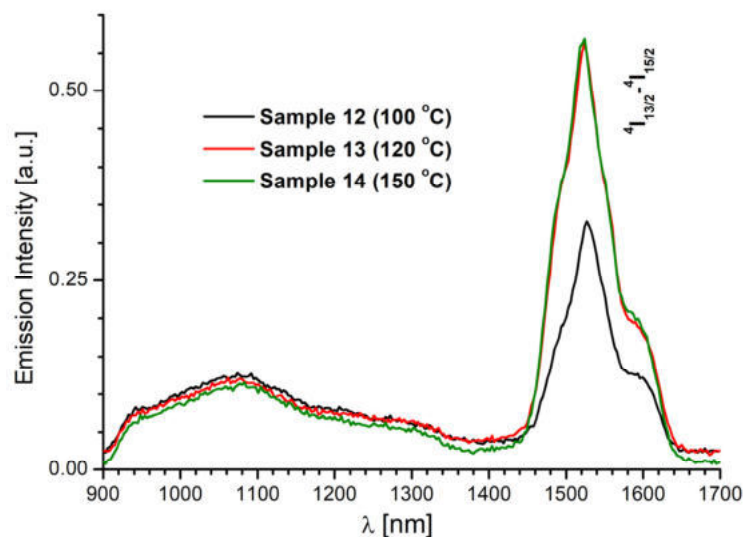


Figure 12. Solid-state NIR emission spectra of Er(III) complexes prepared at 100, 120, and 150 °C, recorded at room temperature ($\lambda_{\text{ex}} = 369$ nm).

3. Materials and Methods

Hydrates of lanthanide(III) nitrates(V) (99.9%) were purchased from Merck and used without further purification. Quinoline-2,4-dicarboxylic acid (95%) was purchased from Alfa Aesar and purified by heating with distilled water.

3.1. Synthetic Procedures

Synthesis of $[\text{Ln}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_x] \cdot y\text{H}_2\text{O}$. The hydrothermal synthesis of lanthanide(III) complexes required two steps. In the first step, dissolution and deprotonation of H_2Qdca acid were performed using a 0.2 M NaOH solution. In the second stage, the synthesis of complexes was carried out by mixing aqueous solutions of $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ (1.9 mmol, 20 mL) (where $\text{Ln}(\text{III}) = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{and Er}$) with sodium salt of acid (2.3 mmol, 25 mL). The pH of the reaction mixture was 5. The obtained mixtures were placed in 100 mL Teflon vessels and enclosed in steel autoclaves. In order to achieve hydrothermal conditions, the synthesis proceeded at the temperatures of 100 °C, 120 °C, and 150 °C for 72 h. Then, the autoclaves were allowed to cool to room temperature. The obtained suspensions were filtered, and the resulting precipitates were washed with distilled water and dried in air.

The recrystallization process of the amorphous phases of Nd(III) and Er(III) complexes hydrothermally obtained at 150 °C, as well as of metal complexes prepared at 120 °C, was performed by adding 10 mL of distilled water to about 100 mg of pristine metal complexes, followed by stirring (30 min.). After 24 h, in the case of all samples, new crystal phases were noticed.

Additionally, the gadolinium(III) complex ($[\text{Gd}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$) was prepared according to the procedure given above (hydrothermal synthesis at 120 °C) for luminescence analysis purposes.

3.2. Analytical Methods

The contents of C, H, and N in the obtained compounds were determined by elemental analysis using a EuroEA Elemental Analyzer, and the results are given in Table S1 (Supplementary Materials).

The X-ray powder diffraction patterns of the prepared complexes were obtained by means of an Empyrean powder diffractometer PANalytical using the Bragg–Brentano method.

Optical images of the crystals were taken on a scanning confocal microscope MA200 Nikon. Images of the europium complexes were obtained using an excitation wavelength of 420 nm.

The single-crystal X-ray measurements on obtained compounds were obtained using the Rigaku XtaLAB MM7HFMR diffractometer equipped with a “quarter-chi single” goniometer, rotating anode generator (graphite monochromated Cu K α radiation), and Pilatus 200 K detector. The CrysAlisPro 1.171.39.27b program was used for data collection, cell refinement, and data reduction [68]. The structures were solved using the direct methods implemented in SHELXS-97 and refined with the SHELXL-18/3 program, both operating under WinGX [69,70]. All hydrogen atoms attached to water oxygens were found in the difference Fourier maps and initially freely refined. In the final refinement cycles, the O_w-bonded H atoms were repositioned in their calculated positions and refined with the O–H bond lengths restrained to 0.840(2) Å, H \cdots H distances restrained to 1.380(2) Å, and U_{iso}(H) = 1.5 U_{eq}(O). The hydrogen atoms attached to carbon were positioned geometrically and refined using a riding model with U_{iso}(H) = 1.2 U_{eq}(C).

The weak quality of the crystals of obtained erbium(III) quinoline-2,4-dicarboxylate compound synthesized at 150 °C allowed only determining the unit cell parameters.

The infrared spectra (ATR/FTIR) of the ligand and the obtained compounds were recorded using a Nicolet 6700 spectrophotometer equipped with the Smart iTR accessory (diamond crystal) in the range of 4000–600 cm^{−1} (Thermo Scientific, Waltham, MA, USA)

Solid electronic spectra for H₂Qdca and complexes were recorded on a PerkinElmer Lambda 365+ double beam UV/Vis spectrometer, with BaSO₄ as the reference.

Thermal analyses of the prepared complexes were made by applying the thermogravimetric (TG) and differential scanning calorimetry (DSC) methods using the SETSYS 16/18 analyzer (Setaram, Caluire, France). The samples (about 5–9 mg weighed on the WAX62 (Radwag wagi elektroniczne, Radom, Poland) analytical balance with a precision of 0.01 mg) were heated in alumina crucibles up to 1000 °C at a heating rate of 10 °C min^{−1} in a dynamic air atmosphere ($v = 0.75 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$).

The emission and excitation spectra in the UV/Vis range were recorded on a Hitachi F7000 Fluorescence Spectrometer using a 450 W Xenon lamp, with a wavelength range of 200–800 nm. The luminescence spectrum of the gadolinium complex in ethanol solution was recorded at 148 °C using the same equipment, but operating in phosphorescence mode. The photoluminescence spectroscopy experiments in the NIR range were performed in an Andor Shamrock 500 spectrometer (300 l/mm—blaze 1200 nm) equipped with a CCD camera iDus 420 and spectrometer QuantaMasterTM 40 s (Photon Technology Instrumental, Pemberton, NJ, USA) equipped with Photomultiplier Tubes H10330C-75 (900–1800 nm). The samples were excited using an LED revolver with high-power 360–370 nm LEDs. Excitation and emission spectra were corrected for the instrumental response. Emission intensity measurements were carried out using the adapter and holder supplied by the manufacturer of the spectrofluorometer, for emission measurements of solid samples. The QuantaMasterTM 40 (Photon Technology International) spectrophotometer equipped with an Opolette 355LD UVDM (Opotek Incorporation, Carlsbad, CA, USA) tunable laser (excitation source), which had a repetition rate of 20 Hz as the excitation source, and a Hamamatsu R928 photomultiplier as a detector, was used to measure luminescence decays. All measurements were collected at room temperature.

4. Conclusions

We demonstrated the first examples of four structurally characterized groups of novel three-dimensional coordination polymers built up from selected lanthanides (Nd(III), Eu(III), Tb(III), and Er(III)) and quinoline-2,4-dicarboxylate ligand as the building block. We showed that the structural diversity of coordination polymers was prompted by temperature. In general, a higher temperature of hydrothermal synthesis was advantageous for the formation of more hydrated metal complexes. Only one crystal phase of Nd (at 100 °C) was formed without non-coordinated water molecules, whereas the remaining 3D coordination polymers exhibited structures with one-dimensional channels occupied by one, three, or four water molecules. It can be assumed that the coordination and conformation flexibility of Qdca²⁻ anions, which exhibited seven different coordination modes in the prepared complexes (Figure 13), was also affected by temperature.

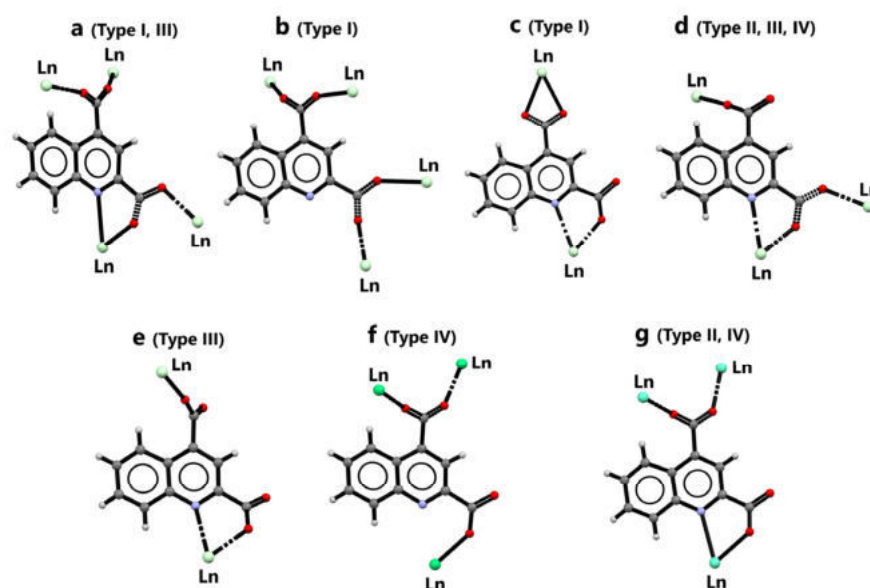


Figure 13. Coordination modes (a–g) of quinoline-2,4-dicarboxylate ligand observed in I–IV crystal structure types.

The europium complexes exhibited luminescence in the red spectral range, while the erbium and neodymium complexes displayed weak emission in the NIR region. The Qdca²⁻ anion effectively sensitized Eu(III) ions, while, for Tb(III) ions, back transfer energy was observed. The number of water molecules in the structure of complexes was crucial for luminescence intensity.

Supplementary Materials: The following supporting information can be downloaded at <https://www.mdpi.com/article/10.3390/molecules28176360/s1>: Figure S1. X-ray diffraction patterns of neodymium(III) samples obtained at different temperatures (100, 120, and 150 °C); Figure S2. X-ray diffraction patterns of europium(III) samples obtained at different temperatures (100, 120, and 150 °C); Figure S3. X-ray diffraction patterns of terbium(III) samples obtained at different temperatures (100, 120, and 150 °C); Figure S4. X-ray diffraction patterns of erbium(III) samples obtained at different temperatures (100, 120, and 150 °C); Figure S5. ATR/FTIR spectrum of neodymium(III) samples obtained at different temperatures (100, 120, and 150 °C); Figure S6. ATR/FTIR spectrum of europium(III) samples obtained at different temperatures (100, 120, and 150 °C); Figure S7. ATR/FTIR spectrum of terbium(III) samples obtained at different temperatures (100, 120, and 150 °C); Figure S8. ATR/FTIR spectrum of erbium(III) samples obtained at different temperatures (100, 120, and 150 °C); Figure S9. UV/Vis spectra of the neodymium(III) samples obtained at different temperatures (100, 120, and 150 °C); Figure S10. UV/Vis spectra of the europium(III) samples obtained at different temperatures (100, 120, and 150 °C); Figure S11. UV/Vis spectra of the terbium(III) samples obtained at different temperatures (100, 120, and 150 °C); Figure S12. UV/Vis spectra of

the erbium(III) samples obtained at different temperatures (100 and 120 °C); Figure S13. (a) TG and (b) DSC curves of neodymium(III) complexes in air atmosphere, obtained at different temperatures (100, 120, and 150 °C); Figure S14. (a) TG and (b) DSC curves of europium(III) complexes in air atmosphere, obtained at different temperatures (100, 120, and 150 °C); Figure S15. (a) TG and (b) DSC curves of erbium(III) complexes in air atmosphere, obtained at different temperatures (100, 120, and 150 °C); Figure S16. Room-temperature emission spectra of $[\text{Eu}_2\text{Qdca}_3(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ in solid state ($\lambda_{\text{ex}} = 360$ and 392 nm); Figure S17. Low-temperature phosphorescence spectrum of $[\text{Gd}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ in ethanol solution at 148 °C ($\lambda_{\text{ex}} = 360$ nm); Figure S18. Typical luminescence decay profiles observed for Eu(III) complexes in the solid state at room temperature prepared at 100 °C and 150 °C (blue points are the raw data, while the red line is a monoexponential fit); Table S1. Results of the elemental analysis of prepared complexes; Table S2. Bond lengths for (1) $[\text{Nd}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$; Table S3. Bond lengths for (4) $[\text{Nd}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$; Table S4. Bond lengths for (8) $[\text{Eu}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$; Table S5. Bond lengths for (9) $[\text{Tb}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$; Table S6. Bond lengths for (13) $[\text{Er}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$; Table S7. Bond angles for (1) $[\text{Nd}_2\text{Qdca}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$; Table S8. Bond angles for (4) $[\text{Nd}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$; Table S9. Bond angles for (8) $[\text{Eu}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$; Table S10. Bond angles for (9) $[\text{Tb}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$; Table S11. Bond angles for (13) $[\text{Er}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$; Table S12. Torsion angles for (1) $[\text{Nd}_2\text{Qdca}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$; Table S13. Torsion angles for (4) $[\text{Nd}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$; Table S14. Torsion angles for (8) $[\text{Eu}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$; Table S15. Torsion angles for (9) $[\text{Tb}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$; Table S16. Torsion angles for (13) $[\text{Er}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$; Table S17. Hydrogen bonds of (1) $[\text{Nd}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$; Table S18. Hydrogen bonds of (4) $[\text{Nd}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$; Table S19. Hydrogen bonds of (8) $[\text{Eu}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$; Table S20. Hydrogen bonds of (9) $[\text{Tb}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$; Table S21. Hydrogen bonds of (13) $[\text{Er}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$; Table S22. Conformation of the COO[−] groups of the quionoline-2,4-dicarboxylate ligand; Table S23. Dihedral angles between best planes of carboxylic groups and quinolone ring; Table S24. Data of thermogravimetric analysis; Table S25. The main crystallographic data for $[\text{Gd}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Author Contributions: Conceptualization, D.V. and R.L.; methodology, D.V., R.L., A.P., Z.H. and P.W.; software, D.V., Z.H., P.W. and L.M.; formal analysis, D.V., R.L., A.P. and Z.H.; investigation, D.V., R.L., A.P., Z.H. and P.W.; data curation, D.V., R.L. and Z.H.; writing—original draft preparation, D.V., R.L. and Z.H.; writing—review and editing, D.V., R.L., L.M., A.P. and Z.H.; visualization, D.V., Z.H., L.M. and A.P.; supervision, D.V. and R.L.; project administration, D.V. and R.L. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research received no external funding.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: The data underlying this article will be shared on reasonable request from the corresponding authors.

Acknowledgments: The single-crystal X-ray diffraction measurements were supported by EcoTech Lublin. A.P. thanks the Gdańsk Tech Core Research Facilities for providing the PerkinElmer Labmda 365+ double-beam UV/Vis spectrometer for measurements.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Seidi, F.; Jouyandeh, M.; Taghizadeh, M.; Taghizadeh, A.; Vahabi, H.; Habibzadeh, S.; Formela, K.; Saeb, M.R. Metal-Organic Framework (MOF)/Epoxy Coatings: A Review. *Materials* **2020**, *13*, 2881. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
2. Łyszczek, R.; Rusinek, I.; Sienkiewicz-Gromiuk, J.; Iwan, M.; Pavlyuk, O. 3-D Lanthanide Coordination Polymers with the Flexible 1,3-Phenylenediacetate Linker: Spectroscopic, Structural and Thermal Investigations. *Polyhedron* **2019**, *159*, 93–101. [[CrossRef](#)]
3. Gustafsson, M.; Bartoszewicz, A.; Martín-Matute, B.; Sun, J.; Grins, J.; Zhao, T.; Li, Z.; Zhu, G.; Zou, X. A Family of Highly Stable Lanthanide Metal–Organic Frameworks: Structural Evolution and Catalytic Activity. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 3316–3322. [[CrossRef](#)]
4. Gao, Y.; Gong, S.-Y.; Chen, B.; Xing, W.-H.; Fei, Y.-F.; Hu, Z.-T.; Pan, Z. Progress in Metal-Organic Framework Catalysts for Selective Catalytic Reduction of NO_x: A Mini-Review. *Atmosphere* **2022**, *13*, 793. [[CrossRef](#)]
5. Liu, J.-Q.; Luo, Z.-D.; Pan, Y.; Kumar Singh, A.; Trivedi, M.; Kumar, A. Recent Developments in Luminescent Coordination Polymers: Designing Strategies, Sensing Application and Theoretical Evidences. *Coord. Chem. Rev.* **2020**, *406*, 213145. [[CrossRef](#)]

6. Liu, X.; Wang, X.; Kapteijn, F. Water and Metal–Organic Frameworks: From Interaction toward Utilization. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 8303–8377. [[CrossRef](#)]
7. Wu, D.; Navrotsky, A. Thermodynamics of Metal–Organic Frameworks. *J. Solid State Chem.* **2015**, *223*, 53–58. [[CrossRef](#)]
8. Seetharaj, R.; Vandana, P.V.; Arya, P.; Mathew, S. Dependence of Solvents, PH, Molar Ratio and Temperature in Tuning Metal Organic Framework Architecture. *Arab. J. Chem.* **2019**, *12*, 295–315. [[CrossRef](#)]
9. Pan, L.; Frydel, T.; Sander, M.B.; Huang, X.; Li, J. The Effect of PH on the Dimensionality of Coordination Polymers. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1271–1283. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
10. Lee, Y.-R.; Kim, J.; Ahn, W.-S. Synthesis of Metal–Organic Frameworks: A Mini Review. *Korean J. Chem. Eng.* **2013**, *30*, 1667–1680. [[CrossRef](#)]
11. Stock, N.; Biswas, S. Synthesis of Metal–Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 933–969. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
12. Rubio-Martinez, M.; Avci-Camur, C.; Thornton, A.W.; Imaz, I.; Maspocho, D.; Hill, M.R. New Synthetic Routes towards MOF Production at Scale. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 3453–3480. [[CrossRef](#)]
13. Zhang, P.; Kang, X.; Tao, L.; Zheng, L.; Xiang, J.; Duan, R.; Li, J.; Chen, P.; Xing, X.; Mo, G.; et al. A New Route for the Rapid Synthesis of Metal–Organic Frameworks at Room Temperature. *CCS Chem.* **2022**, *5*, 1462–1469. [[CrossRef](#)]
14. Ehrling, S.; Senkovska, I.; Efimova, A.; Bon, V.; Abylgazina, L.; Petkov, P.; Evans, J.D.; Gamal Attallah, A.; Wharmby, M.T.; Roslova, M.; et al. Temperature Driven Transformation of the Flexible Metal–Organic Framework DUT-8(Ni). *Chem. Eur. J.* **2022**, *28*, e202201281. [[CrossRef](#)]
15. Khoshhal, S.; Ghoreyshi, A.A.; Jahanshahi, M.; Mohammadi, M. Study of the Temperature and Solvent Content Effects on the Structure of Cu–BTC Metal Organic Framework for Hydrogen Storage. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 24758–24768. [[CrossRef](#)]
16. Krause, S.; Bon, V.; Du, H.; Dunin-Borkowski, R.E.; Stoeck, U.; Senkovska, I.; Kaskel, S. The Impact of Crystal Size and Temperature on the Adsorption-Induced Flexibility of the Zr-Based Metal–Organic Framework DUT-98. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2019**, *10*, 1737–1744. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
17. Tanaka, H.; Ohsaki, S.; Hiraide, S.; Yamamoto, D.; Watanabe, S.; Miyahara, M.T. Adsorption-Induced Structural Transition of ZIF-8: A Combined Experimental and Simulation Study. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 8445–8454. [[CrossRef](#)]
18. Gallaba, D.H.; Albesa, A.G.; Migone, A.D. Evidence of Gate-Opening on Xenon Adsorption on ZIF-8: An Adsorption and Computer Simulation Study. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 16649–16657. [[CrossRef](#)]
19. Zhang, C.; Gee, J.A.; Sholl, D.S.; Lively, R.P. Crystal-Size-Dependent Structural Transitions in Nanoporous Crystals: Adsorption-Induced Transitions in ZIF-8. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 20727–20733. [[CrossRef](#)]
20. Yang, F.; Mu, H.; Wang, C.; Xiang, L.; Yao, K.X.; Liu, L.; Yang, Y.; Han, Y.; Li, Y.; Pan, Y. Morphological Map of ZIF-8 Crystals with Five Distinctive Shapes: Feature of Filler in Mixed-Matrix Membranes on C₃H₆/C₃H₈ Separation. *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 3467–3473. [[CrossRef](#)]
21. Kavooosi, N.; Bon, V.; Senkovska, I.; Krause, S.; Atzori, C.; Bonino, F.; Pallmann, J.; Paasch, S.; Brunner, E.; Kaskel, S. Tailoring Adsorption Induced Phase Transitions in the Pillared-Layer Type Metal–Organic Framework DUT-8(Ni). *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 4685–4695. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
22. Miura, H.; Bon, V.; Senkovska, I.; Ehrling, S.; Watanabe, S.; Ohba, M.; Kaskel, S. Tuning the Gate-Opening Pressure and Particle Size Distribution of the Switchable Metal–Organic Framework DUT-8(Ni) by Controlled Nucleation in a Micromixer. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 14002–14011. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
23. Xia, Q.-H.; Guo, Z.-F.; Liu, L.; Wang, Z.; Li, B. *Catena*-Poly[[[Diaquacopper(II)]-μ-Quinoline-2,3-Dicarboxylato-κ³N,O²:O³] Monohydrate]. *Acta Crystallogr. E Struct. Rep. Online* **2012**, *68*, m1395. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
24. Li, X.-L.; Liu, G.-Z. Crystal Structure of Bis(Hydrogen 2,3-Quinolinedicarboxylato)Copper(II), Cu(C₁₁H₆NO₄)₂. *Z. Für Krist. New Cryst. Struct.* **2010**, *225*, 761–762. [[CrossRef](#)]
25. Gong, Y.; Zhang, M.M.; Qin, J.B.; Li, J.; Meng, J.P.; Lin, J.H. Metal(II) Complexes Synthesized Based on Quinoline-2,3-Dicarboxylate as Electrocatalysts for the Degradation of Methyl Orange. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 8454–8460. [[CrossRef](#)]
26. Hu, M.-Y.; He, Q.; Fan, S.-J.; Wang, Z.-C.; Liu, L.-Y.; Mu, Y.-J.; Peng, Q.; Zhu, S.-F. Ligands with 1,10-Phenanthroline Scaffold for Highly Regioselective Iron-Catalyzed Alkene Hydrosilylation. *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 221. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
27. Awad, D.J.; Conrad, F.; Koch, A.; Schilde, U.; Pöppel, A.; Strauch, P. 1,10-Phenanthroline-Dithiolate Mixed Ligand Transition Metal Complexes. Synthesis, Characterization and EPR Spectroscopy. *Inorganica Chim. Acta* **2010**, *363*, 1488–1494. [[CrossRef](#)]
28. Biradha, K.; Sarkar, M.; Rajput, L. Crystal Engineering of Coordination Polymers Using 4,4′-Bipyridine as a Bond between Transition Metal Atoms. *Chem. Commun.* **2006**, *40*, 4169–4179. [[CrossRef](#)]
29. Jia, J.; Blake, A.J.; Champness, N.R.; Hubberstey, P.; Wilson, C.; Schröder, M. Multi-Dimensional Transition-Metal Coordination Polymers of 4,4′-Bipyridine-*N,N'*-Dioxide: 1D Chains and 2D Sheets. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8652–8664. [[CrossRef](#)]
30. Seidel, R.W.; Goddard, R.; Zibrowius, B.; Oppel, I.M. A Molecular Antenna Coordination Polymer from Cadmium(II) and 4,4′-Bipyridine Featuring Three Distinct Polymer Strands in the Crystal. *Polymers* **2011**, *3*, 1458–1474. [[CrossRef](#)]
31. Irwin, M.; Doyle, L.R.; Krämer, T.; Herchel, R.; McGrady, J.E.; Goicoechea, J.M. A Homologous Series of First-Row Transition-Metal Complexes of 2,2′-Bipyridine and Their Ligand Radical Derivatives: Trends in Structure, Magnetism, and Bonding. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 12301–12312. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
32. Constable, E.C.; Housecroft, C.E. The Early Years of 2,2′-Bipyridine—A Ligand in Its Own Lifetime. *Molecules* **2019**, *24*, 3951. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

33. Bünzli, J.C.G.; Choppin, G.R. *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences; Theory and Practice*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 1989; Volume 7, pp. 219–293.
34. 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. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202306680. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
35. 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 Trans.* **2023**, *52*, 8695–8703. [[CrossRef](#)]
36. Ivanova, E.A.; Smirnova, K.S.; Pozdnyakov, I.P.; Potapov, A.S.; Lider, E.V. Synthesis, Crystal Structures, and Luminescence Properties of Lanthanide(III) Complexes with 1-(1H-Benzimidazol-1-yl-Methyl)-1H-Benzotriazole. *Inorganica Chim. Acta* **2023**, *557*, 121697. [[CrossRef](#)]
37. Ivanova, E.A.; Smirnova, K.S.; Pozdnyakov, I.P.; Potapov, A.S.; Lider, E.V. Photoluminescent Lanthanide(III) Coordination Polymers with Bis(1,2,4-Triazol-1-yl)Methane Linker. *Inorganics* **2023**, *11*, 317. [[CrossRef](#)]
38. Lis, S.; Elbanowski, M.; Małowska, B.; Hnatejko, Z. Energy Transfer in Solution of Lanthanide Complexes. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2002**, *150*, 233–247. [[CrossRef](#)]
39. Klonkowski, A.M.; Lis, S.; Pietraszkiewicz, M.; Hnatejko, Z.; Czarnobaj, K.; Elbanowski, M. Luminescence Properties of Materials with Eu(III) Complexes: Role of Ligand, Coligand, Anion, and Matrix. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 656–663. [[CrossRef](#)]
40. Eliseeva, S.V.; Bünzli, J.-C.G. Lanthanide Luminescence for Functional Materials and Bio-Sciences. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 189–227. [[CrossRef](#)]
41. Weissleder, R.; Ntziachristos, V. Shedding Light onto Live Molecular Targets. *Nat Med* **2003**, *9*, 123–128. [[CrossRef](#)]
42. Lenaerts, P.; Driesen, K.; Van Deun, R.; Binnemans, K. Covalent Coupling of Luminescent Tris(2-Thenoyltrifluoroacetato) Lanthanide(III) Complexes on a Merrifield Resin. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2148–2154. [[CrossRef](#)]
43. Hasegawa, Y.; Wada, Y.; Yanagida, S. Strategies for the Design of Luminescent Lanthanide(III) Complexes and Their Photonic Applications. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2004**, *5*, 183–202. [[CrossRef](#)]
44. Chen, L.; Chen, H.; Bai, G.; Yang, X.; Xie, H.; Xu, S. Near-Infrared Excitation and Emitting Thermometer Based on Nd³⁺ Doped Ytterbium Molybdate with Thermally Enhanced Emissions. *J. Lumin.* **2020**, *228*, 117655. [[CrossRef](#)]
45. Bart, S.C. What Is the “Lanthanide Contraction”? *Inorg. Chem.* **2023**, *62*, 3713–3714. [[CrossRef](#)]
46. Sharma, S.K. Comparative Vibrational Spectroscopic Studies of 7-Chloro-4-Hydroxy-3-Quinolinecarboxylic Acid Based on Density Functional Theory. *IOSRJAP* **2012**, *1*, 27–37. [[CrossRef](#)]
47. Özel, A.E.; Büyükmurat, Y.; Akyüz, S. Infrared-Spectra and Normal-Coordinate Analysis of Quinoline and Quinoline Complexes. *J. Mol. Struct.* **2001**, *565–566*, 455–462. [[CrossRef](#)]
48. Bünzli, J.-C.G. On the Design of Highly Luminescent Lanthanide Complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *293–294*, 19–47. [[CrossRef](#)]
49. Bünzli, J.-C.G. Lanthanide Luminescence for Biomedical Analyses and Imaging. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2729–2755. [[CrossRef](#)]
50. Howarth, A.J.; Liu, Y.; Li, P.; Li, Z.; Wang, T.C.; Hupp, J.T.; Farha, O.K. Chemical, Thermal and Mechanical Stabilities of Metal–Organic Frameworks. *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1*, 15018. [[CrossRef](#)]
51. Vlasyuk, D.; Łyszczek, R. Effect of Different Synthesis Approaches on Structural and Thermal Properties of Lanthanide(III) Metal–Organic Frameworks Based on the 1H-Pyrazole-3,5-Dicarboxylate Linker. *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2021**, *31*, 3534–3548. [[CrossRef](#)]
52. Łyszczek, R.; Vlasyuk, D.; Podkościelna, B.; Gluchowska, H.; Piramidowicz, R.; Jusza, A. A Top-Down Approach and Thermal Characterization of Luminescent Hybrid BPA.DA-MMA@Ln2L3 Materials Based on Lanthanide(III) 1H-Pyrazole-3,5-Dicarboxylates. *Materials* **2022**, *15*, 8826. [[CrossRef](#)]
53. Gluchowska, H.; Łyszczek, R.; Jusza, A.; Piramidowicz, R. Effect of N,N'-Dimethylformamide Solvent on Structure and Thermal Properties of Lanthanide(III) Complexes with Flexible Biphenyl-4,4'-Dioxydiacetic Acid. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2022**, *147*, 1187–1200. [[CrossRef](#)]
54. Keene, F.R.; Szalda, D.J.; Wilson, T.A. Mode of Coordination of Tris(2-Pyridyl)Methanol to Ruthenium(II): Synthetic, Spectral, and Structural Studies of the Bis(Ligand) Species. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2211–2216. [[CrossRef](#)]
55. Salaam, J.; N'Dala-Louika, I.; Balogh, C.; Suleimanov, I.; Pilet, G.; Veyre, L.; Camp, C.; Thieuleux, C.; Riobé, F.; Maury, O. Tris-dipicolinate Lanthanide Complexes: Influence of the Second Hydration Sphere on the Solid-State Luminescence Properties. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2022**, *2022*, e202200412. [[CrossRef](#)]
56. Chen, S.; Fan, R.-Q.; Sun, C.-F.; Wang, P.; Yang, Y.-L.; Su, Q.; Mu, Y. Synthesis, Structure, and Luminescent Properties of Lanthanide-Based Two-Dimensional and Three-Dimensional Metal–Organic Frameworks with 2,4'-Biphenyldicarboxylic Acid. *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 1337–1346. [[CrossRef](#)]
57. Gao, Q.; Zhang, C.-Y.; Gao, W.-H.; Wu, Y.; Xie, Y.-B.; Sun, J.-H. Two Binuclear Lanthanide Complexes with 4-Quinoline Carboxylic Acid: Crystal Structures and Luminescent Properties. *J. Coord. Chem.* **2009**, *62*, 2689–2697. [[CrossRef](#)]
58. Yan, B.; Zhou, B. Photophysical Properties of Dysprosium Complexes with Aromatic Carboxylic Acids by Molecular Spectroscopy. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2005**, *171*, 181–186. [[CrossRef](#)]
59. Latva, M.; Takalo, H.; Mukkala, V.-M.; Matachescu, C.; Rodríguez-Ubis, J.C.; Kankare, J. Correlation between the Lowest Triplet State Energy Level of the Ligand and Lanthanide(III) Luminescence Quantum Yield. *J. Lumin.* **1997**, *75*, 149–169. [[CrossRef](#)]

60. Huskowska, E.; Turowska-Tyrk, I.; Legendziewicz, J.; Riehl, J.P. The Structure and Spectroscopy of Lanthanide(III) Complexes with 2,2'-Bipyridine-1,1'-Dioxide in Solution and in the Solid State: Effects of Ionic Size and Solvent on Photophysics, Ligand Structure and Coordination. *New J. Chem.* **2002**, *26*, 1461–1467. [[CrossRef](#)]
61. Aebischer, A.; Gumy, F.; Bünzli, J.-C.G. Intrinsic Quantum Yields and Radiative Lifetimes of Lanthanide Tris(Dipicolinates). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 1346. [[CrossRef](#)]
62. Kwiatek, D.; Kubicki, M.; Toliński, T.; Ferenc, W.; Lis, S.; Hnatejko, Z. A Series of New Pyridine Carboxamide Complexes and Self-Assemblies with Tb(III), Eu(III), Zn(II), Cu(II) Ions and Their Luminescent and Magnetic Properties. *J. Coord. Chem.* **2019**, *72*, 727–748. [[CrossRef](#)]
63. Kimura, T.; Kato, Y. Luminescence Study on the Inner-Sphere Hydration Number of Lanthanide(III) Ions in Concentrated Aqueous Salt Solutions in Fluid and Frozen States. *J. Alloys Compd.* **1998**, *278*, 92–97. [[CrossRef](#)]
64. Wong, K.-L.; Bünzli, J.-C.G.; Tanner, P.A. Quantum Yield and Brightness. *J. Lumin.* **2020**, *224*, 117256. [[CrossRef](#)]
65. Woźny, P.; Soler-Carracedo, K.; Stopikowska, N.; Martín, I.R.; Runowski, M. Structure-Dependent Luminescence of Eu³⁺-Doped Strontium Vanadates Synthesized with Different V: Sr Ratios—Application in WLEDs and Ultra-Sensitive Optical Thermometry. *J. Mater. Chem. C* **2023**, *11*, 4792–4807. [[CrossRef](#)]
66. Kolesnikov, I.E.; Kalinichev, A.A.; Kurochkin, M.A.; Golyeva, E.V.; Kolesnikov, E.Y.; Kurochkin, A.V.; Lähderanta, E.; Mikhailov, M.D. YVO₄:Nd³⁺ Nanophosphors as NIR-to-NIR Thermal Sensors in Wide Temperature Range. *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 18002. [[CrossRef](#)]
67. Manyum, P.; Rittisut, W.; Mool-am-kha, P.; Ekwongsa, C.; Wantana, N.; Ruangtawee, Y.; Popanao, M.; Rujirawat, S.; Yimnirun, R.; Kidkhunthod, P.; et al. Structural and Luminescence Investigations of Gd³⁺-Er³⁺ Doped in Lithium Aluminum Borate Glasses Using XANES and EXAFS Techniques. *Radiat. Phys. Chem.* **2023**, *206*, 110801. [[CrossRef](#)]
68. *CrysAlisPRO Software System*; Rigaku: Oxford, UK, 2016.
69. Sheldrick, G.M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr. C Struct. Chem.* **2015**, *71*, 3–8. [[CrossRef](#)]
70. Faruggia, L.J. WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837–838. [[CrossRef](#)]

Disclaimer/Publisher's Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.

Supplementary Materials

A Series of Novel 3D Coordination Polymers Based on the Quinoline-2,4-dicarboxylate Building Block and Lanthanide(III) Ions – Temperature Dependence Investigations

Dmytro Vlasyuk ^{1,*}, Renata Łyszczek ^{1,*}, Liliana Mazur ¹, Agnieszka Pladzyk ², Zbigniew Hnatejko ³ and Przemysław Woźny ³

¹ Department of General and Coordination Chemistry and Crystallography, Faculty of Chemistry, Institute of Chemical Sciences, Maria Curie-Skłodowska University, M. C. Skłodowskiej Sq. 2, 20-031 Lublin, Poland; liliana.mazur@mail.umcs.pl

² Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, Gdańsk University of Technology, Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, Poland

³ Department of Rare Earths, Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University in Poznań, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań, Poland; zbigniew.hnatejko@amu.edu.pl (Z.H.); przemyslaw.wozny@amu.edu.pl (P.W.)

* Correspondence: dmytro.vlasyuk@mail.umcs.pl (D.V.), renata.lyszczek@mail.umcs.pl (R.Ł.)

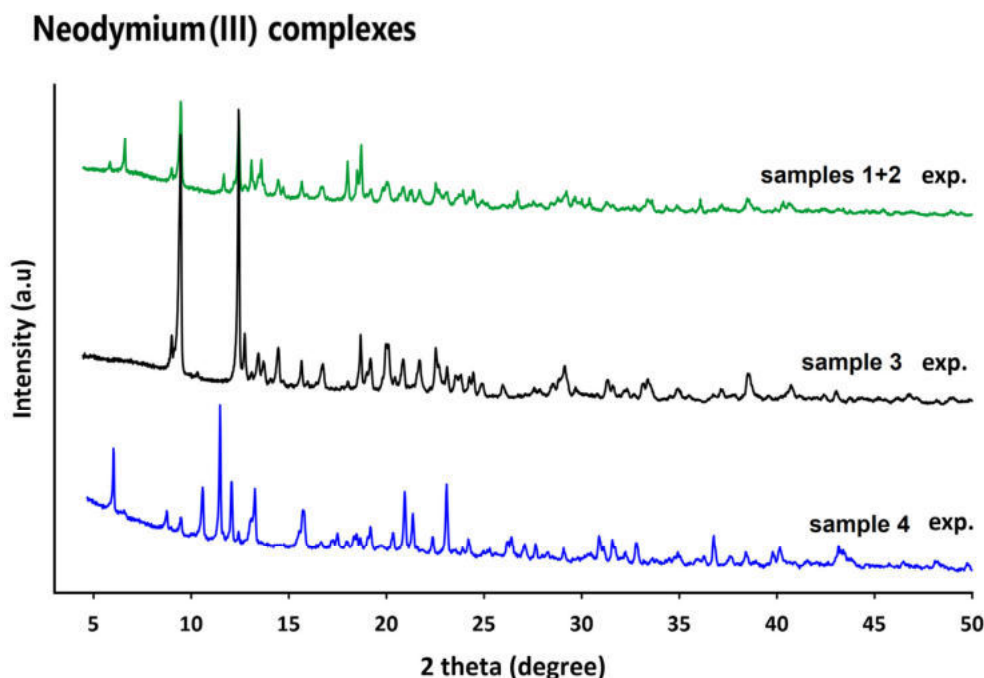


Figure S1. X-ray diffraction patterns of neodymium(III) samples obtained at different temperature (100, 120 and 150 °C).

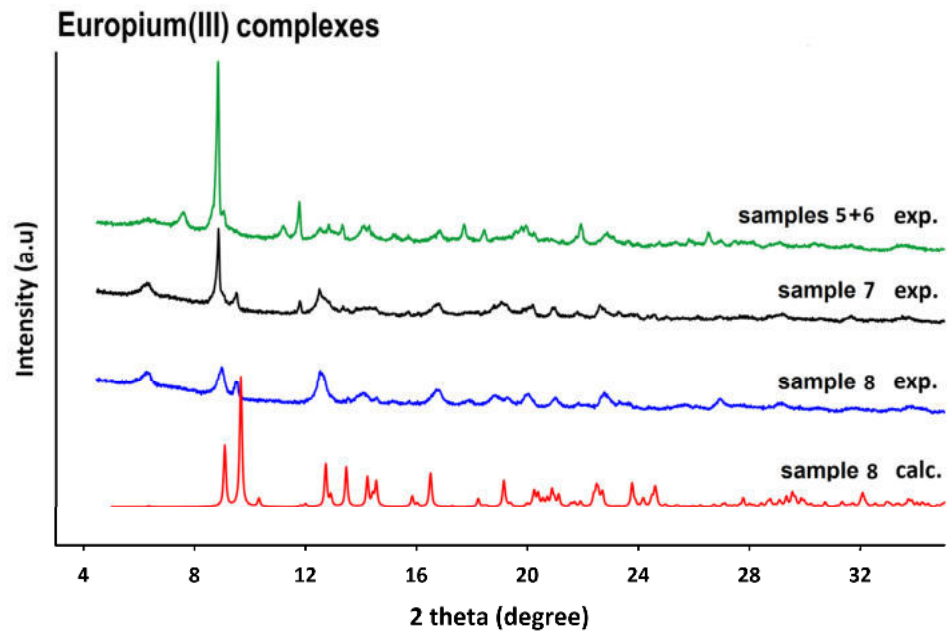


Figure S2. X-ray diffraction patterns of europium(III) samples obtained at different temperature (100, 120 and 150 °C).

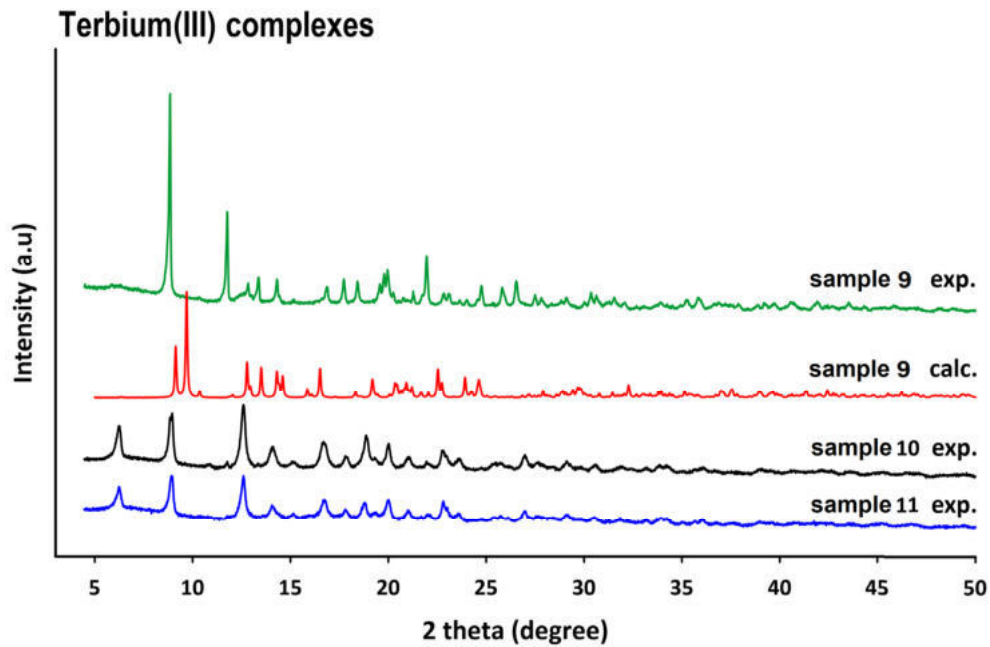


Figure S3. X-ray diffraction patterns of terbium(III) samples obtained at different temperature (100, 120 and 150 °C).

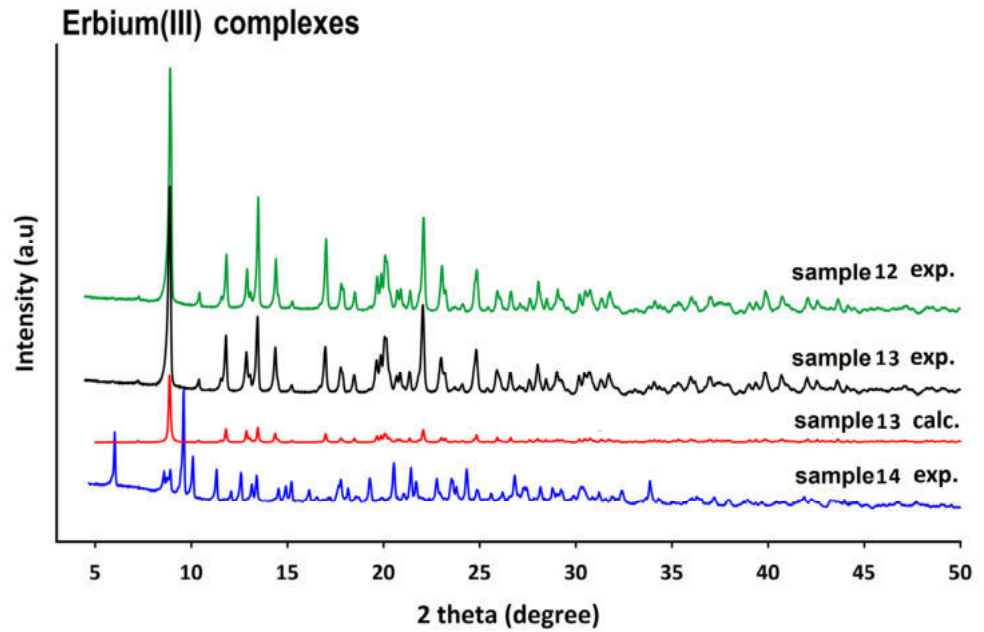


Figure S4. X-ray diffraction patterns of erbium(III) samples obtained at different temperature (100, 120 and 150 °C).

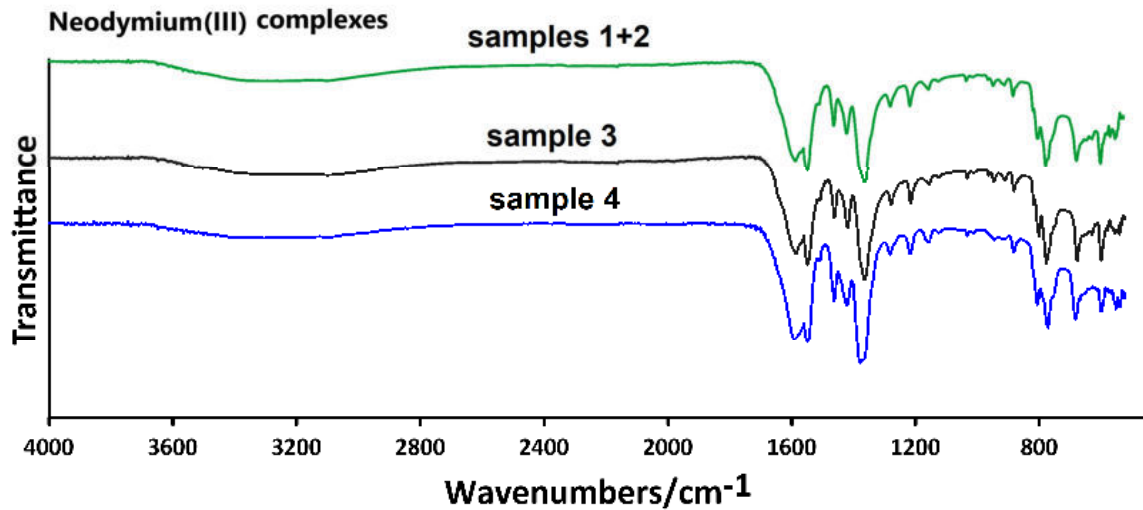


Figure S5. ATR/FTIR spectrum of neodymium(III) samples obtained at different temperature (100, 120 and 150 °C).

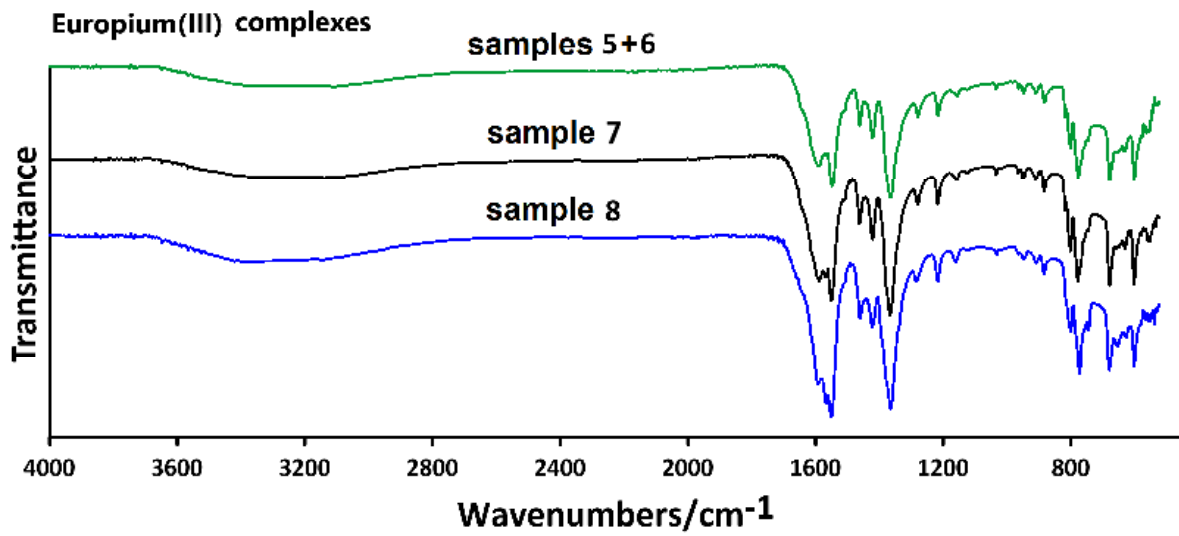


Figure S6. ATR/FTIR spectrum of europium(III) samples obtained at different temperature (100, 120 and 150 °C).

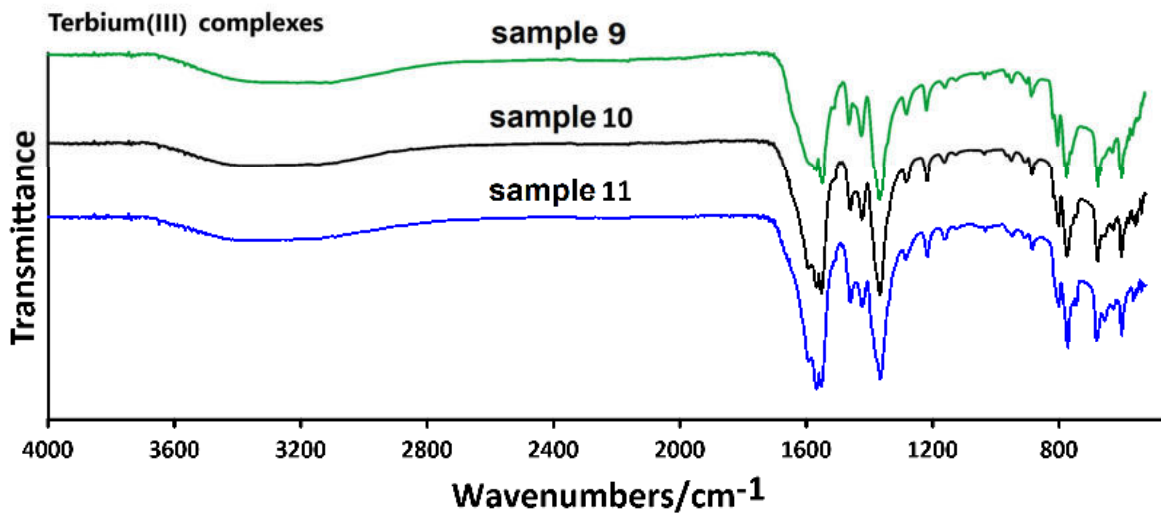


Figure S7. ATR/FTIR spectrum of terbium(III) samples obtained at different temperature (100, 120 and 150 °C).

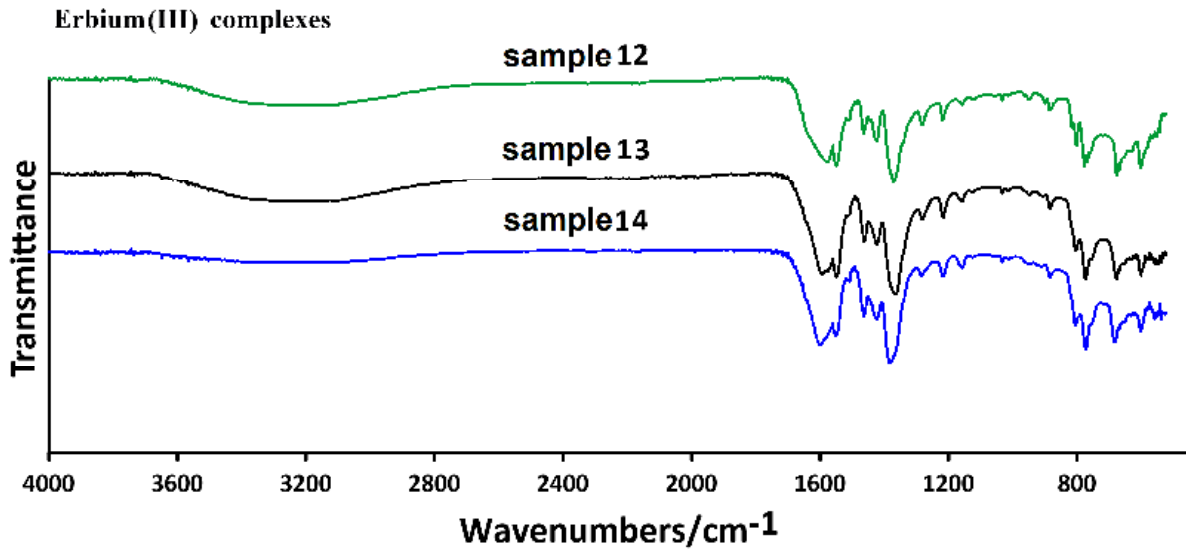


Figure S8. ATR/FTIR spectrum of erbium (III) samples obtained at different temperature (100, 120 and 150 °C).

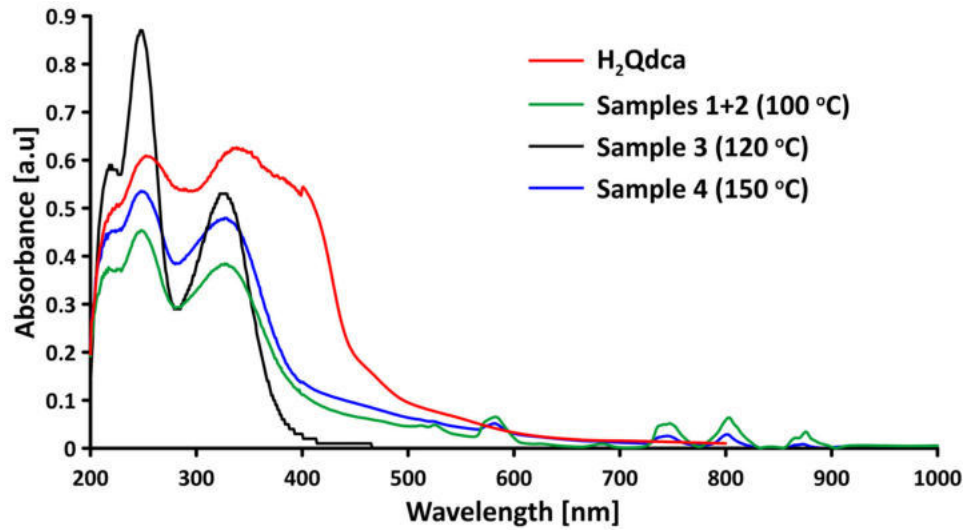


Figure S9. UV-VIS spectra of the neodymium(III) samples obtained at different temperature (100, 120 and 150 °C).

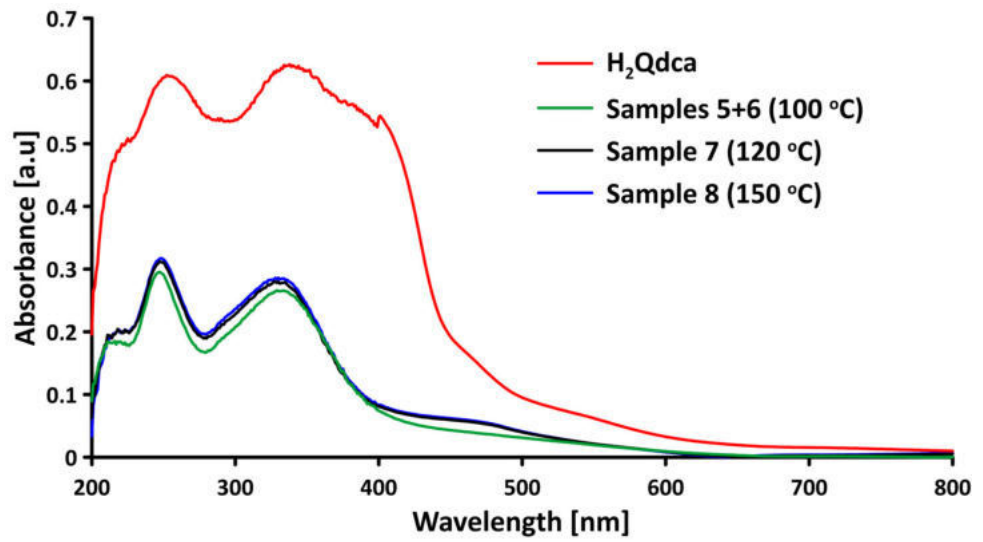


Figure S10. UV-VIS spectra of the europium(III) samples obtained at different temperature (100, 120 and 150 °C).

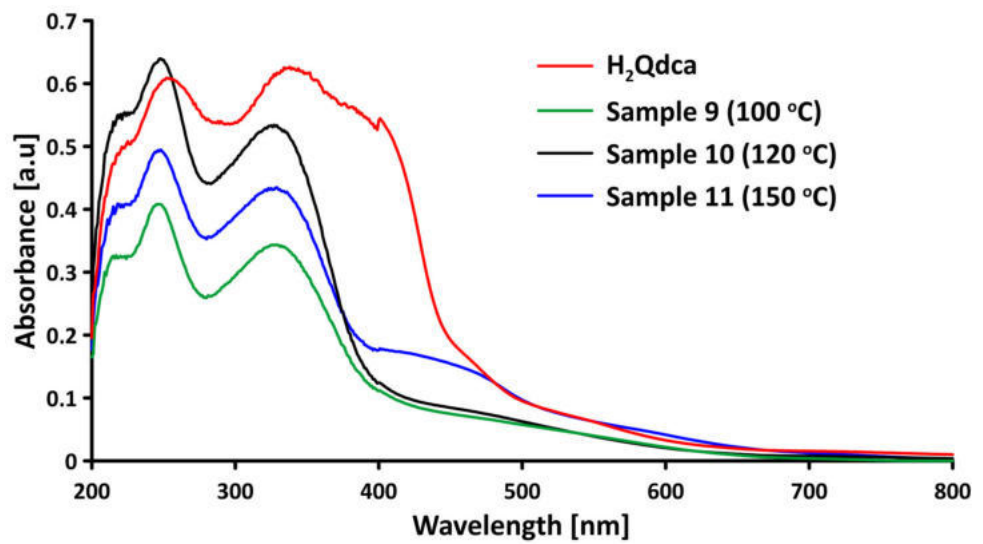


Figure S11. UV-VIS spectra of the terbium (III) samples obtained at different temperature (100, 120 and 150 °C).

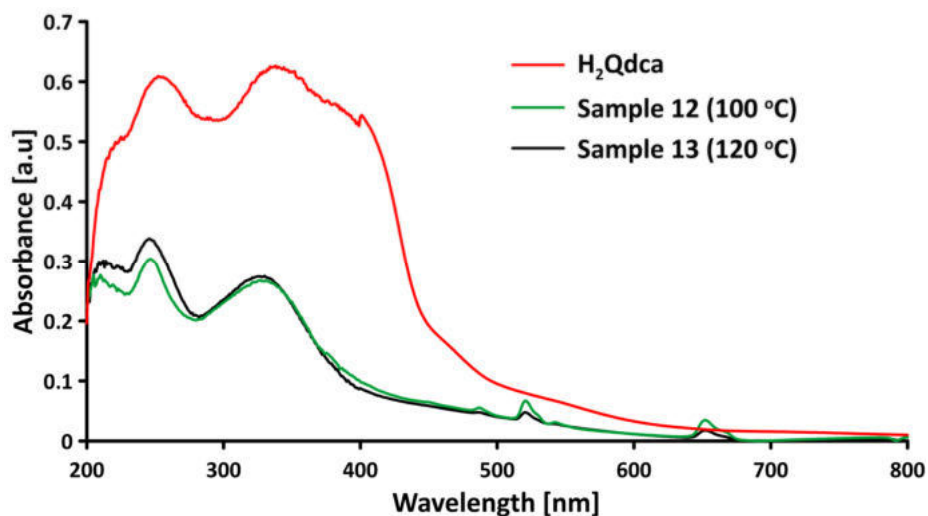


Figure S12. UV-VIS spectra of the erbium (III) samples obtained at different temperature (100 and 120 °C).

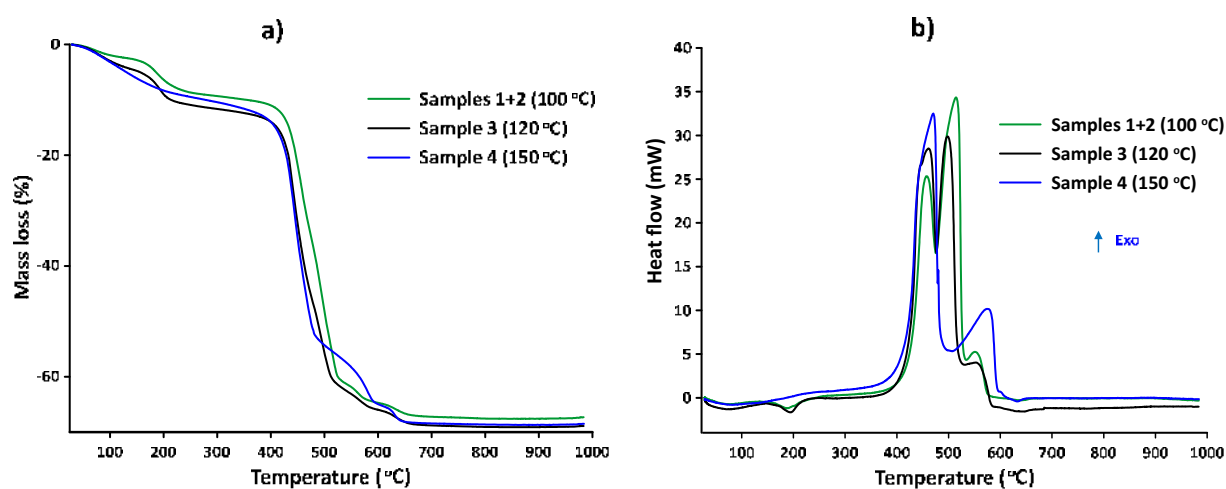


Figure S13. a) TG and b) DSC curves of neodymium (III) complexes in air atmosphere, obtained at different temperature (100, 120 and 150 °C).

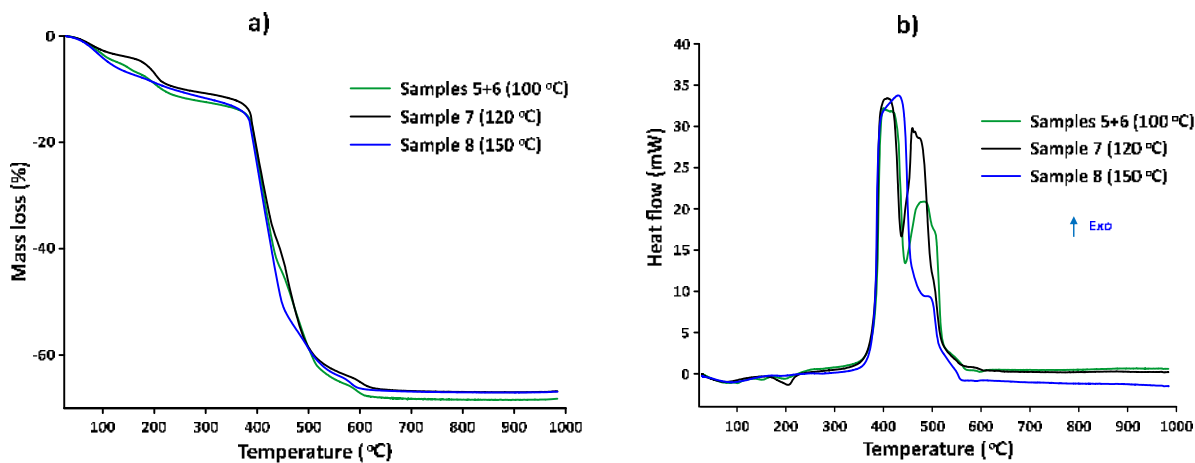


Figure S14. a) TG and b) DSC curves of europium (III) complexes in air atmosphere, obtained at different temperature (100, 120 and 150 °C).

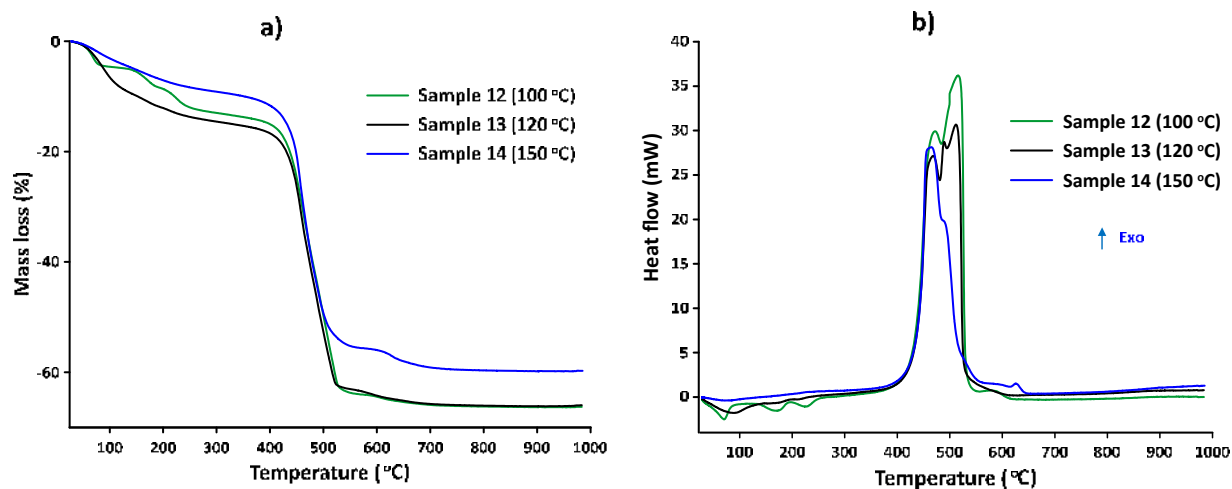


Figure S15. a) TG and b) DSC curves of erbium (III) complexes in air atmosphere, obtained at different temperature (100, 120 and 150 °C).

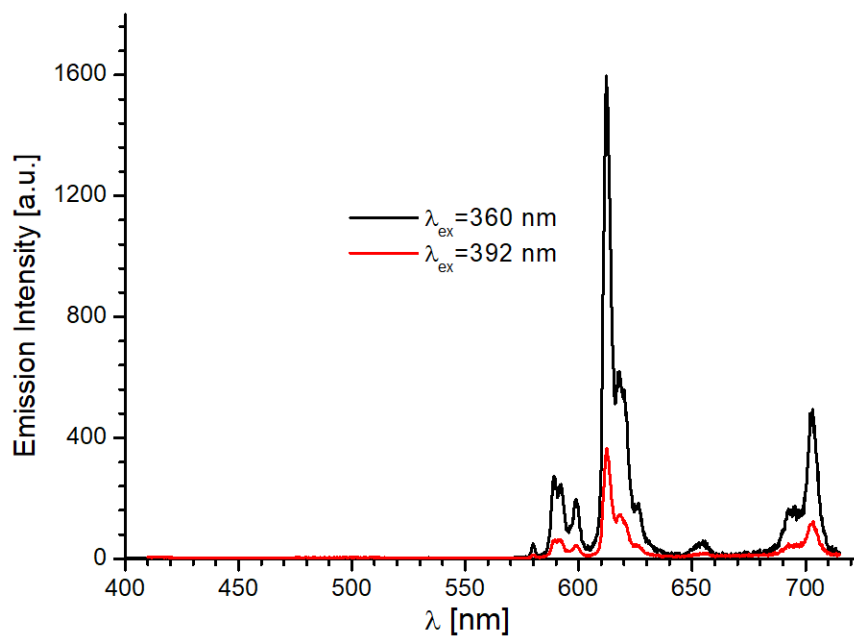


Figure S16. Room temperature emission spectra of $[\text{Eu}_2\text{Qdca}_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ in solid state ($\lambda_{\text{ex}} = 360$ and 392 nm).

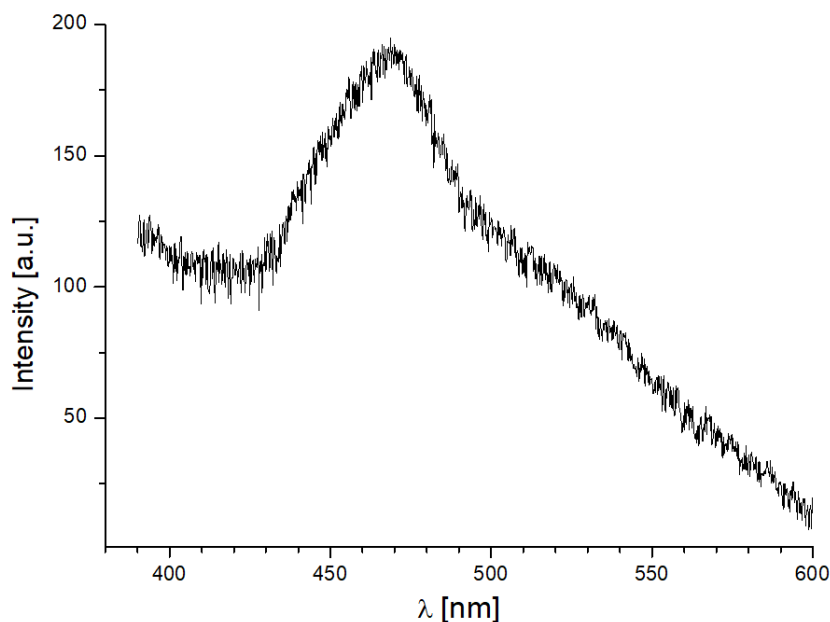


Figure S17. Low temperature phosphorescence spectrum of $[\text{Gd}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ in ethanol solution at $148\text{ }^\circ\text{C}$ ($\lambda_{\text{ex}}=360\text{ nm}$).

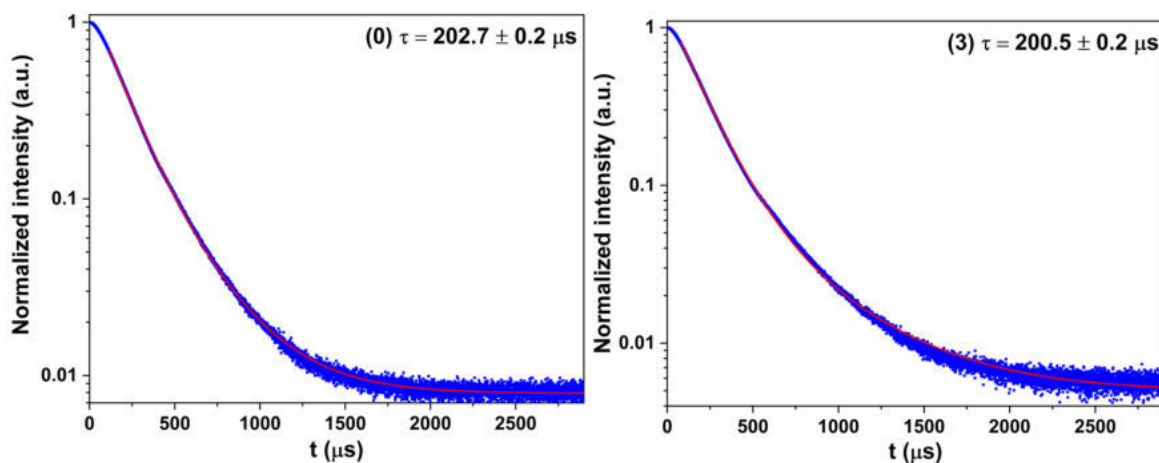


Figure S18. Typical luminescence decay profiles observed for Eu(III) complexes in the solid state at room temperature prepared in $100\text{ }^\circ\text{C}$ and $150\text{ }^\circ\text{C}$ (blue points are the raw data while the red line is a monoexponential fit).

Table S1. Results of the elemental analysis of prepared complexes.

Name of Complex	Temperature of Synthesis	Number of Compounds	C (%)		H (%)		N (%)	
			Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.
Neodymium complexes	100 °C	1+2	40.10 ⁽¹⁾	35.76	2.12 ⁽¹⁾	3.08	4.25 ⁽¹⁾	3.84
			38.69 ⁽²⁾		2.44 ⁽²⁾		4.10 ⁽²⁾	
	120 °C	3	38.69	36.84	2.44	2.42	4.10	3.85
	150 °C	4	37.37	37.22	2.74	2.40	3.96	3.87
Europium complexes	100 °C	5+6	36.83 ⁽⁵⁾	34.69	2.69 ⁽⁵⁾	2.94	3.91 ⁽⁵⁾	3.83
			38.11 ⁽⁶⁾		2.41 ⁽⁶⁾		3.91 ⁽⁶⁾	
	120 °C	7	38.11	34.11	2.41	2.92	3.91	3.93
	150 °C	8	38.11	34.55	2.41	2.67	3.91	3.88
Terbium complexes	100 °C	9	37.61	35.77	2.37	2.96	3.99	3.92
	120 °C	10	36.36	34.61	2.66	2.95	3.86	4.06

Erbium complexes	150 °C	11	36.36	34.25	2.66	2.76	3.86	4.07
	100 °C	12	35.24	33.95	2.76	2.82	3.74	3.74
	120 °C	13	35.24	33.63	2.76	2.85	3.74	3.84
	150 °C	14	32.15	28.74	3.49	2.38	3.41	3.74

Table S2. Bond Lengths for (1)[Nd₂(Qdca)₃(H₂O)₃].

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
C2A	C3A	1.417(7)	C9B	C10B	1.420(8)
C2A	C11A	1.507(8)	C9C	C10C	1.425(9)
C2A	N1A	1.320(7)	C10A	N1A	1.374(7)
C2B	C3B	1.415(8)	C10B	N1B	1.350(8)
C2B	C11B	1.530(8)	C10C	N1C	1.374(8)
C2B	N1B	1.315(8)	C11A	O1A	1.269(7)
C2C	C3C	1.398(8)	C11A	O2A	1.240(7)
C2C	C11C	1.509(8)	C11B	O1B	1.254(8)
C2C	N1C	1.331(7)	C11B	O2B	1.270(8)
C3A	C4A	1.361(8)	C11C	O1C	1.251(7)
C3B	C4B	1.365(9)	C11C	O2C	1.250(8)
C3C	C4C	1.353(9)	C12A	O3A	1.256(10)
C4A	C5A	1.412(7)	C12A	O4A	1.239(10)
C4A	C12A	1.517(7)	C12B	O3B	1.251(11)
C4B	C5B	1.422(8)	C12B	O4B	1.243(11)
C4B	C12B	1.524(8)	C12C	O3C	1.250(7)
C4C	C5C	1.421(9)	C12C	O4C	1.255(7)
C4C	C12C	1.519(7)	C12C	Nd1	2.883(5)
C5A	C6A	1.427(8)	N1A	Nd1	2.664(4)
C5A	C10A	1.412(8)	N1C	Nd2 ¹	2.888(4)
C5B	C6B	1.411(8)	O1A	Nd1	2.414(5)
C5B	C10B	1.427(8)	O1B	Nd2 ²	2.581(5)
C5C	C6C	1.432(9)	O1C	Nd2 ¹	2.358(4)
C5C	C10C	1.428(8)	O2A	Nd2 ²	2.476(4)
C6A	C7A	1.355(9)	O1W	Nd1	2.449(6)
C6B	C7B	1.378(9)	O2B	Nd1	2.409(5)
C6C	C7C	1.353(10)	O2W	Nd2	2.433(5)
C7A	C8A	1.404(9)	O3A	Nd1 ³	2.464(5)
C7B	C8B	1.414(10)	O3B	Nd2	2.355(5)
C7C	C8C	1.411(10)	O3C	Nd1	2.534(4)
C8A	C9A	1.359(8)	O3W	Nd2	2.438(5)
C8B	C9B	1.357(9)	O4A	Nd1 ⁴	2.425(6)
C8C	C9C	1.353(10)	O4B	Nd2 ⁵	2.469(5)
C9A	C10A	1.420(7)	O4C	Nd1	2.502(4)

Symmetry code: ¹1/2+x,3/2-y,+z; ²-1/2+x,3/2-y,+z; ³1-x,1-y,-1/2+z; ⁴1-x,1-y,1/2+z; ⁵+x,+y,-1+z.Table S3. Bond Lengths for (4) [Nd₂(Qdca)₃(H₂O)₄]:3H₂O.

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Nd1	O1A ¹	2.368(4)	C5B	C4B	1.415(9)
Nd1	O4A	2.360(5)	C5B	C6B	1.427(9)
Nd1	O2A ²	2.508(5)	C10B	C9B	1.432(9)
Nd1	O2B ³	2.381(4)	C4B	C3B	1.375(9)
Nd1	O4B	2.368(5)	C4B	C12B	1.504(8)
Nd1	N1A ¹	2.780(5)	C10A	C5A	1.421(9)
Nd1	O1W	2.501(6)	C10A	C9A	1.413(9)
Nd1	O4W	2.571(7)	C3B	C2B	1.411(9)
Nd2	O3B	2.354(4)	C4A	C5A	1.429(9)

Nd2	O1B ⁴	2.402(4)	C4A	C3A	1.367(9)
Nd2	O1C ⁵	2.400(5)	C4A	C12A	1.525(9)
Nd2	O4C	2.302(5)	C5A	C6A	1.414(9)
Nd2	O3W	2.484(6)	C2B	C11B	1.496(9)
Nd2	N1B ⁴	2.724(5)	C5C	C6C	1.433(10)
Nd2	N1C ⁵	2.727(5)	C5C	C10C	1.412(9)
Nd2	O2W	2.518(6)	C5C	C4C	1.409(9)
O1A	C11A	1.270(8)	C3A	C2A	1.399(9)
O3B	C12B	1.255(8)	O3C	C12C	1.212(9)
O4A	C12A	1.245(8)	C2A	C11A	1.503(9)
O2A	C11A	1.255(8)	C9B	C8B	1.359(10)
O1B	C11B	1.261(8)	C6B	C7B	1.352(10)
O2B	C11B	1.248(8)	C6C	C7C	1.342(10)
O4B	C12B	1.236(8)	C9A	C8A	1.353(11)
O1C	C11C	1.267(8)	C10C	C9C	1.407(9)
O4C	C12C	1.257(8)	C2C	C3C	1.403(9)
N1A	C10A	1.377(8)	C2C	C11C	1.505(10)
N1A	C2A	1.325(8)	C4C	C3C	1.371(10)
N1B	C10B	1.355(8)	C4C	C12C	1.524(9)
N1B	C2B	1.335(8)	C9C	C8C	1.351(11)
O3A	C12A	1.240(9)	C6A	C7A	1.372(11)
O2C	C11C	1.251(8)	C7A	C8A	1.400(11)
N1C	C10C	1.382(9)	C8B	C7B	1.390(10)
N1C	C2C	1.322(8)	C8C	C7C	1.424(10)
C5B	C10B	1.434(8)			

Symmetry code: ¹2-x,2-y,1-z; ²-1+x,+y,+z; ³1-x,2-y,1-z; ⁴1-x,1-y,1-z; ⁵-x,1-y,-z.

Table S4. Bond Lengths for (8) [Eu₂(Qdca)₃(H₂O)₄].H₂O.

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Eu1	N1A	2.830(4)	C4C	C12C	1.527(7)
Eu1	N1B ¹	2.775(4)	C5A	C6A	1.412(8)
Eu1	O1A	2.287(4)	C5A	C10A	1.420(7)
Eu1	O1B ¹	2.374(3)	C5B	C6B	1.419(8)
Eu1	O3A ²	2.367(4)	C5B	C10B	1.425(8)
Eu1	O4A ³	2.301(4)	C5C	C6C	1.417(9)
Eu1	O4B	2.296(4)	C5C	C10C	1.427(7)
Eu1	O4W	2.454(4)	C6A	C7A	1.377(9)
Eu2	C11C	3.224(5)	C6B	C7B	1.364(9)
Eu2	N1C	2.689(5)	C6C	C7C	1.338(9)
Eu2	O1C	2.280(4)	C7A	C8A	1.410(9)
Eu2	O1W	2.473(5)	C7B	C8B	1.395(9)
Eu2	O2B	2.424(4)	C7C	C8C	1.406(9)
Eu2	O2W	2.458(5)	C8A	C9A	1.357(9)
Eu2	O3C ²	2.376(4)	C8B	C9B	1.359(9)
Eu2	O3W	2.462(5)	C8C	C9C	1.355(9)
Eu2	O4C ⁴	2.319(4)	C9A	C10A	1.412(8)
C2A	C3A	1.403(7)	C9B	C10B	1.419(8)
C2A	C11A	1.496(8)	C9C	C10C	1.411(8)
C2A	N1A	1.328(7)	C10A	N1A	1.383(7)
C2B	C3B	1.410(8)	C10B	N1B	1.364(7)
C2B	C11B	1.499(8)	C10C	N1C	1.381(7)
C2B	N1B	1.330(7)	C11A	O1A	1.278(7)
C2C	C3C	1.412(7)	C11A	O2A	1.238(7)
C2C	C11C	1.492(8)	C11B	O1B	1.257(6)

C2C	N1C	1.327(7)	C11B	O2B	1.251(7)
C3A	C4A	1.362(8)	C11C	O1C	1.278(7)
C3B	C4B	1.369(8)	C11C	O2C	1.234(7)
C3C	C4C	1.354(8)	C12A	O3A	1.239(7)
C4A	C5A	1.413(8)	C12A	O4A	1.254(7)
C4A	C12A	1.533(7)	C12B	O3B	1.219(7)
C4B	C5B	1.421(7)	C12B	O4B	1.273(7)
C4B	C12B	1.510(8)	C12C	O3C	1.248(7)
C4C	C5C	1.421(8)	C12C	O4C	1.245(7)

Symmetry code: ¹2-x,1-y,1-z; ²1+x,+y,+z; ³1-x,-y,1-z; ⁴1-x,1-y,2-z.

Table S5. Bond Lengths for (9) [Tb₂(Qdca)₃(H₂O)₄].H₂O.

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
C2A	C3A	1.416(8)	C9B	C10B	1.419(8)
C2A	C11A	1.518(8)	C9C	C10C	1.403(8)
C2A	N1A	1.322(7)	C10A	N1A	1.379(7)
C2B	C3B	1.406(8)	C10B	N1B	1.386(7)
C2B	C11B	1.499(8)	C10C	N1C	1.390(7)
C2B	N1B	1.321(7)	C11A	O1A	1.262(7)
C2C	C3C	1.423(7)	C11A	O2A	1.231(7)
C2C	C11C	1.511(8)	C11B	O1B	1.257(6)
C2C	N1C	1.305(7)	C11B	O2B	1.258(7)
C3A	C4A	1.345(8)	C11C	O1C	1.281(7)
C3B	C4B	1.361(8)	C11C	O2C	1.221(7)
C3C	C4C	1.360(8)	C12A	O3A	1.241(7)
C4A	C5A	1.434(8)	C12A	O4A	1.242(7)
C4A	C12A	1.530(7)	C12B	O3B	1.225(7)
C4B	C5B	1.431(8)	C12B	O4B	1.268(7)
C4B	C12B	1.524(8)	C12C	O3C	1.241(8)
C4C	C5C	1.426(8)	C12C	O4C	1.255(7)
C4C	C12C	1.528(8)	N1A	Tb1	2.817(5)
C5A	C6A	1.408(8)	N1B	Tb1 ¹	2.751(5)
C5A	C10A	1.410(8)	N1C	Tb2	2.661(5)
C5B	C6B	1.416(8)	O1A	Tb1	2.269(4)
C5B	C10B	1.419(8)	O1B	Tb1 ¹	2.349(4)
C5C	C6C	1.416(8)	O1C	Tb2	2.263(4)
C5C	C10C	1.419(8)	O1W	Tb2	2.421(4)
C6A	C7A	1.373(9)	O2B	Tb2	2.386(4)
C6B	C7B	1.343(9)	O2W	Tb2	2.431(5)
C6C	C7C	1.347(10)	O3A	Tb1 ²	2.340(4)
C7A	C8A	1.406(9)	O3C	Tb2 ²	2.351(4)
C7B	C8B	1.388(9)	O3W	Tb2	2.443(5)
C7C	C8C	1.406(10)	O4A	Tb1 ³	2.286(4)
C8A	C9A	1.351(9)	O4B	Tb1	2.263(4)
C8B	C9B	1.354(9)	O4C	Tb2 ⁴	2.290(4)
C8C	C9C	1.353(9)	O4W	Tb1	2.444(5)
C9A	C10A	1.431(8)			

Symmetry code: ¹2-x,1-y,1-z; ²-1+x,+y,+z; ³1-x,-y,1-z; ⁴1-x,1-y,2-z.

Table S6. Bond Lengths for (13) [Er₂(Qdca)₃(H₂O)₄]₂·4H₂O.

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Er1	N1B ¹	2.715(3)	C5A	C6A	1.419(6)
Er1	O1A	2.236(3)	C5A	C10A	1.430(5)
Er1	O1B ¹	2.320(3)	C5B	C6B	1.425(6)
Er1	O1W	2.384(3)	C5B	C10B	1.422(5)
Er1	O3A ²	2.313(3)	C5C	C6C	1.416(6)
Er1	O4A ³	2.249(3)	C5C	C10C	1.413(5)
Er1	O4B	2.237(3)	C6A	C7A	1.356(7)
Er2	N1C	2.601(3)	C6B	C7B	1.350(6)
Er2	O1C	2.285(3)	C6C	C7C	1.358(7)
Er2	O2B	2.357(3)	C7A	C8A	1.412(7)
Er2	O2W	2.380(3)	C7B	C8B	1.406(6)
Er2	O3C ⁴	2.296(3)	C7C	C8C	1.417(7)
Er2	O3W	2.357(3)	C8A	C9A	1.363(7)
Er2	O4C ²	2.375(3)	C8B	C9B	1.361(6)
Er2	O4W	2.291(3)	C8C	C9C	1.360(6)
C2A	C3A	1.401(5)	C9A	C10A	1.409(6)
C2A	C11A	1.518(5)	C9B	C10B	1.417(5)
C2A	N1A	1.318(5)	C9C	C10C	1.415(6)
C2B	C3B	1.419(5)	C10A	N1A	1.374(5)
C2B	C11B	1.507(5)	C10B	N1B	1.365(5)
C2B	N1B	1.323(5)	C10C	N1C	1.375(5)
C2C	C3C	1.405(5)	C11A	O1A	1.273(5)
C2C	C11C	1.506(5)	C11A	O2A	1.226(5)
C2C	N1C	1.329(5)	C11B	O1B	1.249(4)
C3A	C4A	1.373(5)	C11B	O2B	1.262(5)
C3B	C4B	1.370(5)	C11C	O1C	1.258(5)
C3C	C4C	1.363(6)	C11C	O2C	1.238(5)
C4A	C5A	1.410(5)	C12A	O3A	1.242(5)
C4A	C12A	1.530(5)	C12A	O4A	1.237(5)
C4B	C5B	1.422(5)	C12B	O3B	1.232(5)
C4B	C12B	1.519(5)	C12B	O4B	1.247(5)
C4C	C5C	1.423(5)	C12C	O3C	1.269(5)
C4C	C12C	1.507(5)	C12C	O4C	1.232(5)

Symmetry code: ¹-x,1-y,1-z; ²-1+x,+y,+z; ³1-x,-y,1-z; ⁴1-x,1-y,2-z.**Table S7.** Bond Angles for (1) [Nd₂(Qdca)₃(H₂O)₃].

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
C3A	C2A	C11A	121.6(5)	C2C	N1C	Nd2 ¹	111.0(3)
N1A	C2A	C3A	123.0(5)	C10C	N1C	Nd2 ¹	132.0(4)
N1A	C2A	C11A	115.4(5)	C11A	O1A	Nd1	125.9(4)
C3B	C2B	C11B	121.8(5)	C11B	O1B	Nd2 ²	158.6(5)
N1B	C2B	C3B	122.3(6)	C11C	O1C	Nd2 ¹	132.2(4)
N1B	C2B	C11B	115.8(5)	C11A	O2A	Nd2 ²	116.4(3)
C3C	C2C	C11C	119.6(5)	C11B	O2B	Nd1	139.4(4)
N1C	C2C	C3C	123.7(5)	C12A	O3A	Nd1 ³	155.2(4)
N1C	C2C	C11C	116.7(5)	C12B	O3B	Nd2	154.4(5)
C4A	C3A	C2A	119.2(5)	C12C	O3C	Nd1	92.9(3)
C4B	C3B	C2B	118.9(5)	C12A	O4A	Nd1 ⁴	159.3(5)
C4C	C3C	C2C	120.8(6)	C12B	O4B	Nd2 ⁵	149.9(5)
C3A	C4A	C5A	119.2(5)	C12C	O4C	Nd1	94.3(3)
C3A	C4A	C12A	124.4(5)	N1A	Nd1	C12C	124.10(15)
C5A	C4A	C12A	116.4(4)	O1A	Nd1	C12C	170.29(19)

C3B	C4B	C5B	120.4(5)	O1A	Nd1	N1A	62.19(14)
C3B	C4B	C12B	120.5(5)	O1A	Nd1	O1W	77.1(2)
C5B	C4B	C12B	119.0(5)	O1A	Nd1	O3A ⁴	90.36(18)
C3C	C4C	C5C	118.4(5)	O1A	Nd1	O3C	157.32(16)
C3C	C4C	C12C	117.7(5)	O1A	Nd1	O4A ³	110.02(19)
C5C	C4C	C12C	123.8(5)	O1A	Nd1	O4C	148.51(14)
C4A	C5A	C6A	123.3(5)	O1W	Nd1	C12C	93.3(2)
C4A	C5A	C10A	118.5(5)	O1W	Nd1	N1A	125.1(2)
C10A	C5A	C6A	118.2(5)	O1W	Nd1	O3A ⁴	69.51(19)
C4B	C5B	C10B	116.2(5)	O1W	Nd1	O3C	108.2(2)
C6B	C5B	C4B	124.9(5)	O1W	Nd1	O4C	77.6(2)
C6B	C5B	C10B	118.9(5)	O2B	Nd1	C12C	102.61(18)
C4C	C5C	C6C	124.1(6)	O2B	Nd1	N1A	119.39(18)
C4C	C5C	C10C	117.7(6)	O2B	Nd1	O1A	78.01(16)
C10C	C5C	C6C	118.1(6)	O2B	Nd1	O1W	82.9(2)
C7A	C6A	C5A	120.8(5)	O2B	Nd1	O3A ⁴	151.86(19)
C7B	C6B	C5B	120.4(6)	O2B	Nd1	O3C	124.11(19)
C7C	C6C	C5C	120.5(6)	O2B	Nd1	O4A ³	76.9(2)
C6A	C7A	C8A	120.1(5)	O2B	Nd1	O4C	80.54(16)
C6B	C7B	C8B	120.2(6)	O3A ⁴	Nd1	C12C	84.7(2)
C6C	C7C	C8C	121.1(6)	O3A ⁴	Nd1	N1A	75.2(2)
C9A	C8A	C7A	121.7(5)	O3A ⁴	Nd1	O3C	71.9(2)
C9B	C8B	C7B	121.0(6)	O3A ⁴	Nd1	O4C	98.03(19)
C9C	C8C	C7C	120.5(6)	O3C	Nd1	C12C	25.66(15)
C8A	C9A	C10A	119.2(5)	O3C	Nd1	N1A	98.77(13)
C8B	C9B	C10B	120.2(6)	O4A ³	Nd1	C12C	79.4(2)
C8C	C9C	C10C	120.5(6)	O4A ³	Nd1	N1A	76.4(2)
C5A	C10A	C9A	120.0(5)	O4A ³	Nd1	O1W	156.3(2)
N1A	C10A	C5A	121.4(4)	O4A ³	Nd1	O3A ⁴	131.19(14)
N1A	C10A	C9A	118.6(5)	O4A ³	Nd1	O3C	74.2(2)
C9B	C10B	C5B	119.3(6)	O4A ³	Nd1	O4C	87.0(2)
N1B	C10B	C5B	122.2(5)	O4C	Nd1	C12C	25.72(16)
N1B	C10B	C9B	118.3(5)	O4C	Nd1	N1A	149.30(14)
C9C	C10C	C5C	119.2(6)	O4C	Nd1	O3C	51.37(14)
N1C	C10C	C5C	122.5(6)	O1B ¹	Nd2	N1C ²	142.66(18)
N1C	C10C	C9C	118.3(6)	O1C ²	Nd2	N1C ²	61.18(14)
O1A	C11A	C2A	115.5(5)	O1C ²	Nd2	O1B ¹	131.58(15)
O2A	C11A	C2A	121.1(5)	O1C ²	Nd2	O2A ¹	143.23(15)
O2A	C11A	O1A	123.4(5)	O1C ²	Nd2	O2W	66.01(15)
O1B	C11B	C2B	117.8(5)	O1C ²	Nd2	O3W	89.76(18)
O1B	C11B	O2B	125.2(6)	O1C ²	Nd2	O4B ⁶	71.12(16)
O2B	C11B	C2B	117.0(5)	O2A ¹	Nd2	N1C ²	85.63(13)
O1C	C11C	C2C	118.5(5)	O2A ¹	Nd2	O1B ¹	84.27(16)
O2C	C11C	C2C	117.8(5)	O2W	Nd2	N1C ²	113.31(17)
O2C	C11C	O1C	123.7(6)	O2W	Nd2	O1B ¹	65.57(16)
O3A	C12A	C4A	116.7(7)	O2W	Nd2	O2A ¹	148.86(18)
O4A	C12A	C4A	117.3(8)	O2W	Nd2	O3W	78.8(2)
O4A	C12A	O3A	126.0(5)	O2W	Nd2	O4B ⁶	126.54(19)
O3B	C12B	C4B	115.8(7)	O3B	Nd2	N1C ²	71.95(19)
O4B	C12B	C4B	120.0(7)	O3B	Nd2	O1B ¹	71.71(18)
O4B	C12B	O3B	124.2(5)	O3B	Nd2	O1C ²	96.27(17)
C4C	C12C	Nd1	177.7(5)	O3B	Nd2	O2A ¹	87.1(2)
O3C	C12C	C4C	119.9(5)	O3B	Nd2	O2W	76.6(2)
O3C	C12C	O4C	121.3(5)	O3B	Nd2	O3W	149.5(2)

O3C	C12C	Nd1	61.4(3)	O3B	Nd2	O4B ⁶	139.57(18)
O4C	C12C	C4C	118.7(5)	O3W	Nd2	N1C ²	135.36(19)
O4C	C12C	Nd1	60.0(3)	O3W	Nd2	O1B ¹	81.96(19)
C2A	N1A	C10A	118.6(4)	O3W	Nd2	O2A ¹	105.6(2)
C2A	N1A	Nd1	116.5(3)	O3W	Nd2	O4B ⁶	70.5(2)
C10A	N1A	Nd1	124.9(3)	O4B ⁶	Nd2	N1C ²	68.35(18)
C2B	N1B	C10B	119.9(5)	O4B ⁶	Nd2	O1B ¹	144.86(17)
C2C	N1C	C10C	117.0(5)	O4B ⁶	Nd2	O2A ¹	82.7(2)

Symmetry codes: ¹1/2+x,3/2-y,+z; ²-1/2+x,3/2-y,+z; ³1-x,1-y,-1/2+z; ⁴1-x,1-y,1/2+z; ⁵+x,+y,-1+z; ⁶+x,+y,1+z.

Table S8. Bond Angles for (4) [Nd₂(Qdca)₃(H₂O)₄]₃·3H₂O.

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
O1A ¹	Nd1	O2A ²	73.53(16)	C2C	N1C	Nd2 ⁵	111.9(4)
O1A ¹	Nd1	O2B ³	79.32(16)	C2C	N1C	C10C	117.9(5)
O1A ¹	Nd1	N1A ¹	61.64(16)	C4B	C5B	C10B	117.9(6)
O1A ¹	Nd1	O1W	140.7(2)	C4B	C5B	C6B	123.5(6)
O1A ¹	Nd1	O4W	156.3(2)	C6B	C5B	C10B	118.6(6)
O4A	Nd1	O1A ¹	91.86(17)	N1B	C10B	C5B	122.7(6)
O4A	Nd1	O2A ²	149.90(18)	N1B	C10B	C9B	118.8(6)
O4A	Nd1	O2B ³	76.04(17)	C9B	C10B	C5B	118.5(6)
O4A	Nd1	O4B	130.47(18)	C5B	C4B	C12B	122.7(6)
O4A	Nd1	N1A ¹	71.75(16)	C3B	C4B	C5B	118.4(6)
O4A	Nd1	O1W	107.2(2)	C3B	C4B	C12B	118.9(6)
O4A	Nd1	O4W	73.4(2)	N1A	C10A	C5A	122.3(6)
O2A ²	Nd1	N1A ¹	119.94(16)	N1A	C10A	C9A	118.1(6)
O2A ²	Nd1	O4W	127.8(2)	C9A	C10A	C5A	119.5(6)
O2B ³	Nd1	O2A ²	75.46(17)	C4B	C3B	C2B	120.0(6)
O2B ³	Nd1	N1A ¹	127.37(16)	C5A	C4A	C12A	123.7(6)
O2B ³	Nd1	O1W	72.8(2)	C3A	C4A	C5A	118.5(6)
O2B ³	Nd1	O4W	113.7(2)	C3A	C4A	C12A	117.6(6)
O4B	Nd1	O1A ¹	100.93(17)	C10A	C5A	C4A	117.4(6)
O4B	Nd1	O2A ²	78.92(18)	C6A	C5A	C10A	118.1(6)
O4B	Nd1	O2B ³	153.19(18)	C6A	C5A	C4A	124.5(6)
O4B	Nd1	N1A ¹	73.07(16)	N1B	C2B	C3B	123.2(6)
O4B	Nd1	O1W	92.3(2)	N1B	C2B	C11B	116.6(5)
O4B	Nd1	O4W	76.6(2)	C3B	C2B	C11B	120.2(6)
O1W	Nd1	O2A ²	73.1(2)	C10C	C5C	C6C	117.9(6)
O1W	Nd1	N1A ¹	156.7(2)	C4C	C5C	C6C	123.4(6)
O1W	Nd1	O4W	62.8(3)	C4C	C5C	C10C	118.7(6)
O4W	Nd1	N1A ¹	95.6(2)	C4A	C3A	C2A	120.3(6)
O3B	Nd2	O1B ⁴	105.81(17)	O3B	C12B	C4B	116.7(6)
O3B	Nd2	O1C ⁵	138.61(17)	O4B	C12B	O3B	125.5(6)
O3B	Nd2	O3W	146.89(19)	O4B	C12B	C4B	117.8(6)
O3B	Nd2	N1B ⁴	73.48(16)	N1A	C2A	C3A	123.2(6)
O3B	Nd2	N1C ⁵	87.50(16)	N1A	C2A	C11A	115.6(5)
O3B	Nd2	O2W	73.4(2)	C3A	C2A	C11A	121.1(6)
O1B ⁴	Nd2	O3W	72.4(2)	C8B	C9B	C10B	119.6(6)
O1B ⁴	Nd2	N1B ⁴	62.48(16)	C7B	C6B	C5B	120.4(6)
O1B ⁴	Nd2	N1C ⁵	140.09(17)	C7C	C6C	C5C	121.3(7)
O1B ⁴	Nd2	O2W	69.72(19)	O4A	C12A	C4A	118.0(6)
O1C ⁵	Nd2	O1B ⁴	82.60(16)	O3A	C12A	O4A	124.8(6)
O1C ⁵	Nd2	O3W	74.50(19)	O3A	C12A	C4A	117.1(6)
O1C ⁵	Nd2	N1B ⁴	140.17(15)	O1A	C11A	C2A	115.4(6)

O1C ⁵	Nd2	N1C ⁵	64.23(16)	O2A	C11A	O1A	125.7(6)
O1C ⁵	Nd2	O2W	72.0(2)	O2A	C11A	C2A	118.9(6)
O4C	Nd2	O3B	92.59(19)	O1B	C11B	C2B	117.0(6)
O4C	Nd2	O1B ⁴	142.29(18)	O2B	C11B	O1B	124.3(6)
O4C	Nd2	O1C ⁵	105.10(18)	O2B	C11B	C2B	118.6(6)
O4C	Nd2	O3W	74.3(2)	C8A	C9A	C10A	120.8(7)
O4C	Nd2	N1B ⁴	93.12(16)	N1C	C10C	C5C	121.7(6)
O4C	Nd2	N1C ⁵	71.68(17)	N1C	C10C	C9C	118.9(6)
O4C	Nd2	O2W	148.0(2)	C9C	C10C	C5C	119.4(6)
O3W	Nd2	N1B ⁴	76.97(18)	N1C	C2C	C3C	123.0(6)
O3W	Nd2	N1C ⁵	115.53(19)	N1C	C2C	C11C	117.0(6)
O3W	Nd2	O2W	131.8(2)	C3C	C2C	C11C	120.0(6)
N1B ⁴	Nd2	N1C ⁵	155.28(16)	C5C	C4C	C12C	123.5(6)
O2W	Nd2	N1B ⁴	109.45(18)	C3C	C4C	C5C	118.2(6)
O2W	Nd2	N1C ⁵	78.92(18)	C3C	C4C	C12C	118.3(6)
C11A	O1A	Nd1 ¹	126.9(4)	C8C	C9C	C10C	121.2(7)
C12B	O3B	Nd2	173.7(4)	C4C	C3C	C2C	120.3(6)
C12A	O4A	Nd1	159.6(5)	C7A	C6A	C5A	120.6(7)
C11A	O2A	Nd1 ⁶	128.9(4)	C6A	C7A	C8A	120.7(7)
C11B	O1B	Nd2 ⁴	128.9(4)	O1C	C11C	C2C	117.3(6)
C11B	O2B	Nd1 ³	146.4(5)	O2C	C11C	O1C	124.7(7)
C12B	O4B	Nd1	161.6(4)	O2C	C11C	C2C	118.0(6)
C11C	O1C	Nd2 ⁵	124.4(4)	C9B	C8B	C7B	121.8(6)
C12C	O4C	Nd2	171.2(5)	C6B	C7B	C8B	121.0(7)
C10A	N1A	Nd1 ¹	128.8(4)	O4C	C12C	C4C	117.3(6)
C2A	N1A	Nd1 ¹	113.0(4)	O3C	C12C	O4C	125.5(7)
C2A	N1A	C10A	117.9(5)	O3C	C12C	C4C	117.2(6)
C10B	N1B	Nd2 ⁴	127.1(4)	C9A	C8A	C7A	120.3(7)
C2B	N1B	Nd2 ⁴	114.3(4)	C9C	C8C	C7C	120.1(7)
C2B	N1B	C10B	117.8(5)	C6C	C7C	C8C	120.0(7)
C10C	N1C	Nd2 ⁵	127.8(4)				

Symmetry codes: ¹2-x,2-y,1-z; ²-1+x,+y,+z; ³1-x,2-y,1-z; ⁴1-x,1-y,1-z; ⁵-x,1-y,-z; ⁶1+x,+y,+z.

Table S9. Bond Angles for (8) [Eu₂(Qdca)₃(H₂O)₄].H₂O.

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
N1B ¹	Eu1	N1A	86.89(12)	C3A	C4A	C12A	116.1(5)
O1A	Eu1	N1A	62.30(13)	C5A	C4A	C12A	125.4(5)
O1A	Eu1	N1B ¹	76.98(15)	C3B	C4B	C5B	117.9(5)
O1A	Eu1	O1B ¹	83.12(14)	C3B	C4B	C12B	120.4(5)
O1A	Eu1	O3A ²	146.39(14)	C5B	C4B	C12B	121.7(5)
O1A	Eu1	O4A ³	99.33(15)	C3C	C4C	C5C	119.4(5)
O1A	Eu1	O4B	136.45(15)	C3C	C4C	C12C	117.7(5)
O1A	Eu1	O4W	77.08(16)	C5C	C4C	C12C	122.9(5)
O1B ¹	Eu1	N1A	138.37(13)	C4A	C5A	C10A	117.5(5)
O1B ¹	Eu1	N1B ¹	61.91(13)	C6A	C5A	C4A	124.2(5)
O1B ¹	Eu1	O4W	75.37(15)	C6A	C5A	C10A	118.2(5)
O3A ²	Eu1	N1A	147.69(13)	C4B	C5B	C10B	118.2(5)
O3A ²	Eu1	N1B ¹	110.47(14)	C6B	C5B	C4B	123.1(5)
O3A ²	Eu1	O1B ¹	73.14(13)	C6B	C5B	C10B	118.8(5)
O3A ²	Eu1	O4W	74.17(15)	C4C	C5C	C10C	117.3(5)
O4A ³	Eu1	N1A	67.31(13)	C6C	C5C	C4C	124.6(5)
O4A ³	Eu1	N1B ¹	151.81(13)	C6C	C5C	C10C	118.1(5)
O4A ³	Eu1	O1B ¹	146.08(14)	C7A	C6A	C5A	121.2(5)
O4A ³	Eu1	O3A ²	88.24(14)	C7B	C6B	C5B	121.0(6)

O4A ³	Eu1	O4W	72.32(15)	C7C	C6C	C5C	120.5(6)
O4B	Eu1	N1A	83.92(14)	C6A	C7A	C8A	119.6(6)
O4B	Eu1	N1B ¹	74.39(14)	C6B	C7B	C8B	119.8(6)
O4B	Eu1	O1B ¹	110.46(14)	C6C	C7C	C8C	121.8(6)
O4B	Eu1	O3A ²	75.43(15)	C9A	C8A	C7A	120.7(6)
O4B	Eu1	O4A ³	91.10(15)	C9B	C8B	C7B	121.5(6)
O4B	Eu1	O4W	145.60(15)	C9C	C8C	C7C	119.8(6)
O4W	Eu1	N1A	114.89(14)	C8A	C9A	C10A	120.7(5)
O4W	Eu1	N1B ¹	131.95(14)	C8B	C9B	C10B	120.6(6)
N1C	Eu2	C11C	47.03(14)	C8C	C9C	C10C	120.6(5)
O1C	Eu2	C11C	18.28(15)	C9A	C10A	C5A	119.5(5)
O1C	Eu2	N1C	65.08(15)	N1A	C10A	C5A	123.0(5)
O1C	Eu2	O1W	78.69(18)	N1A	C10A	C9A	117.5(5)
O1C	Eu2	O2B	146.63(16)	C9B	C10B	C5B	118.4(5)
O1C	Eu2	O2W	75.81(16)	N1B	C10B	C5B	122.8(5)
O1C	Eu2	O3C ²	137.11(16)	N1B	C10B	C9B	118.8(5)
O1C	Eu2	O3W	73.15(17)	C9C	C10C	C5C	119.2(5)
O1C	Eu2	O4C ⁴	103.43(16)	N1C	C10C	C5C	122.0(5)
O1W	Eu2	C11C	92.85(17)	N1C	C10C	C9C	118.8(5)
O1W	Eu2	N1C	132.38(16)	O1A	C11A	C2A	116.8(5)
O2B	Eu2	C11C	131.60(15)	O2A	C11A	C2A	119.8(5)
O2B	Eu2	N1C	91.68(14)	O2A	C11A	O1A	123.4(5)
O2B	Eu2	O1W	104.15(19)	O1B	C11B	C2B	117.6(5)
O2B	Eu2	O2W	74.45(15)	O2B	C11B	C2B	117.6(5)
O2B	Eu2	O3W	140.10(16)	O2B	C11B	O1B	124.8(5)
O2W	Eu2	C11C	70.05(15)	C2C	C11C	Eu2	83.7(3)
O2W	Eu2	N1C	72.71(15)	O1C	C11C	Eu2	34.0(3)
O2W	Eu2	O1W	69.10(19)	O1C	C11C	C2C	116.5(5)
O2W	Eu2	O3W	136.04(19)	O2C	C11C	Eu2	156.4(4)
O3C ²	Eu2	C11C	155.10(17)	O2C	C11C	C2C	118.5(5)
O3C ²	Eu2	N1C	154.36(15)	O2C	C11C	O1C	125.0(6)
O3C ²	Eu2	O1W	72.30(17)	O3A	C12A	C4A	115.5(5)
O3C ²	Eu2	O2B	72.56(16)	O3A	C12A	O4A	126.8(5)
O3C ²	Eu2	O2W	119.91(16)	O4A	C12A	C4A	117.7(5)
O3C ²	Eu2	O3W	69.25(18)	O3B	C12B	C4B	120.2(5)
O3W	Eu2	C11C	87.86(17)	O3B	C12B	O4B	125.1(5)
O3W	Eu2	N1C	118.93(17)	O4B	C12B	C4B	114.8(5)
O3W	Eu2	O1W	74.8(2)	O3C	C12C	C4C	115.8(5)
O4C ⁴	Eu2	C11C	96.73(15)	O4C	C12C	C4C	118.7(5)
O4C ⁴	Eu2	N1C	71.60(14)	O4C	C12C	O3C	125.4(5)
O4C ⁴	Eu2	O1W	150.29(19)	C2A	N1A	Eu1	110.0(3)
O4C ⁴	Eu2	O2B	90.25(16)	C2A	N1A	C10A	117.0(4)
O4C ⁴	Eu2	O2W	140.53(17)	C10A	N1A	Eu1	132.0(3)
O4C ⁴	Eu2	O3C ²	87.99(15)	C2B	N1B	Eu1 ¹	113.4(3)
O4C ⁴	Eu2	O3W	77.5(2)	C2B	N1B	C10B	117.1(5)
C3A	C2A	C11A	119.5(5)	C10B	N1B	Eu1 ¹	129.0(3)
N1A	C2A	C3A	122.9(5)	C2C	N1C	Eu2	111.1(4)
N1A	C2A	C11A	117.5(5)	C2C	N1C	C10C	118.1(5)
C3B	C2B	C11B	120.3(5)	C10C	N1C	Eu2	130.1(3)
N1B	C2B	C3B	123.7(5)	C11A	O1A	Eu1	132.4(4)
N1B	C2B	C11B	116.0(5)	C11B	O1B	Eu1 ¹	130.3(3)
C3C	C2C	C11C	119.9(5)	C11C	O1C	Eu2	127.7(4)
N1C	C2C	C3C	122.7(5)	C11B	O2B	Eu2	128.0(4)
N1C	C2C	C11C	117.4(5)	C12A	O3A	Eu1 ⁵	138.8(4)

C4A	C3A	C2A	121.1(5)	C12C	O3C	Eu2 ⁵	138.7(4)
C4B	C3B	C2B	120.1(5)	C12A	O4A	Eu1 ³	157.1(4)
C4C	C3C	C2C	120.2(5)	C12B	O4B	Eu1	174.7(4)
C3A	C4A	C5A	118.4(5)	C12C	O4C	Eu2 ⁴	166.7(5)

Symmetry codes:¹2-x,1-y,1-z; ²1+x,+y,+z; ³1-x,-y,1-z; ⁴1-x,1-y,2-z; ⁵-1+x,+y,+z.

Table S10. Bond Angles for (9) [Tb₂(Qdca)₃(H₂O)₄].H₂O.

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
C3A	C2A	C11A	119.5(5)	C2B	N1B	C10B	116.1(5)
N1A	C2A	C3A	122.7(5)	C2B	N1B	Tb1 ¹	114.0(4)
N1A	C2A	C11A	117.8(5)	C10B	N1B	Tb1 ¹	129.4(3)
C3B	C2B	C11B	120.0(5)	C2C	N1C	C10C	117.9(5)
N1B	C2B	C3B	124.7(6)	C2C	N1C	Tb2	111.2(4)
N1B	C2B	C11B	115.3(5)	C10C	N1C	Tb2	130.1(4)
C3C	C2C	C11C	118.4(5)	C11A	O1A	Tb1	132.7(4)
N1C	C2C	C3C	123.7(5)	C11B	O1B	Tb1 ¹	130.6(4)
N1C	C2C	C11C	117.9(5)	C11C	O1C	Tb2	127.4(4)
C4A	C3A	C2A	121.1(5)	C11B	O2B	Tb2	129.2(4)
C4B	C3B	C2B	120.0(5)	C12A	O3A	Tb1 ²	139.3(4)
C4C	C3C	C2C	119.3(6)	C12C	O3C	Tb2 ²	139.1(4)
C3A	C4A	C5A	118.8(5)	C12A	O4A	Tb1 ³	157.4(4)
C3A	C4A	C12A	115.9(5)	C12B	O4B	Tb1	173.7(4)
C5A	C4A	C12A	125.1(5)	C12C	O4C	Tb2 ⁴	168.1(5)
C3B	C4B	C5B	118.4(5)	N1B ¹	Tb1	N1A	86.80(13)
C3B	C4B	C12B	121.1(5)	O1A	Tb1	N1A	62.96(14)
C5B	C4B	C12B	120.5(5)	O1A	Tb1	N1B ¹	76.83(15)
C3C	C4C	C5C	119.4(5)	O1A	Tb1	O1B ¹	82.97(14)
C3C	C4C	C12C	116.8(5)	O1A	Tb1	O3A ⁵	146.44(15)
C5C	C4C	C12C	123.7(5)	O1A	Tb1	O4A ³	99.13(15)
C6A	C5A	C4A	123.8(5)	O1A	Tb1	O4W	76.85(16)
C6A	C5A	C10A	119.8(5)	O1B ¹	Tb1	N1A	138.74(13)
C10A	C5A	C4A	116.4(5)	O1B ¹	Tb1	N1B ¹	62.00(14)
C6B	C5B	C4B	123.7(5)	O1B ¹	Tb1	O4W	74.84(15)
C6B	C5B	C10B	118.8(5)	O3A ⁵	Tb1	N1A	146.96(14)
C10B	C5B	C4B	117.5(5)	O3A ⁵	Tb1	N1B ¹	110.83(14)
C6C	C5C	C4C	124.0(5)	O3A ⁵	Tb1	O1B ¹	73.43(14)
C6C	C5C	C10C	118.7(6)	O3A ⁵	Tb1	O4W	74.19(16)
C10C	C5C	C4C	117.2(5)	O4A ³	Tb1	N1A	67.29(14)
C7A	C6A	C5A	119.9(6)	O4A ³	Tb1	N1B ¹	152.00(15)
C7B	C6B	C5B	120.9(6)	O4A ³	Tb1	O1B ¹	145.74(15)
C7C	C6C	C5C	120.6(6)	O4A ³	Tb1	O3A ⁵	88.03(15)
C6A	C7A	C8A	120.6(6)	O4A ³	Tb1	O4W	72.45(16)
C6B	C7B	C8B	120.7(6)	O4B	Tb1	N1A	83.02(14)
C6C	C7C	C8C	120.3(6)	O4B	Tb1	N1B ¹	74.23(14)
C9A	C8A	C7A	120.6(6)	O4B	Tb1	O1A	136.09(16)
C9B	C8B	C7B	120.8(6)	O4B	Tb1	O1B ¹	110.65(14)
C9C	C8C	C7C	120.8(6)	O4B	Tb1	O3A ⁵	75.79(16)
C8A	C9A	C10A	120.6(5)	O4B	Tb1	O4A ³	91.57(15)
C8B	C9B	C10B	120.7(6)	O4B	Tb1	O4W	146.27(16)
C8C	C9C	C10C	120.5(6)	O4W	Tb1	N1A	115.53(15)
C5A	C10A	C9A	118.4(5)	O4W	Tb1	N1B ¹	131.43(15)
N1A	C10A	C5A	124.1(5)	O1C	Tb2	N1C	65.67(15)
N1A	C10A	C9A	117.5(5)	O1C	Tb2	O1W	75.39(17)
C9B	C10B	C5B	118.0(5)	O1C	Tb2	O2B	146.69(17)

N1B	C10B	C5B	123.2(5)	O1C	Tb2	O2W	72.69(18)
N1B	C10B	C9B	118.8(5)	O1C	Tb2	O3C ⁵	136.52(16)
C9C	C10C	C5C	119.0(5)	O1C	Tb2	O3W	77.79(18)
N1C	C10C	C5C	122.2(5)	O1C	Tb2	O4C ⁴	104.26(17)
N1C	C10C	C9C	118.8(5)	O1W	Tb2	N1C	72.74(15)
O1A	C11A	C2A	116.3(5)	O1W	Tb2	O2W	136.1(2)
O2A	C11A	C2A	119.3(5)	O1W	Tb2	O3W	69.73(19)
O2A	C11A	O1A	124.4(6)	O2B	Tb2	N1C	91.71(15)
O1B	C11B	C2B	117.3(5)	O2B	Tb2	O1W	74.59(16)
O1B	C11B	O2B	124.3(5)	O2B	Tb2	O2W	140.49(18)
O2B	C11B	C2B	118.4(5)	O2B	Tb2	O3W	104.70(19)
O1C	C11C	C2C	115.2(5)	O2W	Tb2	N1C	118.24(18)
O2C	C11C	C2C	119.3(5)	O2W	Tb2	O3W	74.6(2)
O2C	C11C	O1C	125.5(6)	O3C ⁵	Tb2	N1C	154.18(15)
O3A	C12A	C4A	115.2(5)	O3C ⁵	Tb2	O1W	120.46(16)
O3A	C12A	O4A	126.8(5)	O3C ⁵	Tb2	O2B	72.83(17)
O4A	C12A	C4A	118.0(5)	O3C ⁵	Tb2	O2W	69.43(18)
O3B	C12B	C4B	118.9(5)	O3C ⁵	Tb2	O3W	72.31(17)
O3B	C12B	O4B	126.5(5)	O3W	Tb2	N1C	132.75(16)
O4B	C12B	C4B	114.6(5)	O4C ⁴	Tb2	N1C	71.66(15)
O3C	C12C	C4C	116.5(5)	O4C ⁴	Tb2	O1W	140.60(17)
O3C	C12C	O4C	125.3(6)	O4C ⁴	Tb2	O2B	90.10(16)
O4C	C12C	C4C	118.1(6)	O4C ⁴	Tb2	O2W	77.1(2)
C2A	N1A	C10A	116.9(5)	O4C ⁴	Tb2	O3C ⁵	87.46(15)
C2A	N1A	Tb1	109.4(4)	O4C ⁴	Tb2	O3W	149.57(19)
C10A	N1A	Tb1	132.7(4)				

Symmetry codes: ¹2-x,1-y,1-z; ²-1+x,+y,+z; ³1-x,-y,1-z; ⁴1-x,1-y,2-z; ⁵1+x,+y,+z.

Table S11. Bond Angles for (13) [Er₂(Qdca)₃(H₂O)₄]·4H₂O.

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
O1A	Er1	N1B ¹	79.49(10)	C3C	C4C	C5C	118.7(3)
O1A	Er1	O1B ¹	84.74(10)	C3C	C4C	C12C	119.4(3)
O1A	Er1	O1W	78.90(11)	C5C	C4C	C12C	121.9(3)
O1A	Er1	O3A ²	149.85(11)	C4A	C5A	C6A	124.3(4)
O1A	Er1	O4A ³	97.06(10)	C4A	C5A	C10A	117.4(3)
O1A	Er1	O4B	132.48(11)	C6A	C5A	C10A	118.3(4)
O1B ¹	Er1	N1B ¹	62.89(9)	C4B	C5B	C6B	123.8(4)
O1B ¹	Er1	O1W	75.20(10)	C10B	C5B	C4B	118.0(3)
O1W	Er1	N1B ¹	134.12(10)	C10B	C5B	C6B	118.2(3)
O3A ²	Er1	N1B ¹	110.04(10)	C6C	C5C	C4C	122.4(3)
O3A ²	Er1	O1B ¹	75.45(10)	C10C	C5C	C4C	118.2(3)
O3A ²	Er1	O1W	74.24(11)	C10C	C5C	C6C	119.4(4)
O4A ³	Er1	N1B ¹	149.43(10)	C7A	C6A	C5A	120.7(4)
O4A ³	Er1	O1B ¹	147.54(10)	C7B	C6B	C5B	121.0(4)
O4A ³	Er1	O1W	73.39(11)	C7C	C6C	C5C	120.8(4)
O4A ³	Er1	O3A ²	88.26(10)	C6A	C7A	C8A	120.8(4)
O4B	Er1	N1B ¹	71.41(10)	C6B	C7B	C8B	120.9(4)
O4B	Er1	O1B ¹	112.43(10)	C6C	C7C	C8C	119.7(4)
O4B	Er1	O1W	146.99(11)	C9A	C8A	C7A	120.3(4)
O4B	Er1	O3A ²	76.87(11)	C9B	C8B	C7B	120.0(4)
O4B	Er1	O4A ³	90.21(10)	C9C	C8C	C7C	120.7(4)
O1C	Er2	N1C	65.66(10)	C8A	C9A	C10A	120.5(4)
O1C	Er2	O2B	153.87(11)	C8B	C9B	C10B	121.1(4)
O1C	Er2	O2W	70.43(11)	C8C	C9C	C10C	120.7(4)

O1C	Er2	O3C ⁴	110.82(11)	C9A	C10A	C5A	119.4(4)
O1C	Er2	O3W	79.41(13)	N1A	C10A	C5A	122.7(3)
O1C	Er2	O4C ²	133.94(10)	N1A	C10A	C9A	117.9(4)
O1C	Er2	O4W	75.63(11)	C9B	C10B	C5B	118.8(3)
O2B	Er2	N1C	95.63(10)	N1B	C10B	C5B	122.6(3)
O2B	Er2	O2W	135.14(10)	N1B	C10B	C9B	118.6(3)
O2B	Er2	O4C ²	69.34(10)	C5C	C10C	C9C	118.6(4)
O2W	Er2	N1C	108.69(10)	N1C	C10C	C5C	122.2(3)
O3C ⁴	Er2	N1C	73.62(9)	N1C	C10C	C9C	119.2(3)
O3C ⁴	Er2	O2B	78.58(10)	O1A	C11A	C2A	116.4(3)
O3C ⁴	Er2	O2W	73.27(11)	O2A	C11A	C2A	119.4(3)
O3C ⁴	Er2	O3W	134.52(12)	O2A	C11A	O1A	124.1(4)
O3C ⁴	Er2	O4C ²	85.54(10)	O1B	C11B	C2B	117.3(3)
O3W	Er2	N1C	71.18(11)	O1B	C11B	O2B	124.6(3)
O3W	Er2	O2B	77.19(12)	O2B	C11B	C2B	118.2(3)
O3W	Er2	O2W	145.84(13)	O1C	C11C	C2C	116.4(3)
O3W	Er2	O4C ²	119.96(11)	O2C	C11C	C2C	119.5(3)
O4C ²	Er2	N1C	156.59(10)	O2C	C11C	O1C	124.1(4)
O4C ²	Er2	O2W	74.24(10)	O3A	C12A	C4A	115.5(3)
O4W	Er2	N1C	132.25(11)	O4A	C12A	C4A	118.6(3)
O4W	Er2	O2B	109.05(11)	O4A	C12A	O3A	125.8(3)
O4W	Er2	O2W	81.88(13)	O3B	C12B	C4B	118.7(3)
O4W	Er2	O3C ⁴	149.66(12)	O3B	C12B	O4B	124.8(4)
O4W	Er2	O3W	75.30(14)	O4B	C12B	C4B	116.5(3)
O4W	Er2	O4C ²	70.92(11)	O3C	C12C	C4C	116.1(3)
C3A	C2A	C11A	119.7(3)	O4C	C12C	C4C	118.1(3)
N1A	C2A	C3A	123.6(4)	O4C	C12C	O3C	125.8(3)
N1A	C2A	C11A	116.7(3)	C2A	N1A	C10A	117.4(3)
C3B	C2B	C11B	120.9(3)	C2B	N1B	Er1 ¹	113.1(2)
N1B	C2B	C3B	124.0(3)	C2B	N1B	C10B	117.5(3)
N1B	C2B	C11B	115.0(3)	C10B	N1B	Er1 ¹	127.8(2)
C3C	C2C	C11C	119.7(3)	C2C	N1C	Er2	113.4(2)
N1C	C2C	C3C	123.9(4)	C2C	N1C	C10C	117.4(3)
N1C	C2C	C11C	116.4(3)	C10C	N1C	Er2	129.1(2)
C4A	C3A	C2A	120.2(4)	C11A	O1A	Er1	137.6(3)
C4B	C3B	C2B	119.2(3)	C11B	O1B	Er1 ¹	129.9(2)
C4C	C3C	C2C	119.6(4)	C11C	O1C	Er2	127.7(3)
C3A	C4A	C5A	118.6(3)	C11B	O2B	Er2	122.9(2)
C3A	C4A	C12A	116.9(3)	C12A	O3A	Er1 ⁵	145.4(2)
C5A	C4A	C12A	124.4(3)	C12C	O3C	Er2 ⁴	139.6(3)
C3B	C4B	C5B	118.5(3)	C12A	O4A	Er1 ³	168.6(3)
C3B	C4B	C12B	121.3(3)	C12B	O4B	Er1	161.5(3)
C5B	C4B	C12B	120.2(3)	C12C	O4C	Er2 ⁵	137.3(2)

Symmetry codes: ¹-x,1-y,1-z; ²-1+x,+y,+z; ³1-x,-y,1-z; ⁴1-x,1-y,2-z; ⁵1+x,+y,+z.

Table S12. Torsion Angles for (1) [Nd₂(Qdca)₃(H₂O)₃].

A	B	C	D	Angle/ ^o	A	B	C	D	Angle/ ^o
C2A	C3A	C4A	C5A	-1.6(14)	C5C	C10C	N1C	Nd2 ²	-177.7(5)
C2A	C3A	C4A	C12A	178.6(9)	C6A	C5A	C10A	C9A	3.7(13)
C2A	C11A	O1A	Nd1	25.4(9)	C6A	C5A	C10A	N1A	-177.5(8)
C2A	C11A	O2A	Nd2 ¹	-172.3(6)	C6A	C7A	C8A	C9A	2.4(18)
C2B	C3B	C4B	C5B	1.5(9)	C6B	C5B	C10B	C9B	1.6(11)
C2B	C3B	C4B	C12B	177.3(6)	C6B	C5B	C10B	N1B	-175.0(7)
C2B	C11B	O1B	Nd2 ¹	-92.7(13)	C6B	C7B	C8B	C9B	1.2(11)
C2B	C11B	O2B	Nd1	158.2(5)	C6C	C5C	C10C	C9C	-0.4(10)

C2C	C3C	C4C	C5C	0.4(11)	C6C	C5C	C10C	N1C	179.1(7)
C2C	C3C	C4C	C12C	176.9(7)	C6C	C7C	C8C	C9C	-2.4(12)
C2C	C11C	O1C	Nd2 ²	-8.4(9)	C7A	C8A	C9A	C10A	-2.3(17)
C3A	C2A	C11A	O1A	166.8(8)	C7B	C8B	C9B	C10B	0.6(12)
C3A	C2A	C11A	O2A	-12.1(13)	C7C	C8C	C9C	C10C	1.7(12)
C3A	C2A	N1A	C10A	-3.5(13)	C8A	C9A	C10A	C5A	-0.8(14)
C3A	C2A	N1A	Nd1	177.3(7)	C8A	C9A	C10A	N1A	-179.6(9)
C3A	C4A	C5A	C6A	177.8(9)	C8B	C9B	C10B	C5B	-2.0(12)
C3A	C4A	C5A	C10A	-0.8(13)	C8B	C9B	C10B	N1B	174.8(7)
C3A	C4A	C12A	O3A	88.4(10)	C8C	C9C	C10C	C5C	-0.3(11)
C3A	C4A	C12A	O4A	-93.1(10)	C8C	C9C	C10C	N1C	-179.9(8)
C3B	C2B	C11B	O1B	174.3(6)	C9A	C10A	N1A	C2A	179.7(9)
C3B	C2B	C11B	O2B	-5.4(9)	C9A	C10A	N1A	Nd1	-1.2(11)
C3B	C2B	N1B	C10B	-1.6(9)	C9B	C10B	N1B	C2B	-176.8(6)
C3B	C4B	C5B	C6B	174.2(7)	C9C	C10C	N1C	C2C	179.1(7)
C3B	C4B	C5B	C10B	-3.0(10)	C9C	C10C	N1C	Nd2 ²	1.9(10)
C3B	C4B	C12B	O3B	-61.5(8)	C10A	C5A	C6A	C7A	-3.8(14)
C3B	C4B	C12B	O4B	120.1(7)	C10B	C5B	C6B	C7B	0.2(11)
C3C	C2C	C11C	O1C	-173.5(6)	C10C	C5C	C6C	C7C	-0.2(11)
C3C	C2C	C11C	O2C	7.0(10)	C11A	C2A	C3A	C4A	-174.4(8)
C3C	C2C	N1C	C10C	-0.4(11)	C11A	C2A	N1A	C10A	175.0(8)
C3C	C2C	N1C	Nd2 ²	177.4(6)	C11A	C2A	N1A	Nd1	-4.3(10)
C3C	C4C	C5C	C6C	-178.9(7)	C11B	C2B	C3B	C4B	-174.8(6)
C3C	C4C	C5C	C10C	-1.2(10)	C11B	C2B	N1B	C10B	174.4(6)
C3C	C4C	C12C	O3C	-152.6(8)	C11C	C2C	C3C	C4C	-179.3(7)
C3C	C4C	C12C	O4C	24.4(10)	C11C	C2C	N1C	C10C	179.3(6)
C4A	C5A	C6A	C7A	177.6(10)	C11C	C2C	N1C	Nd2 ²	-2.8(8)
C4A	C5A	C10A	C9A	-177.6(9)	C12A	C4A	C5A	C6A	-2.4(13)
C4A	C5A	C10A	N1A	1.2(13)	C12A	C4A	C5A	C10A	179.0(9)
C4A	C12A	O3A	Nd1 ³	63.9(12)	C12B	C4B	C5B	C6B	-1.6(12)
C4A	C12A	O4A	Nd1 ⁴	-51.0(16)	C12B	C4B	C5B	C10B	-178.9(7)
C4B	C5B	C6B	C7B	-177.0(7)	C12C	C4C	C5C	C6C	4.8(11)
C4B	C5B	C10B	C9B	179.0(7)	C12C	C4C	C5C	C10C	-177.5(6)
C4B	C5B	C10B	N1B	2.4(10)	N1A	C2A	C3A	C4A	3.9(15)
C4B	C12B	O3B	Nd2	10.7(13)	N1A	C2A	C11A	O1A	-11.7(11)
C4B	C12B	O4B	Nd2 ⁵	-80.4(9)	N1A	C2A	C11A	O2A	169.4(8)
C4C	C5C	C6C	C7C	177.5(7)	N1B	C2B	C3B	C4B	0.9(9)
C4C	C5C	C10C	C9C	-178.3(7)	N1B	C2B	C11B	O1B	-1.7(9)
C4C	C5C	C10C	N1C	1.3(10)	N1B	C2B	C11B	O2B	178.7(6)
C4C	C12C	O3C	Nd1	177.8(6)	N1C	C2C	C3C	C4C	0.5(12)
C4C	C12C	O4C	Nd1	-177.8(6)	N1C	C2C	C11C	O1C	6.7(9)
C5A	C4A	C12A	O3A	-91.4(9)	N1C	C2C	C11C	O2C	-172.8(6)
C5A	C4A	C12A	O4A	87.1(9)	O1A	C11A	O2A	Nd2 ¹	9.0(10)
C5A	C6A	C7A	C8A	0.8(16)	O1B	C11B	O2B	Nd1	-21.4(12)
C5A	C10A	N1A	C2A	0.9(13)	O2A	C11A	O1A	Nd1	-155.8(6)
C5A	C10A	N1A	Nd1	-180.0(6)	O2B	C11B	O1B	Nd2 ¹	86.9(13)
C5B	C4B	C12B	O3B	114.3(7)	O2C	C11C	O1C	Nd2 ²	171.1(5)
C5B	C4B	C12B	O4B	-64.1(8)	O3A	C12A	O4A	Nd1 ⁴	127.3(13)
C5B	C6B	C7B	C8B	-1.6(11)	O3B	C12B	O4B	Nd2 ⁵	101.4(9)
C5B	C10B	N1B	C2B	-0.1(10)	O3C	C12C	O4C	Nd1	-1.0(9)
C5C	C4C	C12C	O3C	23.8(12)	O4A	C12A	O3A	Nd1 ³	-114.5(11)
C5C	C4C	C12C	O4C	-159.3(7)	O4B	C12B	O3B	Nd2	-171.1(8)
C5C	C6C	C7C	C8C	1.6(12)	O4C	C12C	O3C	Nd1	1.0(9)
C5C	C10C	N1C	C2C	-0.4(10)					

Symmetry codes: ¹-1/2+x,3/2-y,+z; ²1/2+x,3/2-y,+z; ³1-x,1-y,-1/2+z; ⁴1-x,1-y,1/2+z; ⁵+x,+y,-1+z.

Table S13. Torsion Angles for (4) [Nd₂(Qdca)₃(H₂O)₄].3H₂O.

A	B	C	D	Angle/°	A	B	C	D	Angle/°
Nd1 ¹	O1A	C11A	O2A	145.0(5)	C3B	C2B	C11B	O1B	171.2(6)
Nd1 ¹	O1A	C11A	C2A	-35.2(8)	C3B	C2B	C11B	O2B	-7.0(10)
Nd1	O4A	C12A	O3A	83.0(15)	C4A	C5A	C6A	C7A	178.7(7)
Nd1	O4A	C12A	C4A	-91.4(14)	C4A	C3A	C2A	N1A	-3.9(10)
Nd1 ²	O2A	C11A	O1A	-34.7(10)	C4A	C3A	C2A	C11A	172.3(6)
Nd1 ²	O2A	C11A	C2A	145.5(5)	C5A	C10A	C9A	C8A	-0.3(11)
Nd1 ³	O2B	C11B	O1B	92.3(10)	C5A	C4A	C3A	C2A	6.5(10)
Nd1 ³	O2B	C11B	C2B	-89.7(9)	C5A	C4A	C12A	O4A	-32.9(10)
Nd1	O4B	C12B	O3B	-153.0(12)	C5A	C4A	C12A	O3A	152.4(7)
Nd1	O4B	C12B	C4B	28(2)	C5A	C6A	C7A	C8A	0.4(12)
Nd1 ¹	N1A	C10A	C5A	-169.0(5)	C2B	N1B	C10B	C5B	-3.0(9)
Nd1 ¹	N1A	C10A	C9A	8.1(9)	C2B	N1B	C10B	C9B	177.1(6)
Nd1 ¹	N1A	C2A	C3A	172.7(5)	C5C	C6C	C7C	C8C	-0.7(13)
Nd1 ¹	N1A	C2A	C11A	-3.7(7)	C5C	C10C	C9C	C8C	0.2(11)
Nd2 ⁴	O1B	C11B	O2B	-179.3(5)	C5C	C4C	C3C	C2C	-4.8(10)
Nd2 ⁴	O1B	C11B	C2B	2.7(9)	C5C	C4C	C12C	O4C	59.5(10)
Nd2 ⁵	O1C	C11C	O2C	-155.3(6)	C5C	C4C	C12C	O3C	-120.3(9)
Nd2 ⁵	O1C	C11C	C2C	24.5(9)	C3A	C4A	C5A	C10A	-3.8(9)
Nd2 ⁴	N1B	C10B	C5B	166.2(5)	C3A	C4A	C5A	C6A	176.5(7)
Nd2 ⁴	N1B	C10B	C9B	-13.7(8)	C3A	C4A	C12A	O4A	142.7(7)
Nd2 ⁴	N1B	C2B	C3B	-170.3(5)	C3A	C4A	C12A	O3A	-32.0(10)
Nd2 ⁴	N1B	C2B	C11B	9.7(7)	C3A	C2A	C11A	O1A	-154.2(6)
Nd2 ⁵	N1C	C10C	C5C	156.1(5)	C3A	C2A	C11A	O2A	25.6(9)
Nd2 ⁵	N1C	C10C	C9C	-24.0(9)	C12B	C4B	C3B	C2B	177.3(6)
Nd2 ⁵	N1C	C2C	C3C	-162.4(5)	C2A	N1A	C10A	C5A	4.3(9)
Nd2 ⁵	N1C	C2C	C11C	15.5(7)	C2A	N1A	C10A	C9A	-178.5(6)
N1A	C10A	C5A	C4A	-1.7(10)	C9B	C8B	C7B	C6B	0.0(12)
N1A	C10A	C5A	C6A	178.1(6)	C6B	C5B	C10B	N1B	-178.5(6)
N1A	C10A	C9A	C8A	-177.5(7)	C6B	C5B	C10B	C9B	1.5(9)
N1A	C2A	C11A	O1A	22.3(8)	C6B	C5B	C4B	C3B	-179.1(6)
N1A	C2A	C11A	O2A	-157.9(6)	C6B	C5B	C4B	C12B	2.2(10)
N1B	C10B	C9B	C8B	178.7(7)	C6C	C5C	C10C	N1C	-178.7(6)
N1B	C2B	C11B	O1B	-8.8(9)	C6C	C5C	C10C	C9C	1.4(10)
N1B	C2B	C11B	O2B	173.0(6)	C6C	C5C	C4C	C3C	-176.2(7)
N1C	C10C	C9C	C8C	-179.7(7)	C6C	C5C	C4C	C12C	0.7(11)
N1C	C2C	C3C	C4C	3.4(11)	C12A	C4A	C5A	C10A	171.8(6)
N1C	C2C	C11C	O1C	-26.6(9)	C12A	C4A	C5A	C6A	-7.9(11)
N1C	C2C	C11C	O2C	153.3(7)	C12A	C4A	C3A	C2A	-169.4(6)
C5B	C10B	C9B	C8B	-1.2(10)	C9A	C10A	C5A	C4A	-178.8(6)
C5B	C4B	C3B	C2B	-1.5(10)	C9A	C10A	C5A	C6A	1.0(10)
C5B	C4B	C12B	O3B	60.6(9)	C10C	N1C	C2C	C3C	1.6(10)
C5B	C4B	C12B	O4B	-120.0(7)	C10C	N1C	C2C	C11C	179.5(6)
C5B	C6B	C7B	C8B	0.3(12)	C10C	C5C	C6C	C7C	-1.1(11)
C10B	N1B	C2B	C3B	0.4(9)	C10C	C5C	C4C	C3C	1.5(10)
C10B	N1B	C2B	C11B	-179.6(6)	C10C	C5C	C4C	C12C	178.3(7)
C10B	C5B	C4B	C3B	-1.0(9)	C10C	C9C	C8C	C7C	-2.0(13)
C10B	C5B	C4B	C12B	-179.8(6)	C2C	N1C	C10C	C5C	-5.0(10)
C10B	C5B	C6B	C7B	-1.0(10)	C2C	N1C	C10C	C9C	174.9(7)
C10B	C9B	C8B	C7B	0.5(12)	C4C	C5C	C6C	C7C	176.5(7)
C4B	C5B	C10B	N1B	3.4(9)	C4C	C5C	C10C	N1C	3.5(10)
C4B	C5B	C10B	C9B	-176.7(6)	C4C	C5C	C10C	C9C	-176.4(7)
C4B	C5B	C6B	C7B	177.0(7)	C9C	C8C	C7C	C6C	2.2(13)

C4B	C3B	C2B	N1B	1.9(10)	C3C	C2C	C11C	O1C	151.4(7)
C4B	C3B	C2B	C11B	-178.1(6)	C3C	C2C	C11C	O2C	-28.7(10)
C10A	N1A	C2A	C3A	-1.6(10)	C3C	C4C	C12C	O4C	-123.6(8)
C10A	N1A	C2A	C11A	-178.0(5)	C3C	C4C	C12C	O3C	56.6(11)
C10A	C5A	C6A	C7A	-1.1(11)	C6A	C7A	C8A	C9A	0.3(12)
C10A	C9A	C8A	C7A	-0.4(12)	C11C	C2C	C3C	C4C	-174.4(7)
C3B	C4B	C12B	O3B	-118.2(7)	C12C	C4C	C3C	C2C	178.1(6)
C3B	C4B	C12B	O4B	61.2(9)					

Symmetry codes: ¹2-x,2-y,1-z; ²1+x,+y,+z; ³1-x,1-y,1-z; ⁴1-x,2-y,1-z; ⁵-x,1-y,-z.

Table S14. Torsion Angles for (8) [Eu₂(Qdca)₃(H₂O)₄]-H₂O.

A	B	C	D	Angle/°	A	B	C	D	Angle/°
C2A	C3A	C4A	C5A	1.9(8)	C5C	C10C	N1C	C2C	-4.0(8)
C2A	C3A	C4A	C12A	-173.5(5)	C6A	C5A	C10A	C9A	2.6(8)
C2A	C11A	O1A	Eu1	4.5(8)	C6A	C5A	C10A	N1A	-178.7(5)
C2B	C3B	C4B	C5B	3.3(8)	C6A	C7A	C8A	C9A	1.3(10)
C2B	C3B	C4B	C12B	-175.5(5)	C6B	C5B	C10B	C9B	-0.5(8)
C2B	C11B	O1B	Eu1 ¹	-1.8(8)	C6B	C5B	C10B	N1B	-180.0(5)
C2B	C11B	O2B	Eu2	154.6(4)	C6B	C7B	C8B	C9B	1.1(11)
C2C	C3C	C4C	C5C	-5.6(8)	C6C	C5C	C10C	C9C	-0.3(8)
C2C	C3C	C4C	C12C	171.2(5)	C6C	C5C	C10C	N1C	-179.1(5)
C2C	C11C	O1C	Eu2	16.7(8)	C6C	C7C	C8C	C9C	-1.5(11)
C3A	C2A	C11A	O1A	-172.0(5)	C7A	C8A	C9A	C10A	-0.5(10)
C3A	C2A	C11A	O2A	5.5(9)	C7B	C8B	C9B	C10B	0.5(10)
C3A	C2A	N1A	Eu1	167.7(4)	C7C	C8C	C9C	C10C	2.6(10)
C3A	C2A	N1A	C10A	-2.4(8)	C8A	C9A	C10A	C5A	-1.5(9)
C3A	C4A	C5A	C6A	177.3(5)	C8A	C9A	C10A	N1A	179.7(6)
C3A	C4A	C5A	C10A	-2.9(8)	C8B	C9B	C10B	C5B	-0.7(9)
C3A	C4A	C12A	O3A	-32.1(7)	C8B	C9B	C10B	N1B	178.8(6)
C3A	C4A	C12A	O4A	145.6(5)	C8C	C9C	C10C	C5C	-1.7(9)
C3B	C2B	C11B	O1B	-171.0(5)	C8C	C9C	C10C	N1C	177.0(6)
C3B	C2B	C11B	O2B	10.2(8)	C9A	C10A	N1A	Eu1	12.4(7)
C3B	C2B	N1B	Eu1 ¹	169.6(4)	C9A	C10A	N1A	C2A	179.9(5)
C3B	C2B	N1B	C10B	-3.0(8)	C9B	C10B	N1B	Eu1 ¹	12.3(8)
C3B	C4B	C5B	C6B	176.8(6)	C9B	C10B	N1B	C2B	-176.5(5)
C3B	C4B	C5B	C10B	-3.2(8)	C9C	C10C	N1C	Eu2	-13.3(8)
C3B	C4B	C12B	O3B	-58.7(8)	C9C	C10C	N1C	C2C	177.2(5)
C3B	C4B	C12B	O4B	120.7(6)	C10A	C5A	C6A	C7A	-1.7(9)
C3C	C2C	C11C	Eu2	171.4(5)	C10B	C5B	C6B	C7B	2.0(9)
C3C	C2C	C11C	O1C	162.1(5)	C10C	C5C	C6C	C7C	1.5(9)
C3C	C2C	C11C	O2C	-17.2(8)	C11A	C2A	C3A	C4A	178.5(5)
C3C	C2C	N1C	Eu2	-169.1(4)	C11A	C2A	N1A	Eu1	-9.9(6)
C3C	C2C	N1C	C10C	2.3(8)	C11A	C2A	N1A	C10A	179.9(5)
C3C	C4C	C5C	C6C	-176.1(6)	C11B	C2B	C3B	C4B	179.6(5)
C3C	C4C	C5C	C10C	3.8(8)	C11B	C2B	N1B	Eu1 ¹	-10.3(6)
C3C	C4C	C12C	O3C	37.7(8)	C11B	C2B	N1B	C10B	177.2(5)
C3C	C4C	C12C	O4C	-139.2(6)	C11C	C2C	C3C	C4C	-176.9(5)
C4A	C5A	C6A	C7A	178.1(6)	C11C	C2C	N1C	Eu2	10.4(6)
C4A	C5A	C10A	C9A	-177.3(5)	C11C	C2C	N1C	C10C	-178.2(5)
C4A	C5A	C10A	N1A	1.4(8)	C12A	C4A	C5A	C6A	-7.8(9)
C4A	C12A	O3A	Eu1 ²	-151.0(4)	C12A	C4A	C5A	C10A	172.0(5)
C4A	C12A	O4A	Eu1 ³	-103.2(10)	C12B	C4B	C5B	C6B	-4.4(9)
C4B	C5B	C6B	C7B	-178.0(6)	C12B	C4B	C5B	C10B	175.6(5)
C4B	C5B	C10B	C9B	179.6(5)	C12C	C4C	C5C	C6C	7.3(9)

C4B	C5B	C10B	N1B	0.1(8)	C12C	C4C	C5C	C10C	-172.8(5)
C4C	C5C	C6C	C7C	-178.6(6)	N1A	C2A	C3A	C4A	0.9(9)
C4C	C5C	C10C	C9C	179.8(5)	N1A	C2A	C11A	O1A	5.7(8)
C4C	C5C	C10C	N1C	1.0(8)	N1A	C2A	C11A	O2A	-176.7(6)
C4C	C12C	O3C	Eu2 ²	156.5(5)	N1B	C2B	C3B	C4B	-0.2(9)
C4C	C12C	O4C	Eu2 ⁴	83.8(18)	N1B	C2B	C11B	O1B	8.8(8)
C5A	C4A	C12A	O3A	152.8(5)	N1B	C2B	C11B	O2B	-169.9(5)
C5A	C4A	C12A	O4A	-29.4(8)	N1C	C2C	C3C	C4C	2.6(9)
C5A	C6A	C7A	C8A	-0.2(10)	N1C	C2C	C11C	Eu2	-8.2(5)
C5A	C10A	N1A	Eu1	-166.3(4)	N1C	C2C	C11C	O1C	-17.5(8)
C5A	C10A	N1A	C2A	1.2(8)	N1C	C2C	C11C	O2C	163.2(6)
C5B	C4B	C12B	O3B	122.5(6)	O1B	C11B	O2B	Eu2	-24.1(8)
C5B	C4B	C12B	O4B	-58.0(7)	O2A	C11A	O1A	Eu1	-173.0(5)
C5B	C6B	C7B	C8B	-2.3(10)	O2B	C11B	O1B	Eu1 ¹	176.9(4)
C5B	C10B	N1B	Eu1 ¹	-168.2(4)	O2C	C11C	O1C	Eu2	-164.1(5)
C5B	C10B	N1B	C2B	3.0(8)	O3A	C12A	O4A	Eu1 ³	74.2(11)
C5C	C4C	C12C	O3C	-145.6(6)	O3C	C12C	O4C	Eu2 ⁴	-92.8(17)
C5C	C4C	C12C	O4C	37.5(8)	O4A	C12A	O3A	Eu1 ²	31.5(10)
C5C	C6C	C7C	C8C	-0.7(10)	O4C	C12C	O3C	Eu2 ²	-26.8(11)
C5C	C10C	N1C	Eu2	165.4(4)					

Symmetry codes: ¹2-x,1-y,1-z; ²-1+x,+y,+z; ³1-x,-y,1-z; ⁴1-x,1-y,2-z.

Table S15. Torsion Angles for (9) [Tb₂(Qdca)₃(H₂O)₄].H₂O.

A	B	C	D	Angle/°	A	B	C	D	Angle/°
C2A	C3A	C4A	C5A	3.2(8)	C5C	C10C	N1C	Tb2	164.3(4)
C2A	C3A	C4A	C12A	-172.3(5)	C6A	C5A	C10A	C9A	3.0(8)
C2A	C11A	O1A	Tb1	2.5(8)	C6A	C5A	C10A	N1A	-178.8(5)
C2B	C3B	C4B	C5B	3.6(8)	C6A	C7A	C8A	C9A	3.1(10)
C2B	C3B	C4B	C12B	-175.6(5)	C6B	C5B	C10B	C9B	0.1(9)
C2B	C11B	O1B	Tb1 ¹	-2.6(8)	C6B	C5B	C10B	N1B	-179.9(5)
C2B	C11B	O2B	Tb2	153.8(4)	C6B	C7B	C8B	C9B	0.4(12)
C2C	C3C	C4C	C5C	-5.4(9)	C6C	C5C	C10C	C9C	-1.3(8)
C2C	C3C	C4C	C12C	171.2(5)	C6C	C5C	C10C	N1C	-179.0(5)
C2C	C11C	O1C	Tb2	17.8(8)	C6C	C7C	C8C	C9C	0.0(11)
C3A	C2A	C11A	O1A	-171.6(5)	C7A	C8A	C9A	C10A	-1.9(10)
C3A	C2A	C11A	O2A	5.7(9)	C7B	C8B	C9B	C10B	0.6(11)
C3A	C2A	N1A	C10A	-1.3(8)	C7C	C8C	C9C	C10C	1.8(11)
C3A	C2A	N1A	Tb1	168.4(4)	C8A	C9A	C10A	C5A	-1.1(9)
C3A	C4A	C5A	C6A	176.9(6)	C8A	C9A	C10A	N1A	-179.3(6)
C3A	C4A	C5A	C10A	-3.5(8)	C8B	C9B	C10B	C5B	-0.9(10)
C3A	C4A	C12A	O3A	-32.3(7)	C8B	C9B	C10B	N1B	179.2(6)
C3A	C4A	C12A	O4A	146.3(6)	C8C	C9C	C10C	C5C	-1.1(9)
C3B	C2B	C11B	O1B	-170.3(5)	C8C	C9C	C10C	N1C	176.7(6)
C3B	C2B	C11B	O2B	10.3(8)	C9A	C10A	N1A	C2A	179.0(5)
C3B	C2B	N1B	C10B	-3.7(8)	C9A	C10A	N1A	Tb1	12.2(7)
C3B	C2B	N1B	Tb1 ¹	169.3(5)	C9B	C10B	N1B	C2B	-176.4(6)
C3B	C4B	C5B	C6B	176.3(6)	C9B	C10B	N1B	Tb1 ¹	11.9(8)
C3B	C4B	C5B	C10B	-3.5(8)	C9C	C10C	N1C	C2C	177.5(5)
C3B	C4B	C12B	O3B	-59.3(8)	C9C	C10C	N1C	Tb2	-13.4(8)
C3B	C4B	C12B	O4B	119.6(6)	C10A	C5A	C6A	C7A	-2.0(9)
C3C	C2C	C11C	O1C	161.2(6)	C10B	C5B	C6B	C7B	0.9(9)
C3C	C2C	C11C	O2C	-18.2(9)	C10C	C5C	C6C	C7C	3.1(9)
C3C	C2C	N1C	C10C	2.4(8)	C11A	C2A	C3A	C4A	177.4(5)
C3C	C2C	N1C	Tb2	-168.7(5)	C11A	C2A	N1A	C10A	-179.5(5)

C3C	C4C	C5C	C6C	-175.7(6)	C11A	C2A	N1A	Tb1	-9.8(6)
C3C	C4C	C5C	C10C	3.0(8)	C11B	C2B	C3B	C4B	179.3(5)
C3C	C4C	C12C	O3C	37.8(8)	C11B	C2B	N1B	C10B	177.1(5)
C3C	C4C	C12C	O4C	-139.1(6)	C11B	C2B	N1B	Tb1 ¹	-9.9(6)
C4A	C5A	C6A	C7A	177.6(6)	C11C	C2C	C3C	C4C	-176.8(6)
C4A	C5A	C10A	C9A	-176.6(5)	C11C	C2C	N1C	C10C	-178.1(5)
C4A	C5A	C10A	N1A	1.6(8)	C11C	C2C	N1C	Tb2	10.8(6)
C4A	C12A	O3A	Tb1 ²	-151.4(4)	C12A	C4A	C5A	C6A	-8.0(9)
C4A	C12A	O4A	Tb1 ³	-102.8(10)	C12A	C4A	C5A	C10A	171.6(5)
C4B	C5B	C6B	C7B	-178.9(7)	C12B	C4B	C5B	C6B	-4.6(9)
C4B	C5B	C10B	C9B	179.9(6)	C12B	C4B	C5B	C10B	175.7(5)
C4B	C5B	C10B	N1B	-0.2(9)	C12C	C4C	C5C	C6C	7.9(9)
C4C	C5C	C6C	C7C	-178.2(6)	C12C	C4C	C5C	C10C	-173.3(5)
C4C	C5C	C10C	C9C	179.9(5)	N1A	C2A	C3A	C4A	-0.7(9)
C4C	C5C	C10C	N1C	2.2(8)	N1A	C2A	C11A	O1A	6.7(8)
C4C	C12C	O3C	Tb2 ²	155.4(5)	N1A	C2A	C11A	O2A	-176.0(6)
C4C	C12C	O4C	Tb2 ⁴	82(2)	N1B	C2B	C3B	C4B	0.2(9)
C5A	C4A	C12A	O3A	152.4(5)	N1B	C2B	C11B	O1B	8.9(8)
C5A	C4A	C12A	O4A	-29.0(8)	N1B	C2B	C11B	O2B	-170.5(6)
C5A	C6A	C7A	C8A	-1.1(10)	N1C	C2C	C3C	C4C	2.8(9)
C5A	C10A	N1A	C2A	0.9(8)	N1C	C2C	C11C	O1C	-18.3(8)
C5A	C10A	N1A	Tb1	-165.9(4)	N1C	C2C	C11C	O2C	162.3(6)
C5B	C4B	C12B	O3B	121.5(7)	O1B	C11B	O2B	Tb2	-25.6(9)
C5B	C4B	C12B	O4B	-59.5(7)	O2A	C11A	O1A	Tb1	-174.6(5)
C5B	C6B	C7B	C8B	-1.2(11)	O2B	C11B	O1B	Tb1 ¹	176.8(4)
C5B	C10B	N1B	C2B	3.7(8)	O2C	C11C	O1C	Tb2	-162.8(5)
C5B	C10B	N1B	Tb1 ¹	-168.1(4)	O3A	C12A	O4A	Tb1 ³	75.7(12)
C5C	C4C	C12C	O3C	-145.7(6)	O3C	C12C	O4C	Tb2 ⁴	-95(2)
C5C	C4C	C12C	O4C	37.3(8)	O4A	C12A	O3A	Tb1 ²	30.1(10)
C5C	C6C	C7C	C8C	-2.4(10)	O4C	C12C	O3C	Tb2 ²	-27.9(11)
C5C	C10C	N1C	C2C	-4.8(8)					

Symmetry codes: ¹2-x,1-y,1-z; ²1+x,+y,+z; ³1-x,-y,1-z; ⁴1-x,1-y,2-z.

Table S16. Torsion Angles for (13) [Er₂(Qdca)₃(H₂O)₄]-4H₂O.

A	B	C	D	Angle/°	A	B	C	D	Angle/°
C2A	C3A	C4A	C5A	-0.9(6)	C5C	C10C	N1C	C2C	1.4(5)
C2A	C3A	C4A	C12A	177.5(3)	C6A	C5A	C10A	C9A	-2.9(6)
C2A	C11A	O1A	Er1	-9.1(6)	C6A	C5A	C10A	N1A	178.0(4)
C2B	C3B	C4B	C5B	-4.0(5)	C6A	C7A	C8A	C9A	-3.6(9)
C2B	C3B	C4B	C12B	175.2(3)	C6B	C5B	C10B	C9B	2.7(6)
C2B	C11B	O1B	Er1 ¹	-2.3(5)	C6B	C5B	C10B	N1B	-177.9(4)
C2B	C11B	O2B	Er2	-156.0(2)	C6B	C7B	C8B	C9B	1.7(8)
C2C	C3C	C4C	C5C	1.2(6)	C6C	C5C	C10C	C9C	1.7(6)
C2C	C3C	C4C	C12C	-176.7(3)	C6C	C5C	C10C	N1C	179.9(4)
C2C	C11C	O1C	Er2	-4.4(5)	C6C	C7C	C8C	C9C	2.3(8)
C3A	C2A	C11A	O1A	170.7(4)	C7A	C8A	C9A	C10A	2.5(8)
C3A	C2A	C11A	O2A	-7.7(6)	C7B	C8B	C9B	C10B	-1.1(7)
C3A	C2A	N1A	C10A	2.0(5)	C7C	C8C	C9C	C10C	-2.7(7)
C3A	C4A	C5A	C6A	-177.0(4)	C8A	C9A	C10A	C5A	0.7(7)
C3A	C4A	C5A	C10A	1.8(5)	C8A	C9A	C10A	N1A	179.8(4)
C3A	C4A	C12A	O3A	44.8(5)	C8B	C9B	C10B	C5B	-1.1(6)
C3A	C4A	C12A	O4A	-134.2(4)	C8B	C9B	C10B	N1B	179.5(4)
C3B	C2B	C11B	O1B	169.3(3)	C8C	C9C	C10C	C5C	0.7(6)
C3B	C2B	C11B	O2B	-11.5(5)	C8C	C9C	C10C	N1C	-177.6(4)

C3B	C2B	N1B	Er1 ¹	-164.6(3)	C9A	C10A	N1A	C2A	179.9(4)
C3B	C2B	N1B	C10B	1.7(5)	C9B	C10B	N1B	Er1 ¹	-20.5(5)
C3B	C4B	C5B	C6B	-178.1(4)	C9B	C10B	N1B	C2B	175.6(4)
C3B	C4B	C5B	C10B	1.9(5)	C9C	C10C	N1C	Er2	4.1(5)
C3B	C4B	C12B	O3B	68.6(5)	C9C	C10C	N1C	C2C	179.6(3)
C3B	C4B	C12B	O4B	-110.8(4)	C10A	C5A	C6A	C7A	1.9(6)
C3C	C2C	C11C	O1C	-171.8(4)	C10B	C5B	C6B	C7B	-2.2(6)
C3C	C2C	C11C	O2C	8.2(6)	C10C	C5C	C6C	C7C	-2.1(6)
C3C	C2C	N1C	Er2	172.5(3)	C11A	C2A	C3A	C4A	-179.4(3)
C3C	C2C	N1C	C10C	-3.7(5)	C11A	C2A	N1A	C10A	-179.7(3)
C3C	C4C	C5C	C6C	179.0(4)	C11B	C2B	C3B	C4B	-177.1(3)
C3C	C4C	C5C	C10C	-3.3(5)	C11B	C2B	N1B	Er1 ¹	14.8(4)
C3C	C4C	C12C	O3C	79.4(5)	C11B	C2B	N1B	C10B	-178.9(3)
C3C	C4C	C12C	O4C	-97.3(5)	C11C	C2C	C3C	C4C	-178.0(4)
C4A	C5A	C6A	C7A	-179.3(4)	C11C	C2C	N1C	Er2	-7.1(4)
C4A	C5A	C10A	C9A	178.2(4)	C11C	C2C	N1C	C10C	176.7(3)
C4A	C5A	C10A	N1A	-0.9(5)	C12A	C4A	C5A	C6A	4.7(6)
C4A	C12A	O3A	Er1 ²	155.8(3)	C12A	C4A	C5A	C10A	-176.5(3)
C4A	C12A	O4A	Er1 ³	112.8(13)	C12B	C4B	C5B	C6B	2.7(6)
C4B	C5B	C6B	C7B	177.8(4)	C12B	C4B	C5B	C10B	-177.3(3)
C4B	C5B	C10B	C9B	-177.3(4)	C12C	C4C	C5C	C6C	-3.2(6)
C4B	C5B	C10B	N1B	2.1(6)	C12C	C4C	C5C	C10C	174.6(3)
C4B	C12B	O4B	Er1	-100.1(8)	N1A	C2A	C3A	C4A	-1.1(6)
C4C	C5C	C6C	C7C	175.7(4)	N1A	C2A	C11A	O1A	-7.8(5)
C4C	C5C	C10C	C9C	-176.1(4)	N1A	C2A	C11A	O2A	173.9(4)
C4C	C5C	C10C	N1C	2.1(5)	N1B	C2B	C3B	C4B	2.3(6)
C4C	C12C	O3C	Er2 ⁴	88.6(4)	N1B	C2B	C11B	O1B	-10.1(5)
C4C	C12C	O4C	Er2 ²	162.9(3)	N1B	C2B	C11B	O2B	169.1(3)
C5A	C4A	C12A	O3A	-136.9(4)	N1C	C2C	C3C	C4C	2.5(6)
C5A	C4A	C12A	O4A	44.1(5)	N1C	C2C	C11C	O1C	7.8(5)
C5A	C6A	C7A	C8A	1.3(8)	N1C	C2C	C11C	O2C	-172.2(4)
C5A	C10A	N1A	C2A	-1.0(5)	O1B	C11B	O2B	Er2	23.1(5)
C5B	C4B	C12B	O3B	-112.2(5)	O2A	C11A	O1A	Er1	169.2(3)
C5B	C4B	C12B	O4B	68.4(5)	O2B	C11B	O1B	Er1 ¹	178.6(3)
C5B	C6B	C7B	C8B	0.0(7)	O2C	C11C	O1C	Er2	175.7(3)
C5B	C10B	N1B	Er1 ¹	160.1(3)	O3A	C12A	O4A	Er1 ³	-66.1(15)
C5B	C10B	N1B	C2B	-3.9(5)	O3B	C12B	O4B	Er1	80.5(9)
C5C	C4C	C12C	O3C	-98.4(4)	O3C	C12C	O4C	Er2 ²	-13.5(7)
C5C	C4C	C12C	O4C	84.8(5)	O4A	C12A	O3A	Er1 ²	-25.3(7)
C5C	C6C	C7C	C8C	0.1(7)	O4C	C12C	O3C	Er2 ⁴	-94.9(5)
C5C	C10C	N1C	Er2	-174.1(3)					

Symmetry codes: ¹x,1-y,1-z; ²1+x,+y,+z; ³1-x,-y,1-z; ⁴1-x,1-y,2-z.

Table S17. Hydrogen bonds of the (1) [Nd₂(Qdca)₃(H₂O)₃].

D-H...A	d(D-H) / Å	d(H...A) / Å	d(D...A) / Å	<DHA / °
O1W-H1WB...O2C ¹	0.84	1.85	2.666	163.93
O2W-H2WA...O4C	0.84	1.96	2.778	163.93
O2W-H2WB...N1B ²	0.84	1.92	2.746	168.50
O3W-H3WA...O1A ²	0.84	2.60	3.364	152.90
O3W-H3WB...N1B ³	0.84	2.50	3.053	123.92
O1W-H1WA...O1A	0.84	2.37	3.032	135.84
O1W-H1WA...O3A ⁴	0.84	2.37	2.800	112.85

Symmetry codes: ¹x-1/2, -y+3/2, z; ²x+1/2, -y+3/2, z; ³x+1/2, -y+3/2, z+1; ⁴-x+1, -y+1, z+1/2.

Table S18. Hydrogen bonds of the **(4)** [Nd₂(Qdca)₃(H₂O)₄].3H₂O.

D-H...A	d(D-H) / Å	d(H...A) / Å	d(D...A) / Å	<DHA/°
O3W-H3WA... O3A ¹	0.84	1.85	2.670	164.86
O2W-H2WA... O2C ²	0.84	2.06	2.815	149.73
O2W-H2WB... O6W	0.84	2.26	2.949	139.76
O1W-H1WA... O7W	0.84	1.95	2.699	148.15
O4W-H4WA... O2C ²	0.84	2.02	2.778	149.21
O5W-H5WA... O3A ³	0.84	1.92	2.695	153.77
O5W-H5WB... O6W ⁴	0.84	2.19	2.852	135.27
O7W-H7WA... O5W	0.84	1.92	2.709	156.50
O7W-H7WB... O1C ⁵	0.84	2.02	2.779	150.25
O6W-H6WA... O1B ⁶	0.84	1.91	2.733	166.27
O6W-H6WB... O3C ²	0.84	2.10	2.867	151.44

Symmetry codes: ¹ x-1, y-1, z; ² x+1, y, z; ³ -x+1, -y+2, -z; ⁴ -x+1, -y+1, -z; ⁵ -x, -y+2, -z; ⁶ -x+1, -y+1, -z+1.

Table S19. Hydrogen bonds of the **(8)** [Eu₂(Qdca)₃(H₂O)₄].H₂O.

D-H...A	d(D-H) / Å	d(H...A) / Å	d(D...A) / Å	<DHA/°
O2W-H2WA... O1B	0.84	2.10	2.799	139.98
O2W-H2WB... O2A ¹	0.84	1.87	2.698	166.67
O3W-H3WA... O3B ²	0.84	1.98	2.756	153.43
O4W-H4WA... O5W ³	0.84	2.01	2.757	147.26
O4W-H4WB... O3B ⁴	0.84	2.18	2.989	160.94
O5W-H5WA... O1C ⁵	0.84	2.81	3.407	129.21
O5W-H5WA... O2C ⁵	0.84	1.91	2.741	169.08
O5W-H5WB... O1A ³	0.84	2.27	2.936	136.20
O5W-H5WB... O2A ³	0.84	2.70	3.490	156.66

Symmetry codes: ¹ -x+1, -y+1, -z+1; ² -x+2, -y+1, -z+2; ³ -x+2, -y+1, -z+1; ⁴ -x+2, -y, -z+1; ⁵ -x+2, -y+2, -z+2.

Table S20. Hydrogen bonds of the **(9)** [Tb₂(Qdca)₃(H₂O)₄].H₂O.

D-H...A	d(D-H) / Å	d(H...A) / Å	d(D...A) / Å	<DHA/°
O1W-H1WA... O1B	0.84	2.09	2.800	142.55
O1W-H1WB... O2A ¹	0.84	1.90	2.711	163.27
O2W-H2WB... O3B ²	0.84	1.93	2.758	169.96
O3W-H3WA... O5W ³	0.84	1.92	2.710	156.72
O4W-H4WA... O3B ⁴	0.84	2.21	3.013	159.21
O4W-H4WB... O5W ⁵	0.84	1.94	2.761	167.17
O5W-H5WA... O1A ⁶	0.84	2.51	2.942	113.38
O5W-H5WB... O2C	0.84	1.89	2.726	175.54

Symmetry codes: ¹ -x+1, -y+1, -z+1; ² -x+2, -y+1, -z+2; ³ -x+2, -y+2, -z+2; ⁴ -x+2, -y, -z+1; ⁵ x, y-1, z-1, -z+1; ⁶ x, y+1, z+1.

Table S21. Hydrogen bonds of the **(13)** [Er₂(Qdca)₃(H₂O)₄].4H₂O.

D-H...A	d(D-H) / Å	d(H...A) / Å	d(D...A) / Å	<DHA/°
O1W-H1WA... O3B ¹	0.84	2.08	2.904	165.59
O1W-H1WB... O6W ²	0.84	1.96	2.741	154.95
O2W-H2WA... O3C ³	0.84	1.98	2.761	154.28
O2W-H2WB... O5W	0.84	1.94	2.681	147.00
O3W-H3WA... O1B	0.84	2.27	2.895	131.92
O3W-H3WB... O2A ⁴	0.84	1.87	2.708	171.34
O4W-H4WA... O6W	0.84	1.84	2.673	171.96
O4W-H4WB... O8W	0.84	1.96	2.656	140.33
O5W-H5WB... O3B ⁵	0.84	1.89	2.700	160.76

O6W-H6WA...O7W	0.84	1.88	2.688	160.16
O6W-H6WB...O1A ²	0.84	2.34	2.810	116.04
O6W-H6WB...O2A ²	0.84	2.54	3.261	145.06
O7W-H7WA...O2C ³	0.84	1.95	2.728	152.70
O7W-H7WB...O2C ⁶	0.84	1.96	2.793	175.13
O8W-H8WB...O7W ⁶	0.84	1.95	2.779	169.31
O8W-H8WA...O5W ⁶	0.84	2.16	2.788	131.06

Symmetry codes: ¹-x, -y, -z+1; ²-x, -y+1, -z+1; ³x-1, y, z; ⁴-x+1, -y+1, -z+1; ⁵-x, -y+1, -z+2; ⁶-x, -y+2, -z+2.

Table S22. Conformation of the COO⁻ groups of the quionoline-2,4-dicarboxylate ligand.

(1) [Nd ₂ (Qdca) ₃ (H ₂ O) ₃]						
Position of COO ⁻	A-Qdca		B-Qdca		C-Qdca	
2	C3A-C2A-C11A-O1A	166.8(8)	C3B-C2B-C11B-O1B	174.3(6)	C3C-C2C-C11C-O1C	-173.5(6)
	C3A-C2A-C11A-O2A	-12.1(13)	C3B-C2B-C11B-O2B	-5.4(9)	C3C-C2C-C11C-O2C	7.0(10)
4	C3A-C4A-C12A-O3A	88.4(10)	C3B-C4B-C12B-O3B	-61.5(8)	C3C-C4C-C12C-O3C	-152.6(8)
	C3A-C4A-C12A-O4A	-93.1(10)	C3B-C4B-C12B-O4B	120.1(7)	C3C-C4C-C12C-O4C	24.4(10)
(4) [Nd ₂ (Qdca) ₃ (H ₂ O) ₄ ·3H ₂ O]						
Position of COO ⁻	A-Qdca		B-Qdca		C-Qdca	
2	C3A-C2A-C11A-O1A	-154.2(6)	C3B-C2B-C11B-O1B	171.2(6)	C3C-C2C-C11C-O1C	151.4(7)
	C3A-C2A-C11A-O2A	25.6(9)	C3B-C2B-C11B-O2B	-7.0(10)	C3C-C2C-C11C-O2C	-28.7(10)
4	C3A-C4A-C12A-O3A	-32.0(10)	C3B-C4B-C12B-O3B	118.2(7)	C3C-C4C-C12C-O3C	56.6(11)
	C3A-C4A-C12A-O4A	142.7(7)	C3B-C4B-C12B-O4B	61.2(9)	C3C-C4C-C12C-O4C	-123.6(8)
(8) Eu ₂ (Qdca) ₃ (H ₂ O) ₄ ·H ₂ O						
Position of COO ⁻	A-Qdca		B-Qdca		C-Qdca	
2	C3A-C2A-C11A-O1A	-172.0(5)	C3B-C2B-C11B-O1B	-171.0(5)	C3C-C2C-C11C-O1C	162.1(5)
	C3A-C2A-C11A-O2A	5.5(9)	C3B-C2B-C11B-O2B	10.2(8)	C3C-C2C-C11C-O2C	-17.2(8)
4	C3A-C4A-C12A-O3A	-32.1(7)	C3B-C4B-C12B-O3B	-58.7(8)	C3C-C4C-C12C-O3C	37.7(8)
	C3A-C4A-C12A-O4A	145.6(5)	C3B-C4B-C12B-O4B	120.7(6)	C3C-C4C-C12C-O4C	-139.2(6)
(13) [Er ₂ (Qdca) ₃ (H ₂ O) ₄ ·4H ₂ O]						
Position of COO ⁻	A-Qdca		B-Qdca		C-Qdca	
2	C3A-C2A-C11A-O1A	170.7(4)	C3B-C2B-C11B-O1B	169.3(3)	C3C-C2C-C11C-O1C	-171.8(4)
	C3A-C2A-C11A-O2A	-7.7(6)	C3B-C2B-C11B-O2B	-11.5(5)	C3C-C2C-C11C-O2C	8.2(6)
4	C3A-C4A-C12A-O3A	44.8(5)	C3B-C4B-C12B-O3B	68.6(5)	C3C-C4C-C12C-O3C	79.4(5)
	C3A-C4A-C12A-O4A	-134.2(4)	C3B-C4B-C12B-O4B	-110.8(4)	C3C-C4C-C12C-O4C	-97.3(5)

Table S23. Dihedral angles between best planes of carboxylic groups and quinolone ring.

(1) [Nd ₂ (Qdca) ₃ (H ₂ O) ₃]						
Position of COO ⁻	A-Qdca		B-Qdca		C-Qdca	
2	atoms: C4A C3A C2A N1A C10A C5A	12.90°	atoms: C3B C4B C5B C10B N1B C2B	6.11°	atoms: C2C C3C C4C C5C C10C N1C	6.96°
	atoms: O1A C11A O2A		atoms: O2B C11B O1B		atoms: O1C C11C O2C	
4	atoms: C4A C3A C2A N1A C10A C5A	88.37°	atoms: C3B C4B C5B C10B N1B C2B	62.61°	atoms: C2C C3C C4C C5C C10C N1C	24.96°
	atoms: O4A C12A O3A		atoms: O3B C12B O4B		atoms: O4C C12C O3C	
(4) [Nd ₂ (Qdca) ₃ (H ₂ O) ₄ ·3H ₂ O]						
Position of COO ⁻	A-Qdca		B-Qdca		C-Qdca	
2	atoms: C2A N1A C10A C5A C4A C3A	25.40°	atoms: C10B N1B C2B C3B C4B C5B	8.82°	atoms: C10C N1C C2C C3C C4C C5C	28.88°
	atoms: O1A C11A O2A		atoms: O2B C11B O1B		atoms: O2C C11C O1C	
4	atoms: C2A N1A C10A C5A C4A C3A	35.88°	atoms: C10B N1B C2B C3B C4B C5B	61.65°	atoms: C10C N1C C2C C3C C4C C5C	51.93°
	atoms: O4A C12A O3A		atoms: O3B		atoms: O4C C12C O3C	
(8) Eu ₂ (Qdca) ₃ (H ₂ O) ₄ ·H ₂ O						
Position of COO ⁻	A-Qdca		B-Qdca		C-Qdca	

2	atoms: C2A C3A C4A C5A C10A N1A	6.70°	atoms: C4B C5B C10B N1B C2B C3B	10.64°	atoms: C4C C5C C10C N1C C2C C3C	18.58°
	atoms: O2A C11A O1A		atoms: O2B C11B O1B		atoms: O1C C11C O2C	
4	atoms: C2A C3A C4A C5A C10A N1A	32.20°	atoms: C4B C5B C10B N1B C2B C3B	58.63°	atoms: C4C C5C C10C N1C C2C C3C	39.50°
	atoms: O3A C12A O4A		atoms: O4B C12B O3B		atoms: O4C C12C O3C	
(13) [Er ₂ (Qdca) ₃ (H ₂ O) ₄]·4H ₂ O						
A-Qdca			B-Qdca		C-Qdca	
2	atoms: N1A C2A C3A C4A C5A C10A	8.20°	atoms: C4B C5B C10B N1B C2B C3B	11.70°	atoms: N1C C10C C5C C4C C3C C2C	8.74°
	atoms: O2A C11A O1A		atoms: O1B C11B O2B		atoms: O1C C11C O2C	
4	atoms: N1A C2A C3A C4A C5A C10A	44.51°	atoms: C4B C5B C10B N1B C2B C3B	69.12°	atoms: N1C C10C C5C C4C C3C C2C	82.27°
	atoms: O3A C12A O4A		atoms: O4B C12B O3B		atoms: O3C C12C O4C	

Table S24. Data of thermogravimetric analysis.

Neodymium complexes	ΔT_1 (°C)	Mass loss (%)	ΔT_2 (°C)	Mass loss (%)	ΔT_3 (°C)	Mass loss (%)	ΔT_4 (°C)	Mass loss (%)	ΔT_5 (°C)	Mass loss (%)
100°C	30-135	2.38	135-357	7.49	357-527	50.53	527-592	4.19	592-697	2.69
120°C	30-122	3.91	122-345	8.33	345-522	48.81	522-587	4.40	587-680	3.12
150°C	30-304	10.54	-	-	304-487	42.75	487-591	11.23	591-675	3.83
Europium complexes	ΔT_1 (°C)	Mass loss (%)	ΔT_2 (°C)	Mass loss (%)	ΔT_3 (°C)	Mass loss (%)	ΔT_4 (°C)	Mass loss (%)	ΔT_5 (°C)	Mass loss (%)
100°C	30-121 121-165*	4.67 2.17*	165-326	6.02	326-443	30.69	443-516	49.25	516-628	5.81
120°C	30-143	3.86	143-294	6.85	294-430	25.83	430-516	23.86	516-667	5.81
150°C	30-153	7.07	153-285	4.28	285-443	37.42	443-534	14.52	534-638	3.98
Terbium complexes	ΔT_1 (°C)	Mass loss (%)	ΔT_2 (°C)	Mass loss (%)	ΔT_3 (°C)	Mass loss (%)	ΔT_4 (°C)	Mass loss (%)	ΔT_5 (°C)	Mass loss (%)
100°C	30-122	3.63	122-325	8.06	325-704	53.08	-	-	-	-
120°C	30-132	4.43	132-314	6.97	314-689	53.73	-	-	-	-
150°C	30-323	10.47	323-712	52.00	-	-	-	-	-	-
Erbium complexes	ΔT_1 (°C)	Mass loss (%)	ΔT_2 (°C)	Mass loss (%)	ΔT_3 (°C)	Mass loss (%)	ΔT_4 (°C)	Mass loss (%)	ΔT_5 (°C)	Mass loss (%)
100°C	30-114	4.76	114-190* 190-330	3.58* 5.09	330-570	50.57	-	-	570-720	2.00
120°C	30-144	9.69	144-192* 192-303	2.25* 2.72	303-544	48.32	-	-	544-723	2.90
150°C	30-326*	9.52	-	-	326-573	46.10	-	-	573-741	3.85

Table S25. The main crystallographic data for [Gd₂(Qdca)₃(H₂O)₄]·H₂O.

Compound	[Gd ₂ (Qdca) ₃ (H ₂ O) ₄]·H ₂ O
Empirical formula	C ₃₃ H ₂₅ N ₃ O ₁₇ Gd ₂
Formula weight	1049.5
T /K	295(2)
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
a /Å	9.8314(1)
b /Å	12.3257(2)
c /Å	14.1759(1)
α /°	89.643(9)
β /°	82.577(1)
γ /°	86.612(1)
Volume /Å ³	1700.44(1)

Mgr Dmytro Vlasyuk

Lublin, 20.09.2023

Katedra Chemii Ogólnej, Koordynacyjnej i Krystalografii

Instytut Nauk Chemicznych

Wydział Chemii UMCS

Plac Marii Curie-Skłodowskiej 2

20-031 Lublin

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w niżej wymienionej pracy:

Vlasyuk, D.; Łyszczek, R.; Mazur, L.; Pladzyk, A.; Hnatejko, Z.; Woźny, P. A Series of Novel 3D Coordination Polymers Based on the Quinoline-2,4-Dicarboxylate Building Block and Lanthanide(III) Ions—Temperature Dependence Investigations. *Molecules* 2023, 28 (17), 6360. <https://doi.org/10.3390/molecules28176360>. – mój udział polegał na opracowaniu koncepcji prowadzonych badań, przeprowadzeniu syntezy związków kompleksowych jonów Nd(III), Eu(III), Tb(III) i Er(III), wykonaniu pomiarów dyfraktometrycznych oraz rozwiązaniu struktur krystalicznych i opracowaniu danych strukturalnych; wykonaniu pomiarów spektroskopowych w podczerwieni, wykonaniu analizy termicznej związków, wykonaniu pomiarów luminescencyjnych. Interpretacji i opisie otrzymanych wyników badań, przygotowaniu manuskryptu oraz udzielenie odpowiedzi recenzentom i naniesienie poprawek.

Dmytro Vlasyuk

Mgr Dmytro Vlasyuk

dr hab. Renata Łyszczek, prof. UMCS

Lublin, 20.09.2023

Katedra Chemii Ogólnej, Koordynacyjnej i Krystalografii

Instytut Nauk Chemicznych

Wydział Chemii UMCS

Plac Marii Curie-Skłodowskiej 2

20-031 Lublin

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w niżej wymienionej pracy:

Vlasyuk, D.; Łyszczek, R.; Mazur, L.; Pladzyk, A.; Hnatejko, Z.; Woźny, P. A Series of Novel 3D Coordination Polymers Based on the Quinoline-2,4-Dicarboxylate Building Block and Lanthanide(III) Ions—Temperature Dependence Investigations. *Molecules* 2023, 28 (17), 6360. <https://doi.org/10.3390/molecules28176360>. – mój udział polegał na opiece merytorycznej podczas planowania oraz realizacji prac badawczych, udziale w interpretacji oraz dyskusji wyników badań, współudziale w opracowaniu koncepcji pracy, przygotowaniu oraz redakcji publikacji.



dr hab. Renata Łyszczek, prof. UMCS

dr hab. Liliana Mazur
Katedra Chemii Ogólnej, Koordynacyjnej i Krystalografii
Instytut Nauk Chemicznych
Wydział Chemii UMCS
Plac Marii Curie-Skłodowskiej 2
20-031 Lublin

Lublin, 20.09.2023 r.

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w niżej wymienionej pracy:

Vlasyuk, D.; Łyszczek, R.; Mazur, L.; Pladzyk, A.; Hnatejko, Z.; Woźny, P. A Series of Novel 3D Coordination Polymers Based on the Quinoline-2,4-Dicarboxylate Building Block and Lanthanide(III) Ions—Temperature Dependence Investigations. *Molecules* 2023, 28 (17), 6360. <https://doi.org/10.3390/molecules28176360>, mój udział polegał na wykonaniu pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej na monokryształach i rozwiązaniu struktur kompleksów.

Liliana Mazur
dr hab. Liliana Mazur



WYDZIAŁ
CHEMICZNY



dr hab. inż. Agnieszka Pladzyk, prof. PG
Katedra Chemii Nieorganicznej
Wydział Chemiczny
Politechnika Gdańska
Narutowicza 11/12
80-233 Gdańsk

Gdańsk, 21.09.2023

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w niżej wymienionej pracy:

Vlasyuk, D.; Łyszczek, R.; Mazur, L.; **Pladzyk, A.**; Hnatejko, Z.; Woźny, P. A Series of Novel 3D Coordination Polymers Based on the Quinoline-2,4-Dicarboxylate Building Block and Lanthanide(III) Ions—Temperature Dependence Investigations. *Molecules* 2023, 28 (17), 6360. <https://doi.org/10.3390/molecules28176360>

– mój udział polegał na wykonaniu pomiarów UV-vis w cieple stałym dla związków otrzymanych przez p. Dmytro Vlasyuka, przeprowadzenie analizy otrzymanych wyników i przygotowanie danych wraz z opisem do powyższej publikacji.



dr hab. inż. Agnieszka Pladzyk, prof. PG

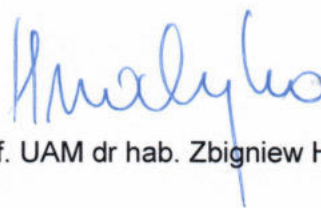
prof. UAM dr hab. Zbigniew Hnatejko
Zakład Ziem Rzadkich
Wydział Chemii
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8
61-614 Poznań

Poznań, 22.09.2023 r.

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w niżej wymienionej pracy:

Vlasyuk, D.; Łyszczek, R.; Mazur, L.; Pladzyk, A.; Hnatejko, Z.; Woźny, P.; A Series of Novel 3D Coordination Polymers Based on the Quinoline-2,4-Dicarboxylate Building Block and Lanthanide(III) Ions - Temperature Dependence Investigations. *Molecules* 2023, 28 (17), 6360. <https://doi.org/10.3390/molecules28176360>. – mój udział polegał na rejestracji, interpretacji i opisie widm emisyjnych.



prof. UAM dr hab. Zbigniew Hnatejko

dr Przemysław Woźny
Zakład Ziem Rzadkich
Wydział Chemii
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8
61-614 Poznań

Poznań, 21.09.2023


OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w niżej wymienionej pracy:

Vlasyuk, D.; Lyszczek, R.; Mazur, L.; Pladzyk, A.; Hnatejko, Z.; Woźny, P. *A Series of Novel 3D Coordination Polymers Based on the Quinoline-2,4-Dicarboxylate Building Block and Lanthanide(III) Ions—Temperature Dependence Investigations*. **Molecules** **2023**, 28 (17), 6360. <https://doi.org/10.3390/molecules28176360>.

Mój udział polegał na rejestracji i analizie widm emisji w zakresie NIR, wydajności kwantowej oraz czasów zaniku luminescencji.

dr Przemysław Woźny



A4. Vlasyuk, D.; Łyszczek, R.; Podkościelna, B.; Puszka, A.; Hnatejko, Z.; Stankevič, M.; Głuchowska, H. Luminescent Hybrid BPA.DA-NVP@Eu₂L₃ Materials: In Situ Synthesis, Spectroscopic, Thermal, and Mechanical Characterization. *Materials* 2023, 16 (19), 6509. <https://doi.org/10.3390/ma16196509>.

Article

Luminescent Hybrid BPA.DA-NVP@Eu₂L₃ Materials: In Situ Synthesis, Spectroscopic, Thermal, and Mechanical Characterization

Dmytro Vlasyuk ^{1,*}, Renata Łyszczek ^{1,*}, Beata Podkościelna ², Andrzej Puszka ², Zbigniew Hnatejko ³, Marek Stankevič ⁴ and Halina Głuchowska ¹

¹ Department of General and Coordination Chemistry and Crystallography, Faculty of Chemistry, Institute of Chemical Sciences, Maria Curie-Skłodowska University, M. C. Skłodowskiej Sq. 2, 20-031 Lublin, Poland; halina.gluchowska@mail.umcs.pl

² Department of Polymer Chemistry, Faculty of Chemistry, Institute of Chemical Sciences, Maria Curie-Skłodowska University, Gliniana 33, 20-614 Lublin, Poland; beata.podkoscielna@mail.umcs.pl (B.P.); andrzej.puszka@mail.umcs.pl (A.P.)

³ Department of Rare Earths, Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University in Poznań, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań, Poland; zbigniew.hnatejko@amu.edu.pl

⁴ Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, Institute of Chemical Sciences, Marie Curie-Skłodowska University, Gliniana 33, 20-614 Lublin, Poland; marek.stankevic@mail.umcs.pl

* Correspondence: dmytro.vlasyuk@mail.umcs.pl (D.V.); renata.lyszczek@mail.umcs.pl (R.Ł.)

Abstract: A series of homogeneous hybrid BPA.DA-NVP@Eu₂L₃ materials were obtained through an in situ approach where the luminescent dopant was formed at the molecular level with different contents (0.1; 0.2; 0.5; 1; and 2% by weight). A Europium(III) complex (Eu₂L₃) with quinoline-2,4-dicarboxylic acid was applied as a luminescence additive while a polymer matrix consisted of a combination of bisphenol A diacrylate (BPA.DA) and N-vinylpyrrolidone (NVP) monomers. Synthesis steps and the final materials were monitored by NMR and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The emission, excitation spectra, lifetime, and quantum yield measurements were applied for the determination of the photophysical characteristics. The thermal and mechanical properties of the obtained materials were tested via thermal analysis methods (TG/DTG/DSC and TG-FTIR) in air and nitrogen atmospheres, dynamic mechanical analysis (DMA), and hardness and bending measurements. Generally, even a small addition of the metal complex component causes changes in the thermal, mechanical, and luminescent properties. Hybrid materials with a greater europium complex content are characterized by a lower stiffness and hardness while the heterogeneity and the flexibility of the samples increase. A very small amount of an Eu₂L₃ admixture (0.1% wt.) in a hybrid material causes an emission in the red spectral range and the luminescence intensity was reached for the BPA-DA-NVP@1%Eu₂L₃ material. These materials may be potentially used in chemical sensing, security systems, and protective coatings against UV.

Keywords: hybrid materials; polymeric matrix; metal complex; thermal properties; luminescence; mechanical properties; hardness; dynamic mechanical analysis

Citation: Vlasyuk, D.; Łyszczek, R.; Podkościelna, B.; Puszka, A.; Hnatejko, Z.; Stankevič, M.; Głuchowska, H. Luminescent Hybrid BPA.DA-NVP@Eu₂L₃ Materials: In Situ Synthesis, Spectroscopic, Thermal, and Mechanical Characterization. *Materials* **2023**, *16*, x. <https://doi.org/10.3390/xxxxx>

Academic Editor: Luca Malfatti

Received: 30 August 2023

Revised: 26 September 2023

Accepted: 26 September 2023

Published: date



Copyright: © 2023 by the authors. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

From year to year, the tendency to develop and obtain new hybrid materials with specific properties is growing. This is due, among others, to the wide application spectrum of such materials and the high requirements for their properties, such as good thermal stability and mechanical strength. The combination of inorganic and organic components allows for obtaining hybrid materials with advanced properties that are widely used in modern fields, such as chemical sensors, optoelectronics, laser systems, environmental protection, medicine, etc. [1–9].

Polymer matrices play an important role in the process of construction of hybrid materials. They have a direct impact on such properties as flexibility, refractive index, conductivity, density, thermal stability, and mechanical strength. A properly selected polymer matrix will mainly determine the form and structure of the obtained material; therefore, before designing a new material, selecting and synthesizing the appropriate matrix is a very important stage. Widely used polymer matrices are PMMA, PVA, PLA, PAN, PBO, PA6, PDMS, PLGA, NVP, and BPA.DA, PSS, EGDMA, PEG, epoxy, cellulose, etc. Polymer matrices are mainly composed of synthetic molecules, monomers, and polymer-based materials, structurally distinguished as coatings and carriers, while compositionally, they consist of hydrogels, layer-by-layer (LbL) assemblies, polymer brushes, and block copolymer structures [10–15].

Inorganic compounds and metal complexes are utilized as functional additives for polymer matrices due to their good magnetic and optical properties, which, together with high chemical and thermal stability, allow for their use in various operating conditions. These additives are incorporated into the structure of the polymer matrix through various types of interactions (e.g., electrostatic attraction, hydrogen bonds, covalent bonds, Van der Waals forces) at the molecular level, allow for improving the properties of the pure matrix, and/or introducing additional functions, thus creating new materials [16–21].

The choice of the appropriate method for the synthesis of hybrid material is essential in the formation of a material with the desired properties. The dispersion and homogenization of monomers and functional additives in the polymeric hybrid materials are key factors influencing their mechano-physical properties. There are two possible main ways of combining the polymer-inorganic components: in situ or ex situ. The in situ method consists of the formation of the polymer part and dopant simultaneously during the formation of the hybrid material [22]. On the other hand, the ex situ method involves the formation of polymeric and inorganic components separately, and the hybrid material is created when they are combined [17,18,23–27]. Both of the presented general methods for the synthesis of hybrid materials have their advantages and disadvantages. The in situ method ensures a high level of homogenization and dispersion of material components which is the obvious benefit of such a method. Additionally, the formation of active dopant particles is often associated with direct bonding to the polymer backbone of the matrix through functional groups. In the ex situ method, the incorporation of a pre-synthesized dopant into the polymeric matrix can lead to inhomogeneity that negatively impacts on the material properties. Adding an admixture with a confirmed chemical composition is a positive aspect of this synthesis approach [24,26,28,29]. Hybrid material synthesis often involves a combination of these approaches that are tailored to the properties of the material's components [1,2,13].

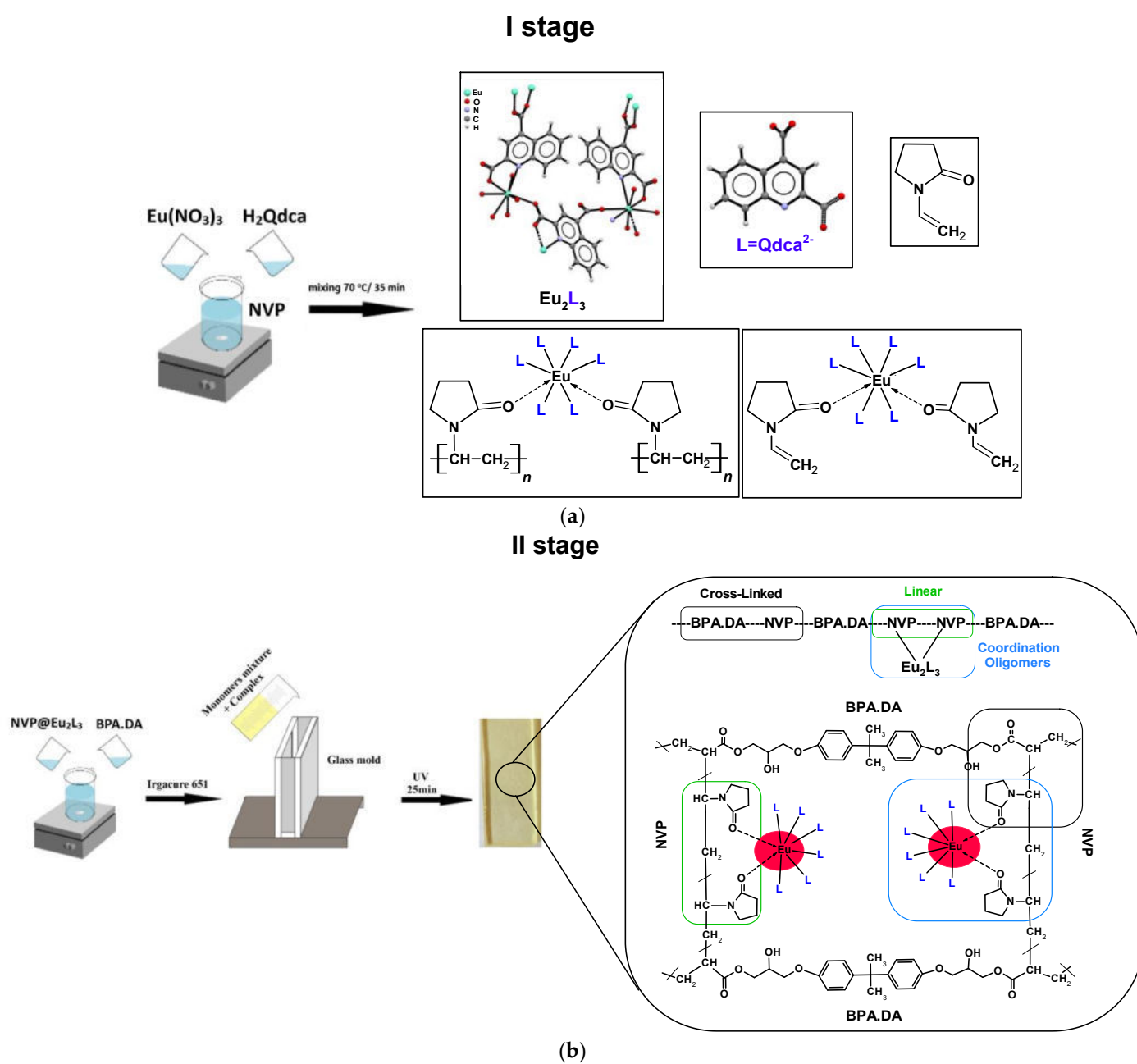
Lanthanide compounds, particularly europium(III) complexes, are commonly utilized as luminescent additives in multifunctional materials [2,30–38]. The low emission efficiency of lanthanide ions which is related to poor light absorption can be obtained by a complex formation in which the organic ligand plays the role of an “antenna”. Such a ligand effectively transfers the absorbed energy to the europium ions, improving the f-f transitions and thus increasing the red luminescence [2,39–43]. The incorporation of a lanthanide complex as admixtures in polymeric matrices during the synthesis routes mentioned above gives materials in block forms [30,32,44] while hybrid materials in film forms are often formed as the result of solvent evaporation from the mixture dissolved and synthesized in the solid metal complex and matrix [45].

Herein, we present investigations aimed at the two-stage in situ synthesis and characterization of BPA.DA-NVP@Eu₂L₃ hybrid materials on the grounds of the bisphenol A glycerolate diacrylate and N-vinylpyrrolidone monomers as the polymeric matrix and europium(III) quinoline-2,4-dicarboxylate complex (Eu₂L₃) as a luminescent dopant. This metal complex was chosen based on our previous studies on the structure and properties of the lanthanide coordination polymers constructed from a quinoline-2,4-dicarboxylate

ligand which behaves as an effective coordinating agent and sensitizer of Eu(III) ions luminescence [45]. Two-stage synthesis includes the formation of in situ europium(III) complex (Eu_2L_3) at concentrations of 0.1, 0.2, 0.5, 1, and 2% wt. and the main UV photopolymerization process leading to the final uniformly doped polymer materials. A different content of the additive was applied for the purpose of determining the effect of the admixture concentration on the luminescence, thermal, and mechanical properties of the materials which were investigated in detail. Additionally, a pure polymeric matrix as well as hybrid materials based on the precursors of the europium(III) complex, i.e., $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ and quinoline-2,4-dicarboxylic acid (H_2L), were obtained and tested. A comparison of the properties of these materials with the hybrid materials being the main subject of this study allowed us to better determine the impact of the Eu_2L_3 admixture on the structure and characteristics of the materials. The NMR and infrared spectroscopy were applied for the conformation of the formation of the hybrid materials and a better understanding of the impact of the dopant addition on the polymeric matrix features. The emission, excitation spectra, lifetime, and quantum yield measurements allowed for the determination of the luminescence properties of materials concerning the europium(III) complex content. Thermal stability and thermal decomposition mechanisms both in the oxidative and inert atmosphere were determined via the TG-DTG-DSC and TG-FTIR methods. We have also focused on the estimation of the mechanical properties of hybrid materials functionalized by the europium(III) complex dopant. To the best of our knowledge, these investigations are rather omitted [46] for such types of hybrid materials while they are routinely conducted for pure polymeric matrices [47–49]. Awareness of the mechanical properties of the tested materials will allow for the design of materials with optimal compositions, in which the functional dopant will bring the expected properties (in our case luminescence) [20,42,43,50], without a significant deterioration of the matrix properties or obtaining new features, beneficial in the context of their target application.

2. Results and Discussion

A series of homogeneous hybrid materials were synthesized based on a cross-linked BPA.DA-NVP matrix and europium(III) complex as a luminescent dopant during the UV polymerization process (Figure 1). The in situ approach was utilized to form a luminescent dopant evenly distributed throughout the volume of the hybrid materials. This route allowed for overcoming the problem connected with the solubility of pre-synthesized powder europium(III) quinoline-2,4-dicarboxylate [51] in precursors of the polymeric matrix. Various contents (in stoichiometric ratio 2:3) of metal complex substrates (Table S1), i.e., europium(III) nitrate(V) and quinoline-2,4-dicarboxylic acid (H_2L), were dissolved in N-vinylpyrrolidone to form the in situ coordination dopant (Scheme 1a). Taking into account the fact that not only the incorporated quinoline-2,4-dicarboxylate ligand (as a result of H_2L deprotonation in alkaline NVP solution) will coordinate Eu(III) ions, but also NVP and/or PVP moieties may coordinate metal ions through carbonyl oxygen atoms [52], the formation of different coordination assemblies was assumed (Scheme 1a). Because we are unable to determine the exact composition of the resulting europium(III) complexes, further in the work we will use the abbreviation Eu_2L_3 to define the dopant. In the second stage of the synthesis of the materials, the BPA.DA monomer was mixed with NVP- Eu_2L_3 and the UV polymerization took place, yielding the hybrid BPA.DA-NVP@ Eu_2L_3 materials with a 0.1%, 0.2%, 0.5%, 1%, and 2% concentration of the dopant (Figure 1). For comparative purposes, materials based on the BPA.DA-NVP matrix were obtained, with the addition of individual substrates, 1% wt. of H_2L and 1% wt. of $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$.



Scheme 1. Schemes of the synthesis of hybrid materials with proposed structures of products at **(a)** the first stage of the synthesis of materials with possible formed coordination moieties; **(b)** the second stage of the synthesis of hybrid materials.

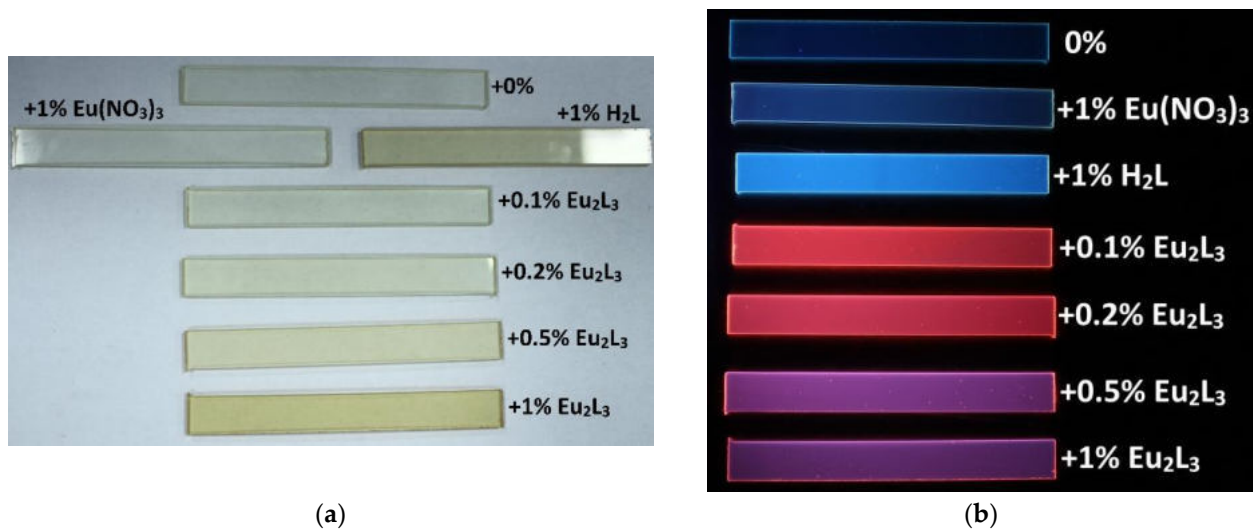


Figure 1. Images of hybrid materials with different contents of the europium(III) complex and substrates used in DMA analysis: (a) in daylight; (b) at UV light (364 nm).

The obtained hybrid materials are characterized by high transparency with a shade of yellow color. Hybrid materials take on a more intense yellow color and are slightly turbid with an increasing concentration of the lanthanide(III) complex (Figure 1a). A comparison of all materials including the free matrix, separate components of the metal dopant as well as those containing different contents of the europium(III) complex allow us to conclude that quinoline-2,4-dicarboxylic acid (or its anion) is responsible for the intensity of the yellow color in the tested samples. It is also worth mentioning that the elasticity of the obtained materials increases with the growing content of the admixture. Material with a 2% content of the dopant is the most elastic.

2.1. NMR Analysis

The course of the formation of the hybrid material has been monitored using the NMR technique. In Figure 2a, the combined ¹H NMR spectra of several samples has been presented. All samples were prepared using chloroform-d as a solvent and in each case, a good solubility suitable for NMR analysis has been achieved.

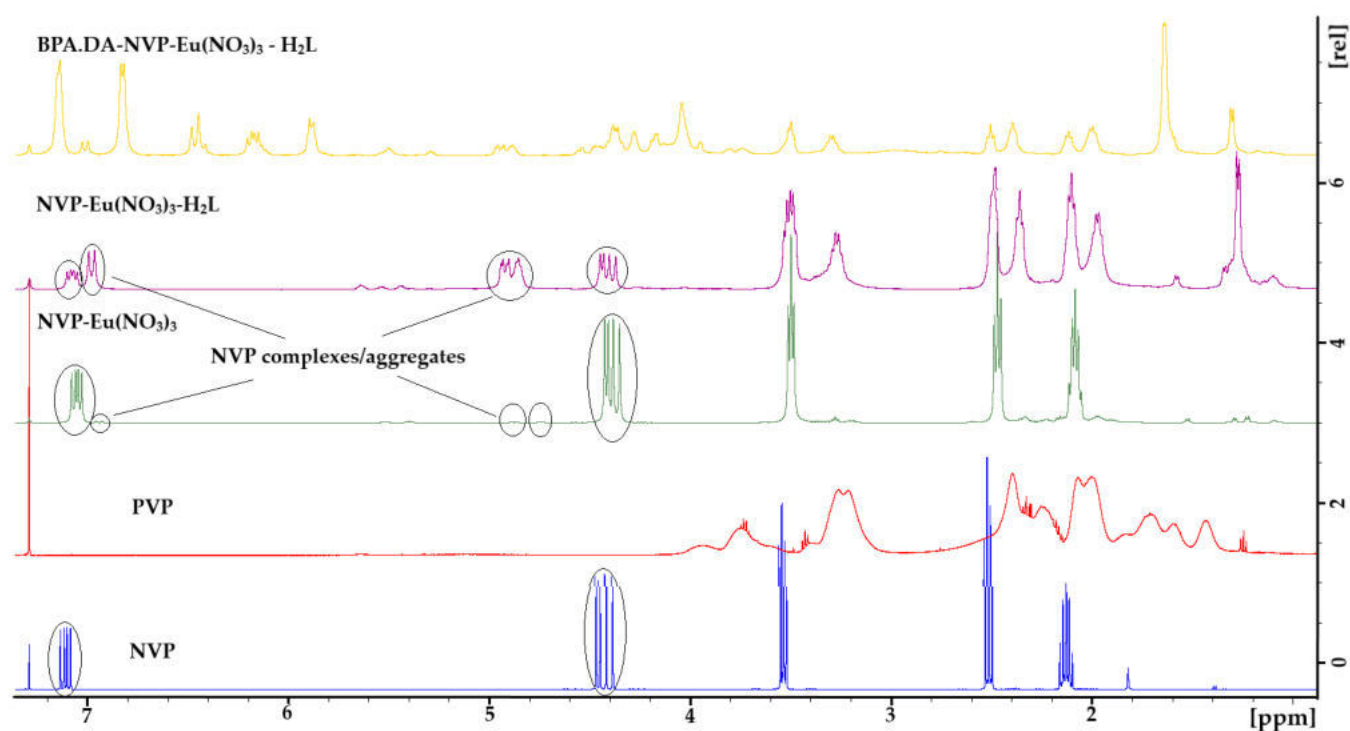


Figure 2. A combined ^1H NMR spectra of NVP (blue), PVP (red), NVP with dissolved $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ (green), NVP with dissolved $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ and ligand (violet), a mixture of NVP, BPA, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$, and ligand (yellow).

The most characteristic signals in N-vinylpyrrolidone (NVP) (blue line), appearing as doublets or a doublet of doublets at 4.40 ppm, 4.46 ppm, and 7.11 ppm, respectively, belong to vinyl moiety bonded to a nitrogen atom. Polymerization of NVP yields polyvinylpyrrolidone (PVP) which lacks signals of this substituent in the ^1H NMR spectra (red line). The mixing of europium(III) nitrate(V) with NVP resulted in a complete dissolution of the salt after a short heating of the mixture at 70 °C. The NMR analysis of this mixture initially showed no additional new signals (spectra not shown) but after heating for 3 h at 70 °C, the ^1H NMR analysis revealed the presence of three new signals in the vinylic region, at 4.69–4.78 ppm, 4.83–4.90 ppm, and 6.94 ppm, respectively (Figure 3). The relative intensity of these three signals (1:1:1) points toward the presence of another compound possessing vinylic moiety. Based on the multiplicity, it can be concluded that there is a strong shielding of the signal of the starting NVP at 7.11 ppm which appears at 4.83–4.90 ppm in the newly formed species and a remarkable deshielding of the signal at 4.40 ppm in the starting NVP which appears at 6.94 ppm in the observed species. The third signal of the vinylic hydrogen appearing at 4.46 ppm in the starting NVP has been observed at 4.69–4.78 ppm, suggesting a small deshielding of the signal. All this also suggests the formation of a complex between the NVP and europium(III) ions and a remarkable change in the electron density around the *N*-vinylamido group. The nature of this complex cannot be judged based on the NMR analysis but based on the literature data, it can be assumed that the coordination occurs through carbonyl oxygen as the more appropriate ligating center of europium [53]. Another interesting feature of the newly formed species derived from NVP was associated with the multiplicity of the analyzed signals. In the starting NVP, the signal at 7.11 ppm appears as a doublet of doublets due to the different coupling constants of a vinylic proton with two protons of a vinylic CH_2 group with the coupling constants being $J_{\text{H-H}} = 9.1$ Hz for *cis* hydrogen and $J_{\text{H-H}} = 15.9$ Hz for *trans* hydrogen, respectively. In the newly formed species, this signal appears as a doublet of doublets with

$J_{\text{H-H}} = 5.4$ Hz for *cis* hydrogen and $J_{\text{H-H}} = 14.4$ Hz for *trans* hydrogen, respectively. Decreasing coupling constant values are usually a consequence of the complex formation between a ligand and a metal center.

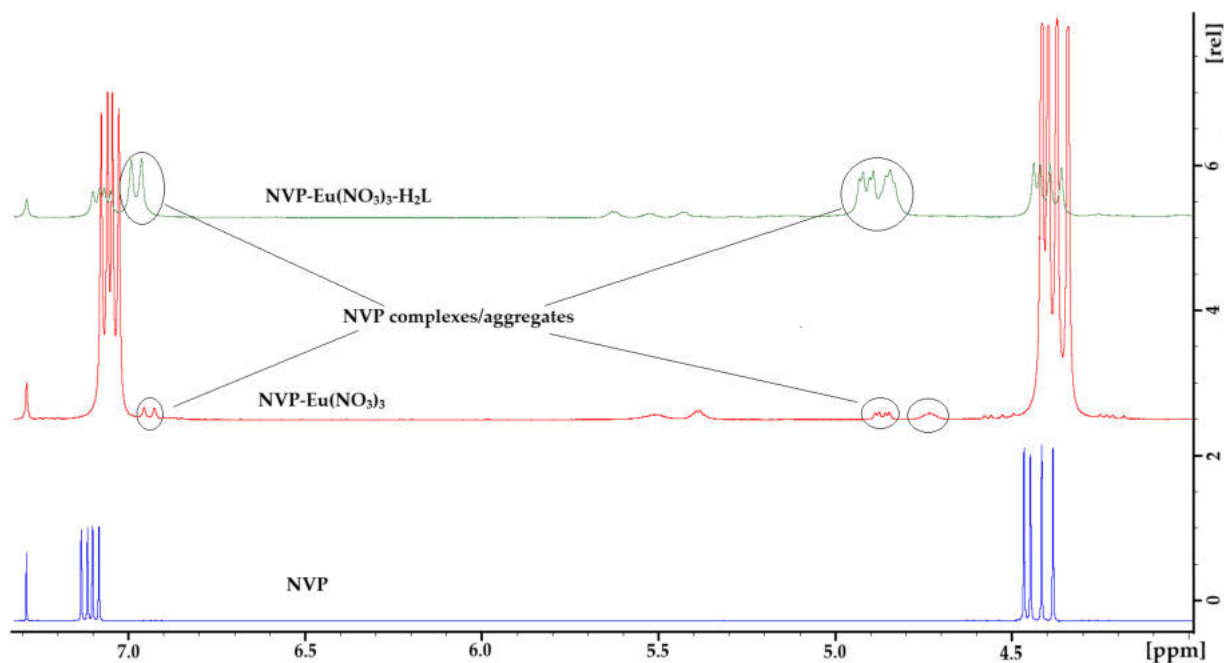


Figure 3. A combined inset of ^1H NMR spectra of NVP (blue), NVP with dissolved $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ (red), and NVP with dissolved $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ and ligand (green).

When both europium(III) salt and a ligand were dissolved in warm NVP (Figure 2, pink line), the intensity of new signals at 4.69–4.78 ppm, 4.83–4.90 ppm, and 6.94 ppm increased remarkably compared to the mixture containing the sole europium salt. This might suggest the formation not only of a $\text{NVP-Eu}_2\text{L}_3$ complex but rather the formation of aggregates containing NVP, europium(III) ions, and a ligand. This could include the formation of relatively stable aggregates via hydrogen bonding between a ligand and NVP but also between two or more NVP molecules.

One should also mention that the formation of PVP via Lewis acid-catalyzed polymerization of NVP has not been detected using the NMR technique although this cannot be completely excluded due to the low sensitivity of the NMR analysis and overlapping of the signals.

2.2. ATR/FTIR Analysis

The comparison of the infrared spectra of the reaction mixture obtained in the first stage of the synthesis ($\text{NVP-Eu}_2\text{L}_3$) with the spectra of the pure NVP monomer and polyvinylpyrrolidone (PVP) suggests that there is a partial linear polymerization of N-vinylpyrrolidone (NVP) to poly-vinylpyrrolidone (PVP) (Figure 4). This is confirmed by the decrease in the intensity of the bands at wavenumbers 1624 and 980 cm^{-1} originating from the stretching $\nu(\text{C}=\text{C})$ and out-of-plane deformation $\gamma(=\text{CH}_2)$ vibrations, respectively, as the result of polymer formation [54]. The polymerization of the NVP monomer is initialized most probably by the formation of europium(III) complexes as can be proposed based on the lack of changes in the intensity of those bands in the FTIR spectra of the $\text{NVP-H}_2\text{L}$ and $\text{NVP-Eu}(\text{NO}_3)_3$ materials. The reaction mixture obtained in the first stage of the synthesis is still characterized by the content of free NVP monomers, which later take part in cross-linking with BPA.DA, and also contains $\text{NVP-Eu}_2\text{L}_3$ coordination oligomers. The infrared spectra of free NVP, $\text{NVP@Eu}(\text{NO}_3)_3$, and $\text{NVP@H}_2\text{L}$ are dominated by a strong

band at 1694 cm^{-1} derived from the stretching vibrations of a carbonyl group $\nu(\text{C}=\text{O})$ characteristic of a five-membered lactam ring. This band is shifted to lower wavenumber 1690 cm^{-1} in the spectrum of the $\text{NVP@Eu}_2\text{L}_3$, most probably as the result of covalent bond formation between the oxygen atom of the carbonyl group and $\text{Eu}(\text{III})$ ion. In the spectrum of PVP, this band appears at 1651 cm^{-1} . The ATR/FTIR spectra of all samples based on NVP exhibit vibrations at 2976 and 2884 cm^{-1} from the asymmetric and symmetric stretching vibrations of methylene groups $\nu(\text{CH}_2)$ as well as bending modes $\delta(\text{CH}_2)$ of such groups at 1421 and 1372 cm^{-1} . The band at 1285 cm^{-1} was ascribed to the stretching $\nu(\text{C}-\text{N})$ vibrations. At 843 cm^{-1} , quite a strong band appears associated with the bending $\delta(\text{C}=\text{H})$ vibrations [55].

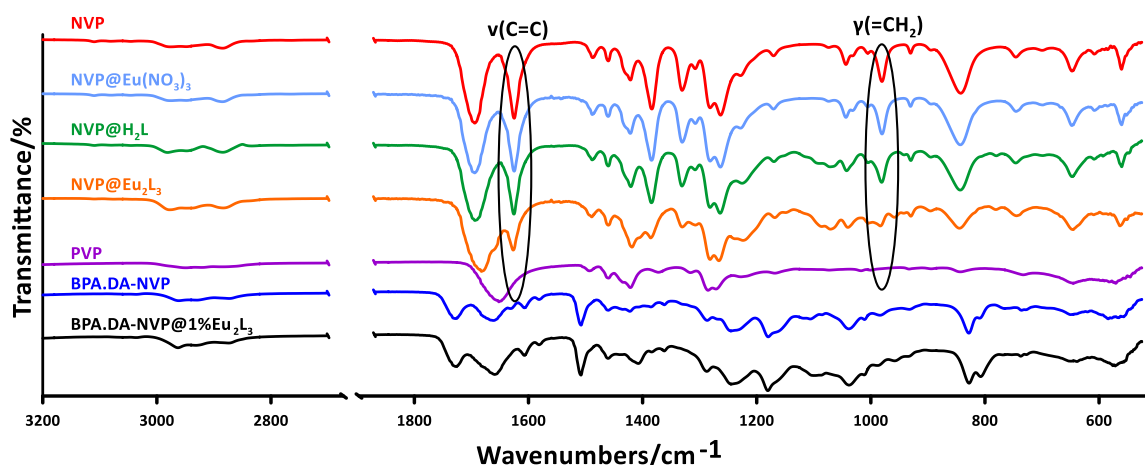


Figure 4. Comparison of the ATR/FTIR spectra of products formed in the first and the second stage of the synthesis of hybrid materials with infrared spectra of dissolved NVP substrates of europium(III) complex, NVP, and PVP.

The infrared spectra of the matrix (BPA-NVP) as well as hybrid materials are given in Figures 4, S1, and S2. All spectra are dominated by the bands derived from the bisphenol A glycerolate diacrylate (BPA.DA) compound. The band from the stretching vibrations of the hydroxyl groups $\nu(\text{OH})$ from BPA.DA is observed in the range of $3100\text{--}3660\text{ cm}^{-1}$. In the spectrum of BPA.DA-NVP, the bands derived from the asymmetrical stretching $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ and symmetrical stretching $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ vibrations are observed at 2961 and 2926 cm^{-1} . The intense bands at 1727 and 1660 cm^{-1} were assigned to the stretching vibrations of the carbonyl groups $\text{C}=\text{O}$ from the N-vinylpyrrolidone and ester moieties. The bands recorded at 1630 , 1606 , and 1507 cm^{-1} were assigned to the stretching vibrations $\nu(\text{C}_{\text{Ar}}\text{C}_{\text{Ar}})$ and $\nu(\text{CN})$ of aromatic and pyrrolidone rings. The combination of bands at 1460 , 1420 , and 1385 cm^{-1} were assigned to the $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$, and $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$, respectively. In the region $1300\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$, the bands' characteristic of the stretching vibrations $\nu(\text{C}-\text{O})$ group of esters is observed from the BPA.DA moieties. The infrared spectra of all obtained hybrid materials exhibit several bands at 1287 , 1244 , 1179 , 1103 , and 1036 cm^{-1} which can be ascribed to the stretching vibrations of $\text{C}-(\text{C}=\text{O})-\text{C}$ and $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ moieties [46]. The out-of-plane deformation $\gamma(\text{C}_{\text{Ar}}\text{H})$ mode of benzene rings appears at 827 cm^{-1} . The bands derived from the ligands of doped complexes are almost invisible in the spectra of the obtained materials due to their low concentrations. Moreover, the bands from the complexes overlapped those from the polymeric matrix.

2.3. Luminescence Properties

The photophysical properties of the hybrid $\text{BPA.DA-NVP@Eu}_2\text{L}_3$ materials doped with different contents of the europium(III) complex with quinoline-2,4-dicarboxylate ligand were studied using the emission, excitation spectra, lifetime, and quantum yield measurements.

The excitation spectra of the BPA.DA-NVP@1%Eu₂L₃ and BPA.DA-NVP@1%Eu(NO₃)₃ are shown in Figure 5. In the case of the BPA.DA-NVP@1%Eu₂L₃ material, a weak, sharp band at 393 nm and one intense broad band, attributed to ligand-centered $\pi-\pi^*$ transitions, with a maximum of 340 nm are present. The spectrum of the BPA.DA-NVP@1%Eu(NO₃)₃ consists of three weak bands corresponding to the $f-f$ transitions in the europium(III) ion. The use of the mentioned excitation wavelength values for these samples provides the typical red luminescence lines of the Eu(III) ion at nearly 580, 595, 620, 650, and 700 nm, attributed to the $^5D_0-^7F_J$ ($J = 0-4$) transitions, respectively.

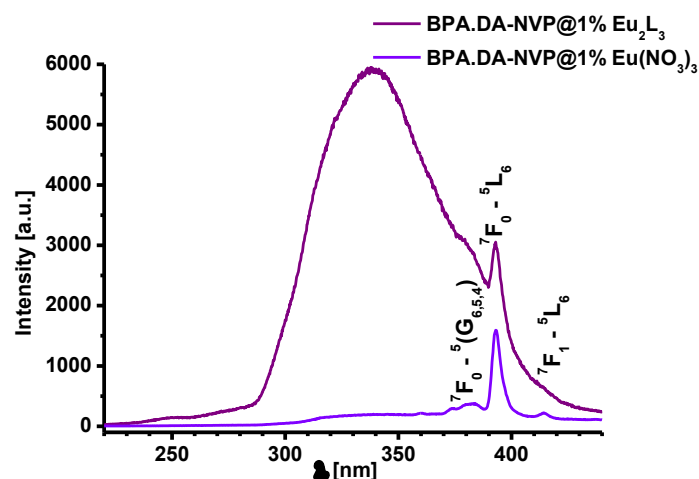


Figure 5. Excitation spectra of BPA.DA-NVP@1%Eu₂L₃ and BPA.DA-NVP@1%Eu(NO₃)₃ materials, $\lambda_{ob} = 618$ nm.

Figure 6 shows the luminescence spectra of the hybrid materials with different concentrations (0.1%, 0.2%, 0.5%, 1%, and 2% wt.) of the Eu₂L₃ complex and for comparison, the BPA.DA-NVP matrix doped with Eu(NO₃)₃ excited with $\lambda = 340$ nm, while Figure S3 shows the emission spectra of the pure matrix and the matrix doped with the H₂Qdca (H₂L) ligand under the same experimental conditions. The emission spectra present the two most intense bands at 594 and 618 nm which are associated with the $^5D_0-^7F_1$ and $^5D_0-^7F_2$ (exhibiting hypersensitivity) transitions. In addition, luminescence from the matrix

w
a
s

o
b
s
e
r
v
e
d

i
n

t
h
e

h
y
b
r
i

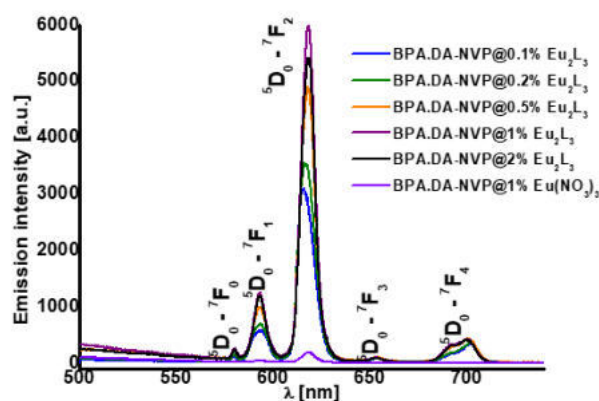


Figure 6. Comparison of the emission intensity of materials with Eu(III) complex and $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ in BPA.DA-NVP matrix, $\lambda_{\text{ex}} = 340 \text{ nm}$.

Table 1 collects the luminescence lifetime results and quantum yields measured for the BPA-DA-NVP@ Eu_2L_3 materials with different concentrations of the europium(III) complexes as well as the ratio of the emission band intensity. The lifetime values were calculated using the bi-exponential decay method (Figure S5) with Equation (1):

$$I = A_1 \times \exp\left(\frac{-x}{\tau_1}\right) + A_2 \times \exp\left(\frac{-x}{\tau_2}\right) \quad (1)$$

where I is the luminescence intensity at time x , A is the amplitude, and τ is the emission lifetime.

Table 1. Spectral characteristics of Eu(III) ion in complex incorporated into BPA.DA-NVP matrix, ($\lambda_{\text{ex}} = 340 \text{ nm}$).

Sample/%	0.1%	0.2%	0.5%	1%	2%
Lifetime $\tau/\mu\text{s}$	$\tau_1 = 78.1 \pm 0.69$ $\tau_2 = 447.3 \pm 0.84$	$\tau_1 = 93.42 \pm 0.58$ $\tau_2 = 460.72 \pm 0.78$	$\tau_1 = 119.29 \pm 0.62$ $\tau_2 = 605.69 \pm 1.56$	$\tau_1 = 143.57 \pm 0.85$ $\tau_2 = 670.30 \pm 1.95$	$\tau_1 = 147.71 \pm 1.06$ $\tau_2 = 535.87 \pm 1.38$
=	5.20	5.07	4.86	4.71	4.50
$\phi/\%$	14.0	11.8	11.8	9.0	9.3

The calculated luminescent lifetimes increase, as in the case of the emission intensity, with the increase in the percentage of the europium(III) complex in the matrix, reaching

the highest values. For the full luminescence characteristics, the emission quantum efficiency was determined for all samples containing the europium(III) dopant. The emission quantum efficiency of the $^5\text{D}_0$ emitting level of the Eu(III) ion was determined according to Equation (2) [57]:

$$\phi = \frac{I_{\text{em Eu}^{3+}}}{I_{\text{ex La}_2\text{O}_3} - I_{\text{ex Eu}^{3+}}} \cdot 100\% \quad (2)$$

where ϕ is the quantum yield, $I_{\text{em Eu}^{3+}}$ is the integrated intensity of the sample luminescence, and $I_{\text{ex La}_2\text{O}_3}$ and $I_{\text{ex Eu}^{3+}}$ are the integrated intensities of the scattered excitation radiation not absorbed by the reference (La_2O_3) and integrated intensities of the scattered excitation light for the investigated material, respectively. All procedures were carried out in accordance with [56,57]. The sample containing 0.1% of the Eu(III) complex reached the highest ϕ values among these materials. The determined-by-us values of the absolute luminescent quantum yields (ϕ) of the $^5\text{D}_0$ europium ion excited state, measured using an

integrating sphere, are similar or lower than those of the silica–polymeric and mesoporous hybrids containing these ions [58–61].

The lack of correlation between the lifetime and emission quantum yields is probably due to specific interactions between the ligand and the matrix and/or Eu(III) ions with the matrix, which influence these parameters [62].

2.4. Thermal Analysis in Air Atmosphere

Taking into account the profiles of the TG and DTG curves (Figure 7), it can be a statement that the thermal decomposition of all investigated samples occurs in the main three overlapping stages (Table 2). Additionally, the increase in the additive content results in a more complex decomposition process. The first mass loss took place in the temperature range of 90–355 °C and is generally connected with continuous mass changes in the range of 8.7–37.8%. The greatest mass loss in this stage was observed for the BPA.DA-NVP@2%Eu₂L₃ material. The next step in the decomposition of the tested samples was recorded in the range of 256–474 °C accompanied by significant mass changes of 36.3–69.8%. The last stage of thermal degradation was observed in the range of 445–645 °C with a mass loss of 22.5–29.0%.

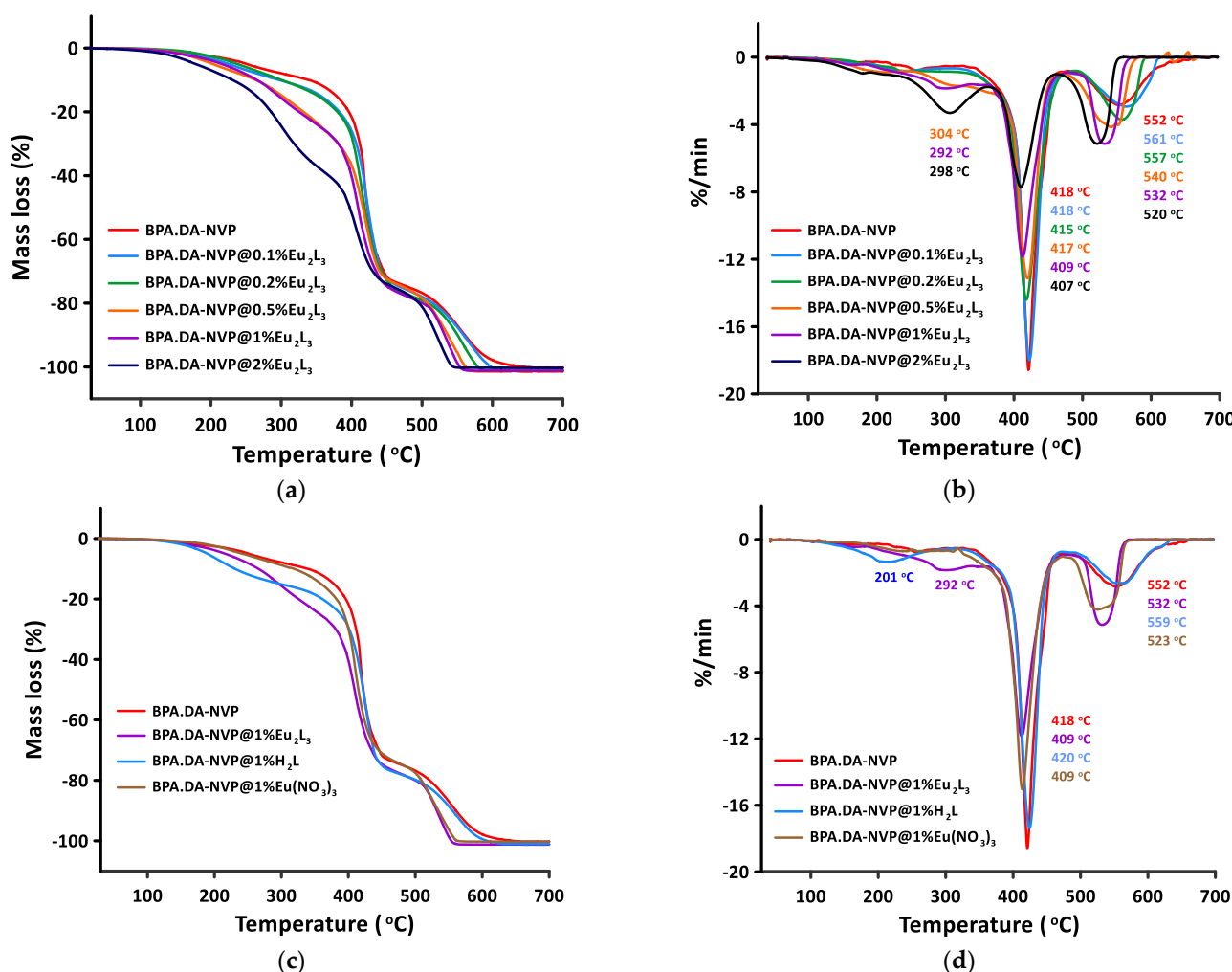


Figure 7. Comparison of TG and DTG curves of tested samples in air atmosphere: (a) TG and (b) DTG of the BPA.DA–NVP matrix and hybrid materials (BPA.DA-NVP@0.1/0.2/0.5/1/2%Eu₂L₃); (c) TG and (d) DTG of the BPA.DA-NVP matrix and materials doped with @1%Eu₂L₃/H₂L/Eu(NO₃)₃. The temperatures of the maximum rates of mass losses (T_{DTGmax}) along with DTG curves are given.

Table 2. Thermal data for investigated materials’ decomposition in air atmosphere.

Materials	Stage I		Stage II		Stage III	
	Temperature Range (°C)	Mass Loss (%)	Temperature Range (°C)	Mass Loss (%)	Temperature Range (°C)	Mass Loss (%)
BPA.DA-NVP	105–323	8.7	323–458	63.9	458–645	26.8
BPA.DA-NVP@0.1%Eu ₂ L ₃	117–321	10.9	321–459	62.2	459–610	27.1
BPA.DA-NVP@0.2%Eu ₂ L ₃	144–262	6.3	262–472	69.8	472–585	24.1
BPA.DA-NVP@0.5%Eu ₂ L ₃	122–256	8.8	256–445	62.2	445–563	29
BPA.DA-NVP@1%Eu ₂ L ₃	115–345	23.2	345–474	54.1	474–553	22.4
BPA.DA-NVP@2%Eu ₂ L ₃	90–355	37.8	355–453	36.2	453–545	25.8
BPA.DA-NVP@1%Eu(NO ₃) ₃	128–334	10.8	334–468	61.9	468–564	27.3
BPA.DA-NVP@1%H ₂ L	115–310	14.9	310–467	61.4	467–627	23.7

The profiles of the DTG curves along with the temperature of the maximum rate of mass loss (T_{DTGmax}) in the main three steps confirm changes in the mechanisms of the thermal decomposition of the tested samples due to the effect of the dopant addition (Figure 7b,d).

The thermal behavior stability (Figure 7) of the studied materials was described in relation to the temperature of specific mass losses, given in Table 3. As can be suggested from the thermal data, the addition of Eu(NO₃)₃ increases the thermal stability of the material in comparison to the parent matrix, taking into account the temperature of the 1% mass loss. A similar effect was observed for the BPA.DA-NVP@0.2%Eu₂L₃ material. The incorporation of 1% wt. of H₂L as well as 0.1, 0.5, 1, and 2% of Eu₂L₃ leads to the decrease in the thermal stability by 18, 7, 4, 7, and 32 °C, respectively. The greatest decrease in the temperature was observed for the highest amount of metal complex addition (2% wt. of Eu₂L₃). At a higher temperature, the investigated materials started to decompose. It is worth mentioning that the shapes of the TG–DTG curves of the BPA.DA-NVP, BPA.DA-NVP@0.1%Eu₂L₃, BPA.DA-NVP@0.2%Eu₂L₃, and BPA.DA-NVP@1%Eu(NO₃)₃ materials up to about 450 °C are very similar. This observation points to the fact that the supplementation of the polymeric matrix by a very small amount of metal complex or inorganic salt does not change its thermal properties drastically. The temperature recorded at mass losses of 5, 20, and 50% for these materials is lower by 11–24, 12–17, and 1–7 °C in relation to the free matrix. For the BPA.DA-NVP@0.5%Eu₂L₃, BPA.DA-NVP@1%Eu₂L₃, BPA.DA-NVP@2%Eu₂L₃, and BPA.DA-NVP@1%H₂L materials, the temperature changes in the abovementioned mass losses regarding the matrix are 35–72, 35–111, and 1–25 °C, respectively. The materials containing 0.5, 1, and 2% wt. of the europium(III) complex as well as 1% wt. of H₂L show an additional mass loss in the temperature range of 200–400 °C.

Table 3. Comparison of thermal behavior of investigated materials in air/nitrogen atmosphere.

Mass Loss (%)	Temperature (°C) for Materials BPA.DA-NVP with Different Content of Metal Complex and Substrates in Air/Nitrogen Atmosphere							
	0% Eu ₂ L ₃	0.1% Eu ₂ L ₃	0.2% Eu ₂ L ₃	0.5% Eu ₂ L ₃	1% Eu ₂ L ₃	2% Eu ₂ L ₃	1	1% H ₂ L
1	144/106	137/145	165/164	140/155	137/145	112/123	153/161	126/140
5	251/223	227/238	238/239	203/226	216/211	179/179	240/246	189/200
20	396/398	384/391	379/384	331/356	325/321	285/278	382/385	361/376
50	422/430	423/420	418/420	416/413	409/406	397/392	415/409	421/420

The shapes of the DTG curves (Figure 7b,d) allow for concluding that the highest rate of mass loss in the first stage (I) of the decomposition of the tested materials is observed for the material doped with 2% wt. of Eu₂L₃. In the second stage (II) of the decomposition of the materials, the highest rate and T_{DTGmax} were observed for the free matrix, BPA.DA-NVP@1%H₂L, and BPA.DA-NVP@0.1%Eu₂L₃. The addition of Eu(NO₃)₃ and increase in the additive contents (above 0.1% wt. of Eu₂L₃) lead to the decrease in the temperature of

the maximum rate of mass loss while the incorporation of H₂L very slightly increases such a temperature. The highest rate and the lowest T_{DTGmax} in the third stage of the decomposition of the investigated materials were noticed for the BPA.DA-NVP@1%Eu₂L₃ and BPA.DA-NVP@2%Eu₂L₃. On the other hand, the lowest rate of mass loss and highest T_{DTGmax} in this stage of decomposition were noticed for the free matrix, BPA.DA-NVP@1%H₂L, BPA.DA-NVP@0.1%Eu₂L₃, and BPA.DA-NVP@0.2%Eu₂L₃.

The DSC curves (Figures S6 and S7) recorded up to about 450 °C are dominated by overlapping and hardly distinguishable endothermic effects, most likely due to the melting of the polymeric matrix and cleavage of covalent bonds in polymeric frameworks and applied dopants. The thermal cracking inside the materials gives fragments of polymer molecules that burn at higher temperatures. All materials above 450 °C show the second distinct mass loss, which provides a total decomposition of the tested materials. The highest rate of mass change and the lowest temperature of T_{DTGmax} were observed for the materials with the highest content of Eu₂L₃ (1% wt. and 2%wt.) and containing Eu(NO₃)₃. The free matrix BPA.DA-NVP and BPA.DA-NVP@1%H₂L materials decompose at the highest temperature. This last step of mass loss is accompanied by a strong exothermic effect visible on the DSC curves at a maximum temperature of 500–550 °C caused by the burning processes of organic moieties present in the solid residues formed in the earlier processes. Only traces of Eu₂O₃ as the solid products of the materials' decomposition were observed for materials with 1 and 2% wt of the complex.

2.5. Thermal Analysis in Nitrogen

The thermal behavior of the tested samples was also investigated in the nitrogen atmosphere (Table 3, Figure 8). Regarding the temperature at the 1% mass loss for the TG curves, the increase in thermal stability in the nitrogen atmosphere in comparison to the oxidative atmosphere is observed for all hybrid materials. Similarly, as in the air, the BPA.DA-NVP@0.2%Eu₂L₃ and BPA.DA-NVP@1%Eu(NO₃)₃ materials are characterized by the highest stability. It is noteworthy to mention that the free matrix shows the lowest temperature at a 1% mass loss. Further heating results in gradual mass losses of the materials in two main stages. The profiles of the TG curves and thermal data clearly show that the incorporation of greater amounts of dopants causes the decomposition process shifts toward a lower temperature. This trend is especially seen for mass losses higher than 5%. In general, the overall effect of the increased amount of additives on the stability is in agreement with those observed in the air atmosphere but this influence is more expectable. Above ca. 350 °C, the second stage of decomposition with a rapid mass loss up to ca. 500 °C can be distinguished (for hybrid materials at lower temperatures). In this stage, the free matrix shows the highest rate of mass loss as well as T_{DTGmax} temperature. The increase in the metal complex content in the hybrid materials results in the decrease in the T_{DTGmax} temperature. Further heating causes only very small mass changes and leads to the formation of solid residues (6.7–13.2%), i.e., unburnt carbon and europium(III) oxide (for materials containing europium compound).

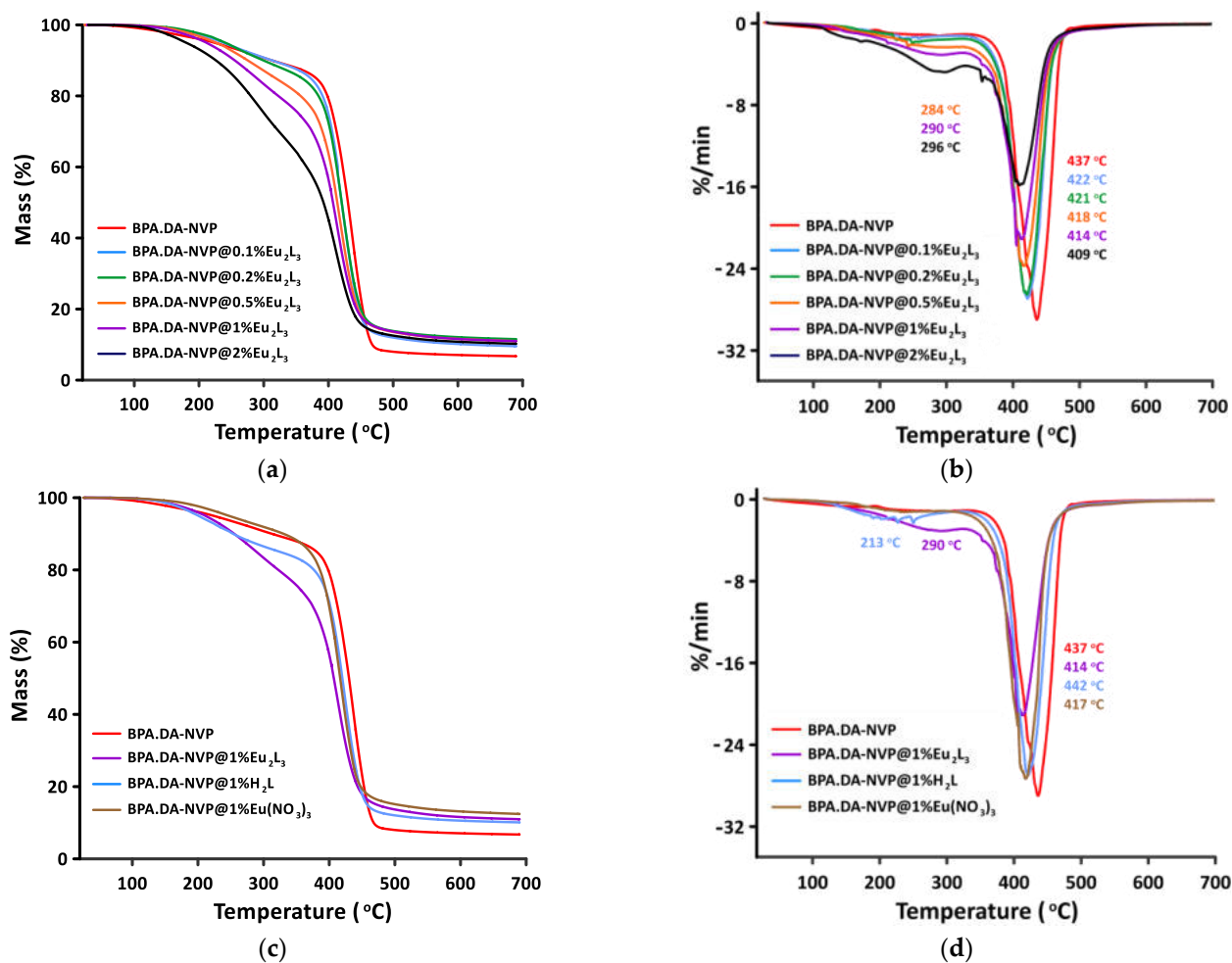


Figure 8. Comparison of TG and DTG curves of tested samples in nitrogen atmosphere: (a) TG and (b) DTG of the BPA.DA–NVP matrix and hybrid materials (BPA.DA–NVP@0.1/0.2/0.5/1/2% Eu_2L_3); (c) TG and (d) DTG of the BPA.DA–NVP matrix and materials doped with @1% $\text{Eu}_2\text{L}_3/\text{H}_2\text{L}/\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$. The temperatures of the maximum rates of mass losses (T_{DTGmax}) along with DTG curves are given.

The pyrolysis process of the BPA.DA–NVP and BPA.DA–NVP@2% Eu_2L_3 was also monitored by recording the FTIR spectra of the decomposition of the gaseous products in nitrogen (Figure 9). The stacked infrared spectra of the evolved products of the material degradation show that molecules of water, carbon dioxide, and pyrrolidone derivatives are evolved at first (Figure S8). Decomposition of the matrix leads to the release of such gases after 5 min of heating (127 °C) while for the hybrid material, after 4 min (110 °C). The weak bands of stretching and deformation vibrations of the water molecules are observed in the ranges of 4000–3500 and 1800–1300 cm^{-1} , respectively. Carbon dioxide molecules give bands in the ranges of 2358–2310 and 700–600 cm^{-1} (the strongest at 668 cm^{-1}) due to the stretching and deformation vibration modes. One of the main products of material degradation is 2-pyrrolidone as the product of the polymeric matrix degradation. The most intense band appears at 1750 cm^{-1} due to the stretching vibrations of the carbonyl group from the lactam ring. The bands at 2969, 2884 cm^{-1} , and those at 1386 and 1269 cm^{-1} , are ascribed to the stretching and deformation vibrations of the aliphatic C–H groups and the stretching vibrations of the C–N group. The confirmation of 2-pyrrolidone formation is also a band at 3481 cm^{-1} due to the presence of N–H stretching vibrations [46,63].

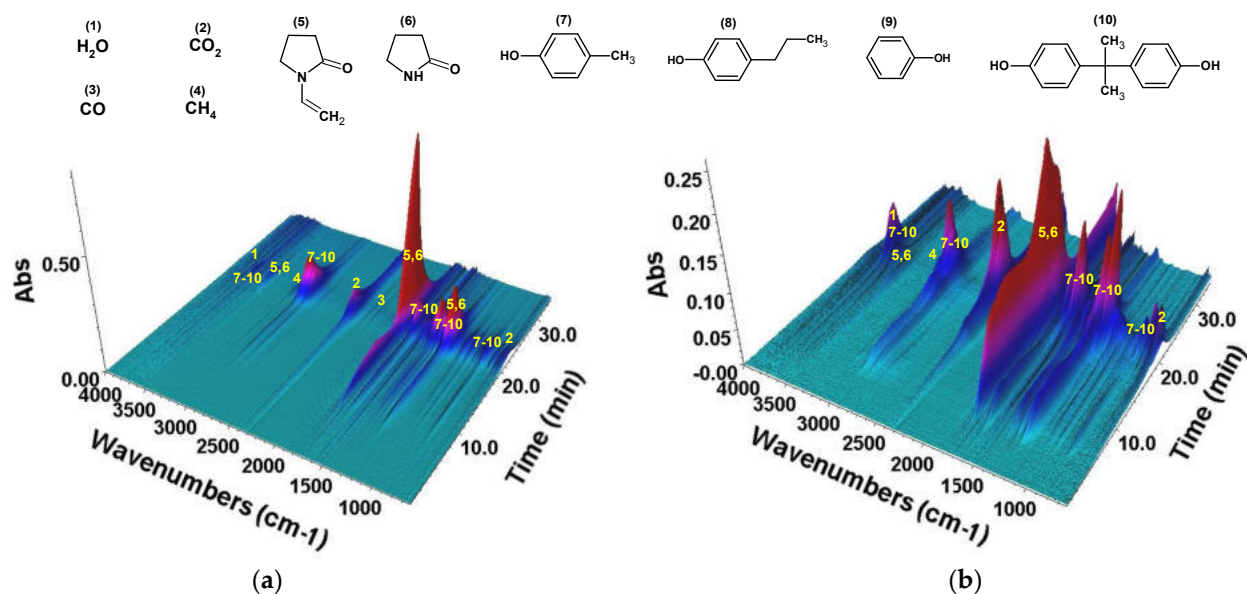


Figure 9. The 3D projection of FTIR spectra of volatile product decomposition of (a) free matrix (BPA.DA-NVP), (b) hybrid materials (BPA.DA-NVP@2%Eu₂L₃) in the nitrogen atmosphere. Evolved gases: 1—H₂O; 2—CO₂; 3—CO; 4—CH₄; 5—N-vinylpyrrolidone (NVP); 6—2-pyrrolidone; 7–10—4-methylphenol, 4-propylphenol, phenol, Bisphenol A.

On the other hand, it can also be concluded that the N-vinylpyrrolidone monomer also evolved during the heating of the materials as the product of depolymerization. The FTIR spectra exhibit medium strong bands at 1635 and 841 cm⁻¹ diagnostics for the stretching vibrations of C=C and deformation vibrations of the =C-H groups, respectively, in alkenes that may be indicative of vinyl group appearance [64]. The abovementioned products dominated the first stage of the decomposition of the BPA.DA-NVP and BPA.DA-NVP@2%Eu₂L₃ materials and are evolved up to about 385 °C (18 min) and 215 °C (9.40 min), respectively.

In the next steps, the further decomposition of the polymeric materials takes place. In addition to the pyrrolidone/N-vinylpyrrolidone-evolved compounds, the FTIR spectra point out the release of other volatile products which perfectly fit with the reference spectra (Figures S9–S12) of several different compounds such as 4-methylphenol, 2-methylphenol, bisphenol, phenol, methane, and carbon monoxide.

The presence of phenol derivatives is reflected in the most diagnostic and strongest bands at 1255 and 1176 cm⁻¹ derived from the stretching vibrations of the C_{Ar}-O groups [65]. Absorption bands additionally appear due to the stretching vibrations of OH groups at 3648 cm⁻¹, stretching vibrations of C_{Ar}-C_{Ar} at 1602 and 1507 cm⁻¹ as well as out-of-plane deformation vibrations of C_{Ar}-H at 827 and 746 cm⁻¹ from the aromatic ring [46]. Moreover, at a higher wavenumber range of 3100–3000 cm⁻¹, several bands can be distinguished at 3085, 3067, and 3031 cm⁻¹ assigned to the stretching vibrations of the C_{Ar}-H groups. Along with phenols, methane molecules are evolved because of the diagnostic sharp band at 3015 cm⁻¹ derived from the stretching vibrations of the C-H bonds. In addition to the carbon dioxide molecules which are evolved with a greater intensity in this stage, weak bands at 2150 and 2090 cm⁻¹ in the infrared spectra are also seen due to carbon monoxide evolution [63]. It should be noted that the release of phenol derivatives occurs at a much lower temperature and with a greater intensity during the heating of the hybrid material compared to the matrix.

The most intense gas evolution during the degradation of the investigated materials takes place in the range of 20–25 min (426–527 °C). The single FTIR spectra recorded at 460 °C both for the matrix and BPA.DA-NVP@2%Eu₂L₃ material clearly show a different quantitative composition of evolved gases as can be suggested by the ratio of the intensity

of bands C=O/C_A-O. For the free matrix, this ratio is about 3 which indicates the domination of pyrrolidone moieties while for the hybrid material, this ratio is about 1, pointing out that phenol derivatives are the second main components of the evolved gaseous mixture. Above 500 °C, only traces of gaseous products of the degradation of the tested materials (mainly carbon oxides and water) are evolved.

2.6. DMA Analysis

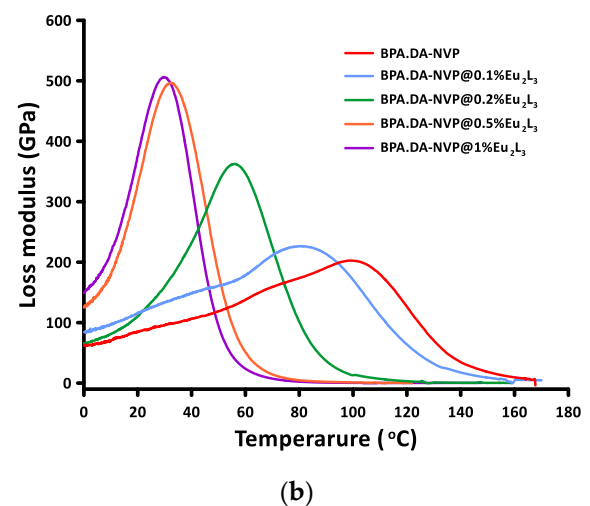
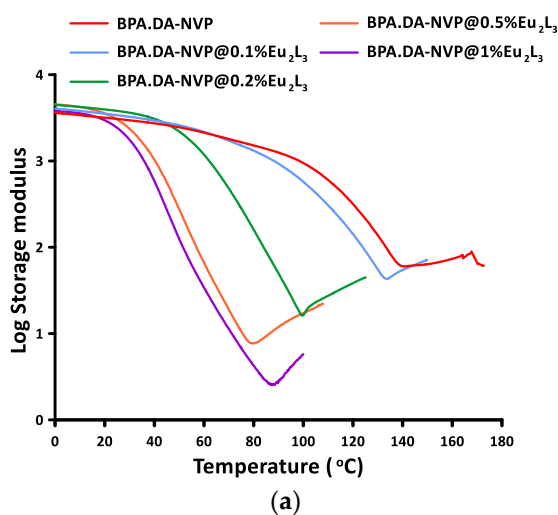
To study the effect of the different wt.% content of the europium(III) complex on the viscoelastic properties, a dynamic mechanical thermal analysis (DMA) was performed. The results from the DMA analysis of the tested samples are presented in Figures 10 and 11 and Table 4.

Table 4. Data of dynamic mechanical analysis (DMA) measurements of obtained materials.

Name of Sample	E' onset (°C)	E' 20 (GPa)	E'' max (°C)	tan δ max (°C)	tan δ max	FWHM (°C)
BPA.DA-NVP	99.87	3.18	99.79	137.6	0.548	34.28
BPA.DA-NVP@0.1%Eu ₂ L ₃	89.36	3.52	80.55	132.21	0.515	35.28
BPA.DA-NVP@0.2%Eu ₂ L ₃	52.73	3.95	55.92	98.57	0.800	36.84
BPA.DA-NVP@0.5%Eu ₂ L ₃	31.45	3.56	32.73	61.09 ¹ 73.98 ²	0.748 ¹ 0.763 ²	43.68
BPA.DA-NVP @1%Eu ₂ L ₃	28.60	2.96	29.89	50.11 ¹ 70.74 ²	0.705 ¹ 0.648 ²	52.09
BPA.DA-NVP@1%Eu(NO ₃) ₃	85.58	3.94	86.51	134.05	0.492	42.24
BPA.DA-NVP@1%H ₂ L	38.88	3.37	41.46	70.21 ¹ 99.44 ²	0.437 ¹ 0.578 ²	56.30

^{1,2}—two maxima of the tan δ max.

Determining the glass transition temperature (T_g) via three different methods, δ_{max}, E' onset, and E'' max, generally shows a trend of the glass transition temperature of the obtained materials decreasing with the increasing content of the europium(III) complex or independent substrates (Table 4, Figures 10 and 11).



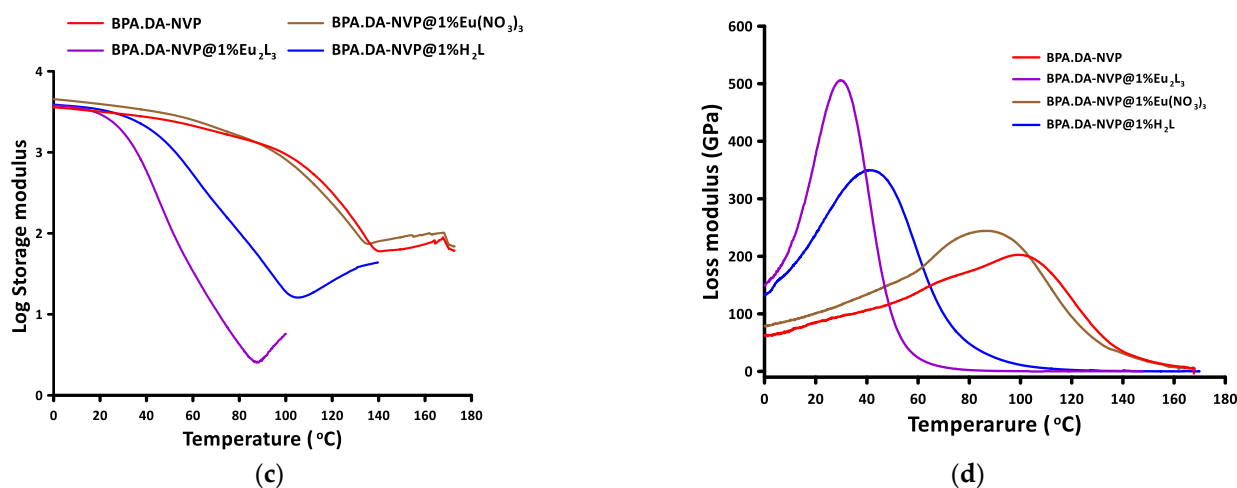


Figure 10. Storage (E') and loss (E'') modulus versus temperature (a,b) polymer matrix (BPA.DA-NVP) and hybrid materials doped with europium(III) complex; (c,d) comparison of the polymer matrix with hybrid materials obtained with the addition of only 1% of substrates ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ and H_2L), as well as doped with 1% of europium(III) complex.

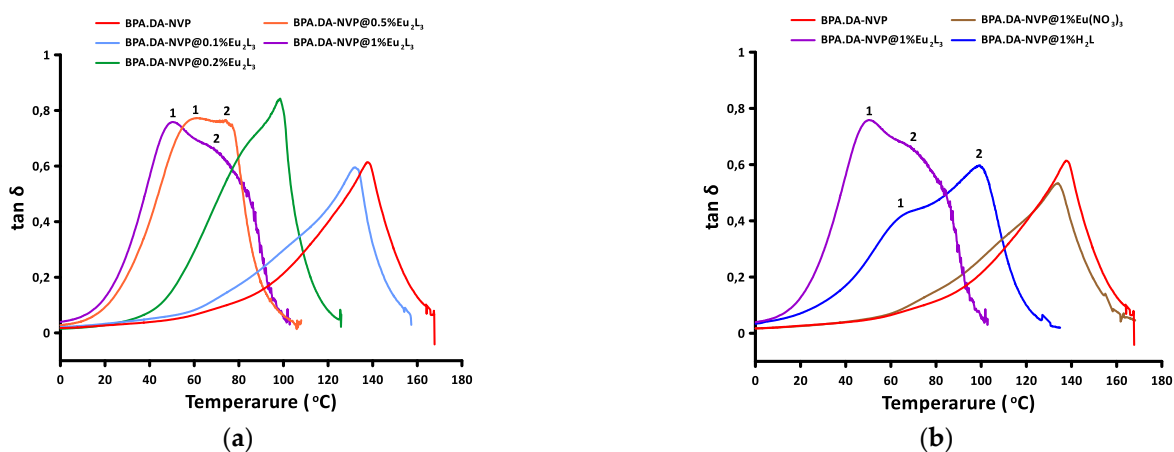


Figure 11. Tangent δ ($\tan \delta$) versus temperature: (a) polymer matrix (BPA.DA-NVP) and hybrid materials doped with europium(III) complex; (b) comparison of the polymer matrix with hybrid materials obtained with the addition of only 1% of substrates ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ and H_2L), as well as 1%-doped europium(III) complex; ^{1,2}—two maxima of the $\tan \delta_{\text{max}}$.

By analyzing the shape of the storage modulus versus the temperature curves, it was observed that the storage modulus (E') gradually decreases above 20 °C for the obtained materials (Figure 10a,c). The fastest change in the decay rate of E' is observed for materials with the highest addition of the europium(III) complex (BPA.DA-NVP@0.5% Eu_2L_3 , BPA.DA-NVP@1% Eu_2L_3) and ligand (BPA.DA-NVP@1% H_2L). These changes also reflect the lowest glass transition temperatures (31.45 °C, 28.6 °C, and 38.88 °C, respectively) compared to the polymer matrix (BPA.DA), where T_g is 99.87 °C. From the shapes of the storage modulus and DSC curves (Figures S6 and S7), the area responsible for the partial cross-linking of the obtained materials is also determined. In the DSC curves, this area is observed for the range of 190–200 °C. A drastic reduction in the storage modulus (E') is noticed in the region related to the glass transition temperature (T_g) of the investigated materials. In this region, the chain segments, in contrast to the elastic energy range, are subject to increased displacement or rotational movements. This region is often referred to as the polymer softening region [66].

Determining the glass transition temperature as the position of the maximum value of the $\tan \delta_{\max}$ ($^{\circ}\text{C}$) peak, a tendency to decrease the value of the glass transition temperature ($\tan \delta_{\max}$ ($^{\circ}\text{C}$)) with the increasing addition of the europium(III) complex in comparison to the matrix polymer matrix (BPA.DA-NVP) is also observed. The only material with similar values of $\tan \delta_{\max}$ ($^{\circ}\text{C}$) to the BPA.DA-NVP matrix ($\tan \delta = 137.6$ $^{\circ}\text{C}$) is the BPA.DA-NVP@1%Eu(NO₃)₃ material ($\tan \delta_{\max} = 134.05$ $^{\circ}\text{C}$) (Figure 11, Table 4). The shape of the $\tan \delta$ peaks and the full width at half maximum (FWHM) of the $\tan \delta$ peak are used to measure the polymer heterogeneity. Based on the FWHM($^{\circ}\text{C}$) value in the series of the obtained materials, it can be concluded that the pure BPA.DA-NVP matrix is the most homogeneous (FWHM = 34.28 $^{\circ}\text{C}$), while with an increase in the addition of the europium(III) complex, the heterogeneity of the materials increases. The highest FWHM values are observed for the BPA.DA-NVP@1%Eu₂L₃ and BPA.DA-NVP@1%H₂L materials, which are 52.09 $^{\circ}\text{C}$ and 56.3 $^{\circ}\text{C}$, respectively (Table 4). These materials show the greatest degree of heterogeneity. Also, the confirmation of the increased heterogeneity of the material is the presence of two maxima $\tan \delta$ in the curves observed for the BPA.DA-NVP@0.5%Eu₂L₃, BPA.DA-NVP@1%Eu₂L₃, and BPA.DA-NVP@1%H₂L materials, which may be the result of weaker interfacial interactions (hydrogen bonds and Van der Waals forces) between the polymer matrix and the formed europium(III) complex [67].

2.7. Flexural Test

The crack resistance was designated during the three-point bending determining the modulus of the flexural strength of the conventional yield strength, and bending deformation. The test was carried out on samples (2 mm × 10 mm × 80 mm) of a pure polymer matrix and hybrid materials. The results of the flexural tests are presented in Table 5. The value of the Young's modulus at the beginning with the increase in the europium(III) complex content increased to 3.79 and 3.9 GPa for the BPA.DA-NVP@0.1%Eu₂L₃ and BPA.DA-NVP@0.2%Eu₂L₃ materials (respectively), but no significant changes in the stresses and bending deflections were observed. Then, with the increase in the amount of the Eu₂L₃ complex in the materials, the Young's modulus decreases to 2.98GPa, 2.48GPa, and 0.34GPa for the BPA.DA-NVP@0.5%Eu₂L₃, BPA.DA-NVP@1%Eu₂L₃, and BPA.DA-NVP@1%H₂L samples, respectively. Also, for these samples, there are changes in the stress values toward smaller values of 75.77, 14.55, and 61.31 MPa (respectively), while the degree of deflection increases (Table 5). Reducing the stresses in the material causes a loss of stiffness, while increasing its flexibility. For the BPA.DA-NVP@1%Eu₂L₃ sample, the degree of deflection exceeds >7%, which also shows that the sample is the most flexible in the series. The observed changes may be the result of a weakening of the interactions between the polymer chains and the introduced europium complex, and an increase in the heterogeneity of the material with a higher content of the additive, which was previously confirmed by the DMA analysis.

Table 5. Flexural strength data for obtained materials.

Sample	Stress at Break (MPa)	Relative Elongate at Break (%)	Young's Modulus (GPa)
	Avg	Avg	Avg
BPA.DA-NVP	111.5 ± 0.5	3.48 ± 0.05	3.66 ± 0.08
BPA.DA-NVP@0.1%Eu ₂ L ₃	104.8 ± 4.8	3.05 ± 0.14	3.79 ± 0.09
BPA.DA-NVP@0.2%Eu ₂ L ₃	107.76 ± 4.47	3.34 ± 0.36	3.90 ± 0.29
BPA.DA-NVP@0.5%Eu ₂ L ₃	75.77 ± 4.91	3.95 ± 0.40	2.98 ± 0.18
BPA.DA-NVP@1%Eu ₂ L ₃	14.55 ± 0.26	>7 * ± 1.0	0.34 ± 0.02
BPA.DA-NVP@1%Eu(NO ₃) ₃	97.17 ± 1.52	2.67 ± 0.22	3.81 ± 0.08
BPA.DA-NVP@1%H ₂ L	61.31 ± 3.92	3.75 ± 0.34	2.48 ± 0.30

*— the sample did not break due to high elasticity.

2.8. Hardness Measurements

The measurements of hardness consisted of the vertical immersion of the indenter into the composite surface. The data of these parameters are expressed in the D scale in Table 6.

Table 6. Data of hardness test of the synthesized samples.

Sample	Hardness (°Sh) (D Scale)	
	Samples before DMA	Samples after DMA
BPA.DA-NVP	81.7 ± 1.1	83.0 ± 1.1
BPA.DA-NVP@0.1%Eu ₂ L ₃	81.0 ± 0.4	83.2 ± 1.5
BPA.DA-NVP@0.2%Eu ₂ L ₃	80.7 ± 1.3	80.7 ± 1.0
BPA.DA-NVP@0.5%Eu ₂ L ₃	59.5 ± 1.5	59.2 ± 1.5
BPA.DA-NVP@1%Eu ₂ L ₃	42.0 ± 1.5	44.2 ± 0.8
BPA.DA-NVP@2%Eu ₂ L ₃	19.8 ± 1.9	- *
BPA.DA-NVP@1%Eu(NO ₃) ₃	81.0 ± 0.3	84.2 ± 1.5
BPA.DA-NVP@1%H ₂ L	77.8 ± 0.7	76.0 ± 1.5

*—no measurement was made due to the inappropriate form of the sample.

The hardness of the composites before and after the DMA analysis was in the range of 83–19 ShD. The hardness of the analyzed samples after the DMA analysis increased slightly by 2% compared to the samples before the DMA analysis, which is related to the cross-linking of the polymer matrix at higher temperatures. The highest hardness is observed for the sample (BPA.DA-NVP) without the functional additive; then, a decrease in the hardness was observed with the increase (wt.%) in the addition of the Eu₂L₃ complex. The lowest value was assigned to the sample with 2 wt.% of the content of the Eu₂L₃ complex. Additions of substrates Eu(NO₃)₃ and H₂L also reduce the hardness of the material in a slight way (2–4%), but not as significantly as the addition of the whole complex. With an increase in the wt. % of the complex content in the hybrid material, its hardness decreases as follows: 0.1 wt.% = >0.85%; 0.2 wt.% = >1.2%; 0.5 wt.% = >27%; 1 wt.% = >48.5%; 2 wt.% = >75%. These results show the increasing ductility of the polymeric hybrid materials based on the BPA.DA-NVP and the use of europium(III) complexes as the functional dopant which also have characteristics of the plasticizer properties.

3. Materials and Methods

Bisphenol A glycerolate (1 glycerol/phenol) diacrylate (BPA.DA), N-vinylpyrrolidone (NVP), and 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone (Irgacure 651, IQ) were purchased from Sigma-Aldrich (Darmstadt, Germany). All the chemical reagents and materials were obtained from commercial sources and used without further purification. Hydrate of Europium(III) nitrate(V) (99.9%) was purchased from Merck and used without further purification. Quinoline-2,4-dicarboxylic acid (95%) was purchased from Alfa Aesar and purified by heating with distilled water.

3.1. Synthesis of Hybrid Materials

NVP and BPA.DA monomers were used in proportions of 70:30% by weight. In the first stage, europium(III) nitrate(V) hydrate and quinoline-2,4-dicarboxylic acid were dissolved in the NVP monomer in stoichiometric amounts, forming together 0.1%, 0.2%,

.
5
%
,
1
%
,
a

min, and then, the resulting composites were heated at 80 °C for 2 h for final cross-linking. For comparative purposes, the same method was applied to obtain the pure matrix and materials containing admixtures with only 1% wt. of europium(III) nitrate(V) or quinoline-2,4-dicarboxylic acid. All materials were obtained in the form of blocks.

3.2. Instrumentation and Methods

The infrared spectra (ATR/FTIR) of the tested samples were recorded using a Nicolet 6700 spectrophotometer (Thermo Scientific) equipped with the Smart iTR accessory (diamond crystal) in the range of 4000–600 cm^{-1} .

The ^1H NMR spectra (zg30 pulse program) were recorded with Bruker Ascend 500 MHz spectrometer in chloroform-d (Deutero, 99.8 atom %D) as a solvent at room temperature. Chemical shifts are reported in ppm relative to the residual solvent peak. Samples for analysis were prepared as follows: 20 mg of the analyzed sample was placed in a 5 mm NMR tube, followed by adding chloroform-d (0.7 mL). The tube was closed by a stopcock and shaken intensely until a homogeneous solution was obtained.

Thermal analyses were carried out on a SETSYS 16/18 thermal analyzer (Setaram) using the thermogravimetric (TG), derivative thermogravimetry (DTG), and differential scanning calorimetry (DSC) methods. The block samples (about 6–8 mg) were heated in the alumina crucibles up to 1000 °C at a heating rate of 10 °C min^{-1} in the dynamic air atmosphere (12.5 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$). The thermograms (TGs) along with the FTIR spectra of the volatile products of the decomposition were recorded by the Q5000 thermal analyzer (TA Instruments) coupled with the Nicolet 6700 spectrophotometer. The samples of 25–30 mg were heated in the dynamic nitrogen atmosphere (25 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$) at a heating rate of 20 °C min^{-1} from room temperature to 700 °C in the open platinum crucibles. The gas cell of the spectrophotometer was heated up to 240 °C while the temperature of the transfer line was 250 °C.

The emission and excitation spectra in the UV–Vis range were recorded on a Hitachi F7000 Fluorescence Spectrometer using a 450 W Xenon lamp, with a wavelength range of 200–800 nm. Excitation and emission spectra were corrected for the instrumental response. The QuantaMasterTM 40 (Photon Technology International) spectrophotometer equipped with an Opolette 355LD UVDM (Opotek Incorporation) tunable laser (excitation source), which had a repetition rate of 20 Hz as the excitation source and a Hamamatsu R928 photomultiplier as a detector, was used to measure luminescence decays. All measurements were collected at room temperature.

Dynamic mechanical analysis (DMA) was performed using DMA Q800 Analyzer TA Instruments (New Castle, DE, USA). Thermomechanical properties of the cured materials were determined from the storage modulus, loss modulus, and damping factor ($\tan \delta_{\text{max}}$) versus temperature. Measurements for all samples were made in the scanning temperatures ranging from 0 to broken sample 190 °C, under natural air conditions, at a constant

h
e
a
t
i

n The hardness of samples was compared employing the Shore Hardness Tester Zwick/Roell Z010 in D scale. Five measurements were made for each sample and the average hardness was calculated for all samples.

r

4. Conclusions

t In summary, we have successfully fabricated a series of novel luminescent, transparent, and homogenous hybrid materials based on the BPA.DA-NVP matrix endowed with different concentrations of europium(III) quinoline-2,4-dicarboxylate as a luminescent additive. Furthermore, investigations of the free polymeric matrix and materials doped with

°C/min. The experiments were conducted using rectangular samples of dimensions close to 2 ± 0.1 mm thick, 10 ± 0.2 mm wide, and 35 ± 0.1 mm long. Mechanical properties were determined using a Zwick/Roell testing machine (model Z010, Zwick GmbH & Co. KG,

distinct precursors of additive were conducted to gain a deeper understanding of the mechanism of the formation of the final materials. The applied in situ strategy was very effective, rapid, and low energy-consuming and allowed for the formation of the effective luminescence dopant covalently bonded with the polymer matrix at the molecular level. Even a small amount of Eu_2L_3 (0.1% wt.) dopant could incorporate luminescence features into the material due to the proper choice of ligand in the europium(III) complex but also changed the mechanical properties. The most intense red luminescence was observed for the hybrid material with 1% wt. of the Eu(III) complex. The thermal stability and pathways of the degradation of the materials in air and nitrogen were studied in detail. It was shown that the thermal behavior of the tested samples strongly depends on the content and character of the used dopant. The gaseous products of the free matrix and hybrid material were identified. A higher dopant content in the hybrid materials caused increased elasticity while their hardness was reduced. Furthermore, the temperature of the glass transition decreased as the content of the admixture increased. These changes in the mechanical properties are highly informative from the processability perspective in the context of their potential application. In addition, this work showed that the rational molecular design can easily change the mechanical properties of the hybrid materials which may potentially be used in chemical sensing, security systems, and protective coatings against UV.

Supplementary Materials: The following supporting information can be downloaded at: www.mdpi.com/xxx/s1, Figure S1: ATR/IR spectra of polymeric BPA.DA–NVP matrix and hybrid BPA.DA–NVP@0.1/0.2/0.5/1/2% Eu_2L_3 materials; Figure S2: ATR/IR spectra of polymeric BPA.DA–NVP matrix and hybrid BPA.DA–NVP@1% $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$, BPA.DA–NVP@1% H_2L , BPA.DA–NVP@1% Eu_2L_3 materials; Figure S3: emission spectra of BPA.DA–NVP@1% H_2L in matrix and free matrix (BPA.DA–NVP), $\lambda_{\text{ex}} = 340$ nm; Figure S4: comparison of emission intensity of materials with Eu(III) complex and sample of $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ in BPA-DA-NVP matrix, $\lambda_{\text{ex}} = 393$ nm; Figure S5: luminescence decay curves; Figure S6: DSC curves of polymeric BPA.DA–NVP matrix and hybrid BPA.DA–NVP@0.1/0.2/0.5/1/2% Eu_2L_3 materials; Figure S7: DSC curves of polymeric BPA.DA–NVP matrix and hybrid BPA.DA–NVP@1% $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$, BPA.DA–NVP@1% H_2L , BPA.DA–NVP@1% Eu_2L_3 materials; Figure S8: FTIR spectra of the 2-pyrrolidone as gaseous product in the decomposition process; Figure S9: FTIR spectra of the 4-methylphenol as gaseous product in the decomposition process; Figure S10: FTIR spectra of the 4-propylphenol as gaseous product in the decomposition process; Figure S11: FTIR spectra of the Bisphenol A as gaseous product in the decomposition process; Figure S12: FTIR spectra of the phenol as gaseous product in the decomposition process; Table S1: amounts of substrates used for synthesis of materials.

Author Contributions: Conceptualization, D.V., R.L., and B.P.; methodology, D.V., Z.H., M.S., A.P., and H.G.; software, D.V., Z.H., A.P., and M.S.; formal analysis, D.V., R.L., Z.H., and A.P.; investigation, D.V., R.L., and B.P.; data curation, D.V., A.P., Z.H., and M.S.; writing—original draft preparation, D.V., R.L., Z.H., and M.S.; writing—review and editing, D.V., R.L., Z.H., and B.P.; visualization, D.V., Z.H., and A.P.; supervision, D.V. and R.L.; project administration, D.V. and R.L. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research received no external funding.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: The data underlying this article will be shared on reasonable request from the corresponding authors.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Unterlass, M.M. Green Synthesis of Inorganic–Organic Hybrid Materials: State of the Art and Future Perspectives. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 1135–1156. <https://doi.org/10.1002/ejic.201501130>.
2. Binnemans, K. Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 4283–4374. <https://doi.org/10.1021/cr8003983>.

3. Gon, M.; Tanaka, K.; Chujo, Y. Creative Synthesis of Organic–Inorganic Molecular Hybrid Materials. *BCSJ* **2017**, *90*, 463–474. <https://doi.org/10.1246/bcsj.20170005>.
4. Bolbukh, Y.; Podkoscielna, B.; Lipke, A.; Bartnicki, A.; Gawdzik, B.; Tertykh, V. Immobilization of Polymeric Luminophor on Nanoparticles Surface. *Nanoscale Res. Lett.* **2016**, *11*, 206. <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1410-0>.
5. Al-Muntaser, A.A.; Pashameah, R.A.; Sharma, K.; Alzahrani, E.; Farea, M.O.; Morsi, M.A. α -MoO₃ Nanobelts/CMC-PVA Nanocomposites: Hybrid Materials for Optoelectronic and Dielectric Applications. *J. Polym. Res.* **2022**, *29*, 274. <https://doi.org/10.1007/s10965-022-03134-y>.
6. Ilyas, R.; Aisyah, H.; Nordin, A.; Ngadi, N.; Zuhri, M.; Asyraf, M.; Sapuan, S.; Zainudin, E.; Sharma, S.; Abral, H.; et al. Natural-Fiber-Reinforced Chitosan, Chitosan Blends and Their Nanocomposites for Various Advanced Applications. *Polymers* **2022**, *14*, 874. <https://doi.org/10.3390/polym14050874>.
7. Khdary, N.H.; Almuarqab, B.T.; El Enany, G. Nanoparticle-Embedded Polymers and Their Applications: A Review. *Membranes* **2023**, *13*, 537. <https://doi.org/10.3390/membranes13050537>.
8. Al Rugaie, O.; Jabir, M.S.; Mohammed, M.K.A.; Abbas, R.H.; Ahmed, D.S.; Sulaiman, G.M.; Mohammed, S.A.A.; Khan, R.A.; Al-Regaiey, K.A.; Alsharidah, M.; et al. Modification of SWCNTs with Hybrid Materials ZnO–Ag and ZnO–Au for Enhancing Bactericidal Activity of Phagocytic Cells against Escherichia Coli through NOX2 Pathway. *Sci. Rep.* **2022**, *12*, 17203. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-22193-1>.
9. Khan, M.F.; Elahi, E.; Hassan, N.U.; Rehman, M.A.; Khalil, H.M.W.; Khan, M.A.; Rehman, S.; Hao, A.; Noh, H.; Khan, K.; et al. Bipolar Photoresponse of a Graphene Field-Effect Transistor Induced by Photochemical Reactions. *ACS Appl. Electron. Mater.* **2023**, *5*, 5111–5119. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.3c00851>.
10. Saveleva, M.S.; Eftekhari, K.; Abalymov, A.; Douglas, T.E.L.; Volodkin, D.; Parakhonskiy, B.V.; Skirtach, A.G. Hierarchy of Hybrid Materials—The Place of Inorganics-in-Organics in It, Their Composition and Applications. *Front. Chem.* **2019**, *7*, 179. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00179>.
11. Mastria, R.; Rizzo, A.; Giansante, C.; Ballardini, D.; Dominici, L.; Inganäs, O.; Gigli, G. Role of Polymer in Hybrid Polymer/PbS Quantum Dot Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 14972–14979. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b03761>.
12. Wang, S.; Kang, Y.; Wang, L.; Zhang, H.; Wang, Y.; Wang, Y. Organic/Inorganic Hybrid Sensors: A Review. *Sens. Actuators B Chem.* **2013**, *182*, 467–481. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.03.042>.
13. Chujo, Y. Organic–Inorganic Hybrid Materials. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1996**, *1*, 806–811. [https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(96\)80105-7](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(96)80105-7).
14. Zhao, D.; Zhu, G.; Ding, Y.; Zheng, J. Construction of a Different Polymer Chain Structure to Study π - π Interaction between Polymer and Reduced Graphene Oxide. *Polymers* **2018**, *10*, 716. <https://doi.org/10.3390/polym10070716>.
15. Aritake, Y.; Akitsu, T. The Role of Chiral Dopants in Organic/Inorganic Hybrid Materials Containing Chiral Schiff Base Ni(II), Cu(II) and Zn(II) Complexes. *Polyhedron* **2012**, *31*, 278–284. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2011.09.025>.
16. Rehman, M.A.; Park, S.; Khan, M.F.; Bhopal, M.F.; Nazir, G.; Kim, M.; Farooq, A.; Ha, J.; Rehman, S.; Jun, S.C.; et al. Development of Directly Grown-graphene–Silicon Schottky Barrier Solar Cell Using Co-doping Technique. *Int. J. Energy Res.* **2022**, *46*, 11510–11522. <https://doi.org/10.1002/er.7924>.
17. Hood, M.; Mari, M.; Muñoz-Espí, R. Synthetic Strategies in the Preparation of Polymer/Inorganic Hybrid Nanoparticles. *Materials* **2014**, *7*, 4057–4087. <https://doi.org/10.3390/ma7054057>.
18. Gomez-Romero, P. Hybrid Organic-Inorganic Materials—In Search of Synergic Activity. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 163–174. [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(200102\)13:3<163::AID-ADMA163>3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200102)13:3<163::AID-ADMA163>3.0.CO;2-U).
19. Wang, W.; Chen, C.; Tollan, C.; Yang, F.; Beltrán, M.; Qin, Y.; Knez, M. Conductive Polymer–Inorganic Hybrid Materials through Synergistic Mutual Doping of the Constituents. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 27964–27971. <https://doi.org/10.1021/acsaami.7b09270>.
20. Li, P.; Li, H. Recent Progress in the Lanthanide-Complexes Based Luminescent Hybrid Materials. *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *441*, 213988. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213988>.
21. Boukhoubza, I.; Derkaoui, I.; Basyooni, M.A.; Achehboune, M.; Khenfouch, M.; Belaid, W.; Enculescu, M.; Matei, E. Reduced Graphene Oxide-Functionalized Zinc Oxide Nanorods as Promising Nanocomposites for White Light Emitting Diodes and Reliable UV Photodetection Devices. *Mater. Chem. Phys.* **2023**, *306*, 128063. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.128063>.
22. Majumdar, R.; Tantayanon, S. In-Situ Synthesis of Metal Nanoparticle Embedded Soft Hybrid Materials via Eco-Benign Approach. *Pure Appl. Chem.* **2022**, *94*, 999–1018. <https://doi.org/10.1515/pac-2021-0801>.
23. Rigoletto, M.; Calza, P.; Gaggero, E.; Laurenti, E. Hybrid Materials for the Removal of Emerging Pollutants in Water: Classification, Synthesis, and Properties. *Chem. Eng. J. Adv.* **2022**, *10*, 100252. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.100252>.
24. Guo, Q.; Ghadiri, R.; Weigel, T.; Aumann, A.; Gurevich, E.; Esen, C.; Medenbach, O.; Cheng, W.; Chichkov, B.; Ostendorf, A. Comparison of in Situ and Ex Situ Methods for Synthesis of Two-Photon Polymerization Polymer Nanocomposites. *Polymers* **2014**, *6*, 2037–2050. <https://doi.org/10.3390/polym6072037>.
25. Morselli, D.; Bondioli, F.; Sangermano, M.; Messori, M. Epoxy Networks Reinforced with TiO₂ Generated by Nonhydrolytic Sol-Gel Process: A Comparison between *in Situ* and *Ex Situ* Syntheses to Obtain Filled Polymers. *Polym. Eng. Sci.* **2015**, *55*, 1689–1697. <https://doi.org/10.1002/pen.24007>.
26. Adnan, M.; Dalod, A.; Balci, M.; Glaum, J.; Einarsrud, M.-A. In Situ Synthesis of Hybrid Inorganic–Polymer Nanocomposites. *Polymers* **2018**, *10*, 1129. <https://doi.org/10.3390/polym10101129>.

27. Nimrodh Ananth, A.; Umapathy, S.; Sophia, J.; Mathavan, T.; Mangalaraj, D. On the Optical and Thermal Properties of in Situ/Ex Situ Reduced Ag NP's/PVA Composites and Its Role as a Simple SPR-Based Protein Sensor. *Appl. Nanosci.* **2011**, *1*, 87–96. <https://doi.org/10.1007/s13204-011-0010-7>.
28. Carraro, M.; Gross, S. Hybrid Materials Based on the Embedding of Organically Modified Transition Metal Oxoclusters or Polyoxometalates into Polymers for Functional Applications: A Review. *Materials* **2014**, *7*, 3956–3989. <https://doi.org/10.3390/ma7053956>.
29. Jancar, J.; Douglas, J.F.; Starr, F.W.; Kumar, S.K.; Cassagnau, P.; Lesser, A.J.; Sternstein, S.S.; Buehler, M.J. Current Issues in Research on Structure–Property Relationships in Polymer Nanocomposites. *Polymer* **2010**, *51*, 3321–3343. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.04.074>.
30. Zhang, G.; Mei, L.; Ding, J.; Su, K.; Guo, Q.; Lv, G.; Liao, L. Recent Progress on Lanthanide Complexes/Clay Minerals Hybrid Luminescent Materials. *J. Rare Earths* **2022**, *40*, 1360–1370. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2022.01.006>.
31. Feng, J.; Zhang, H. Hybrid Materials Based on Lanthanide Organic Complexes: A Review. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 387–410. <https://doi.org/10.1039/C2CS35069F>.
32. Fan, W.; Du, J.; Kou, J.; Zhang, Z.; Liu, F. Hierarchical Porous Cellulose/Lanthanide Hybrid Materials as Luminescent Sensor. *J. Rare Earths* **2018**, *36*, 1036–1043. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2018.03.021>.
33. Tran, T.H.; Bentlage, M.; Lezhnina, M.M.; Kynast, U. Efficient Red Emission from Europium Chelate-Silicone Host-Guest Hybrids. *Z. Für Naturforschung B* **2014**, *69*, 210–216. <https://doi.org/10.5560/znb.2014-3278>.
34. Liu, M.; Cai, Z.; Xu, Y.; Hu, J.; Sun, B. Europium(III)-Based Fluorescent Microspheres with Styrene Copolymerization toward an Enhanced Photoluminescence Performance. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2022**, *4*, 8109–8117. <https://doi.org/10.1021/acsapm.2c01075>.
35. Singh, P.; Kachhap, S.; Singh, P.; Singh, S.K. Lanthanide-Based Hybrid Nanostructures: Classification, Synthesis, Optical Properties, and Multifunctional Applications. *Coord. Chem. Rev.* **2022**, *472*, 214795. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214795>.
36. Nehra, K.; Dalal, A.; Hooda, A.; Bhagwan, S.; Saini, R.K.; Mari, B.; Kumar, S.; Singh, D. Lanthanides β -Diketonate Complexes as Energy-Efficient Emissive Materials: A Review. *J. Mol. Struct.* **2022**, *1249*, 131531. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.131531>.
37. Knyazev, A.A.; Krupin, A.S.; Galyametdinov, Y.G. Luminescence Behavior of PMMA Films Doped with Tb(III) and Eu(III) Complexes. *J. Lumin.* **2022**, *242*, 118609. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118609>.
38. Dědek, I.; Kupka, V.; Jakubec, P.; Šedajová, V.; Jayaramulu, K.; Otyepka, M. Metal-Organic Framework/Conductive Polymer Hybrid Materials for Supercapacitors. *Appl. Mater. Today* **2022**, *26*, 101387. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2022.101387>.
39. Zhang, D.; Chen, C.; Chen, C.; Ma, C.; Zhang, D.; Bo, S.; Zhen, Z. Optical Gain at 1535nm in LaF₃: Er, Yb Nanoparticle-Doped Organic-Inorganic Hybrid Material Waveguide. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 161109. <https://doi.org/10.1063/1.2799582>.
40. Julián, B.; Corberán, R.; Cordoncillo, E.; Escribano, P.; Viana, B.; Sanchez, C. Synthesis and Optical Properties of Eu³⁺-Doped Inorganic–Organic Hybrid Materials Based on Siloxane Networks. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 3337–3343. <https://doi.org/10.1039/B410070K>.
41. Julian, B.; Beltrán, H.; Cordoncillo, E.; Escribano, P.; Viana, B.; Sanchez, C. Influence of the Matrix in the Optical Response of Organic-Inorganic Hybrid Materials Doped with Europium(III). *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2003**, *26*, 977–980. <https://doi.org/10.1023/A:1020709413178>.
42. Kaur, H.; Sundriyal, S.; Pachauri, V.; Ingebrandt, S.; Kim, K.-H.; Sharma, A.L.; Deep, A. Luminescent Metal-Organic Frameworks and Their Composites: Potential Future Materials for Organic Light Emitting Displays. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *401*, 213077. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213077>.
43. Dong, J.; Zhao, D.; Lu, Y.; Sun, W.-Y. Photoluminescent Metal–Organic Frameworks and Their Application for Sensing Biomolecules. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 22744–22767. <https://doi.org/10.1039/C9TA07022B>.
44. Pang, X.; Li, L.; Wei, Y.; Yu, X.; Li, Y. Novel Luminescent Lanthanide(III) Hybrid Materials: Fluorescence Sensing of Fluoride Ions and *N,N*-Dimethylformamide. *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 11530–11538. <https://doi.org/10.1039/C8DT02404A>.
45. Gibelli, E.B.; Kai, J.; Teotonio, E.E.S.; Malta, O.L.; Felinto, M.C.F.C.; Brito, H.F. Photoluminescent PMMA Polymer Films Doped with Eu³⁺- β -Diketonate Crown Ether Complex. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2013**, *251*, 154–159. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2012.10.015>.
46. Łyszczek, R.; Vlasjuk, D.; Podkościelna, B.; Głuchowska, H.; Piramidowicz, R.; Jusza, A. A Top-Down Approach and Thermal Characterization of Luminescent Hybrid BPA,DA-MMA@Ln₂L₃ Materials Based on Lanthanide(III) 1H-Pyrazole-3,5-Dicarboxylates. *Materials* **2022**, *15*, 8826. <https://doi.org/10.3390/ma15248826>.
47. Jena, K.K.; Narayan, R.; Raju, K.V.S.N. Surface Functionalized Zinc Oxide (ZnO) Nanoparticle Filled Organic–Inorganic Hybrid Materials with Enhanced Thermo-Mechanical Properties. *Prog. Org. Coat.* **2015**, *89*, 82–90. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.05.022>.
48. Qi, W.; Wu, L. Polyoxometalate/Polymer Hybrid Materials: Fabrication and Properties: Polyoxometalate/Polymer Hybrid Materials. *Polym. Int.* **2009**, *58*, 1217–1225. <https://doi.org/10.1002/pi.2654>.
49. Puszka, A.; Podkościelna, B. Special Issue: Synthesis, Processing, Structure and Properties of Polymer Materials. *Polymers* **2022**, *14*, 4550. <https://doi.org/10.3390/polym14214550>.
50. Kalaj, M.; Bentz, K.C.; Ayala, S.; Palomba, J.M.; Barcus, K.S.; Katayama, Y.; Cohen, S.M. MOF-Polymer Hybrid Materials: From Simple Composites to Tailored Architectures. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 8267–8302. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00575>.

51. Vlasyuk, D.; Łyszczek, R.; Mazur, L.; Pladzyk, A.; Hnatejko, Z.; Woźny, P. A Series of Novel 3D Coordination Polymers Based on the Quinoline-2,4-Dicarboxylate Building Block and Lanthanide(III) Ions—Temperature Dependence Investigations. *Molecules* **2023**, *28*, 6360. <https://doi.org/10.3390/molecules28176360>.
52. Song, Y.-J.; Wang, M.; Zhang, X.-Y.; Wu, J.-Y.; Zhang, T. Investigation on the Role of the Molecular Weight of Polyvinyl Pyrrolidone in the Shape Control of High-Yield Silver Nanospheres and Nanowires. *Nanoscale Res. Lett.* **2014**, *9*, 17. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-17>.
53. Anasuya, K.V.; Veeraiah, M.K.; Hemalatha, P.; Manju, M. Synthesis and Characterisation of Poly (Vinylpyrrolidone)—Nickel (II) Complexes. *J. Appl. Chem.* **2014**, *7*, 61–66. <https://doi.org/10.9790/5736-07816166>.
54. Száraz, I.; Forsling, W. A Spectroscopic Study of the Solvation of 1-Vinyl-2-Pyrrolidone and Poly(1-Vinyl-2-Pyrrolidone) in Different Solvents. *Polymer* **2000**, *41*, 4831–4839. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00705-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00705-3).
55. Loría-Bastarrachea, M.I.; Herrera-Kao, W.; Cauich-Rodríguez, J.V.; Cervantes-Uc, J.M.; Vázquez-Torres, H.; Ávila-Ortega, A. A TG/FTIR Study on the Thermal Degradation of Poly(Vinyl Pyrrolidone). *J. Therm. Anal. Calorim.* **2011**, *104*, 737–742. <https://doi.org/10.1007/s10973-010-1061-9>.
56. Wong, K.-L.; Bünzli, J.-C.G.; Tanner, P.A. Quantum Yield and Brightness. *J. Lumin.* **2020**, *224*, 117256. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117256>.
57. Woźny, P.; Soler-Carracedo, K.; Stopikowska, N.; Martín, I.R.; Runowski, M. Structure-Dependent Luminescence of Eu³⁺-Doped Strontium Vanadates Synthesized with Different V : Sr Ratios—Application in WLEDs and Ultra-Sensitive Optical Thermometry. *J. Mater. Chem. C* **2023**, *11*, 4792–4807. <https://doi.org/10.1039/D2TC05341A>.
58. Cuan, J.; Yan, B. Cool-White Light Emitting Hybrid Materials of a Resin–Mesoporous Silica Composite Matrix Encapsulating Europium Polyoxometalates through an Ionic Liquid Linker. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 20077. <https://doi.org/10.1039/c3ra42608d>.
59. Huang, X.; Zucchi, G.; Tran, J.; Pansu, R.B.; Brosseau, A.; Geffroy, B.; Nief, F. Visible-Emitting Hybrid Sol–Gel Materials Comprising Lanthanide Ions: Thin Film Behaviour and Potential Use as Phosphors for Solid-State Lighting. *New J. Chem.* **2014**, *38*, 5793–5800. <https://doi.org/10.1039/C4NJ01110D>.
60. Hao, J.-N.; Yan, B. Photofunctional Host–Guest Hybrid Materials and Thin Films of Lanthanide Complexes Covalently Linked to Functionalized Zeolite A. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 2810–2818. <https://doi.org/10.1039/C3DT52652F>.
61. Pang, X.; Zhang, H.; Yu, X.; Wang, T.; Geng, L.; Wang, Y.; Li, Y. Synthesis and Characterization of Novel Luminescent Europium(III) Hybrid Materials with a Host Based on Titania–Mesoporous Silica or Alumina–Mesoporous Silica. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 84790–84796. <https://doi.org/10.1039/C5RA13374B>.
62. Klonkowski, A.M.; Szałkowska, I.; Pietraszkiewicz, M.; Hnatejko, Z.; Lis, S.; Klukowska, A.; Posset, U. Influence of Xerogel Matrices and Co-Ligands on Luminescence Parameters in Materials with an Europium(III) Cryptate. *J. Non-Cryst. Solids* **2005**, *351*, 2047–2056. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.05.004>.
63. Kayaman-Apohan, N.; Demirci, R.; Cakir, M.; Gungor, A. UV-Curable Interpenetrating Polymer Networks Based on Acrylate/Vinylether Functionalized Urethane Oligomers. *Radiat. Phys. Chem.* **2005**, *73*, 254–262. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2004.09.026>.
64. Loría-Bastarrachea, M.I.; Herrera-Kao, W.; Cauich-Rodríguez, J.V.; Cervantes-Uc, J.M.; Vázquez-Torres, H.; Ávila-Ortega, A. A TG/FTIR Study on the Thermal Degradation of Poly(Vinyl Pyrrolidone). *J. Therm. Anal. Calorim.* **2011**, *104*, 737–742. <https://doi.org/10.1007/s10973-010-1061-9>.
65. Feng, J.; Hao, J.; Du, J.; Yang, R. Using TGA/FTIR TGA/MS and Cone Calorimetry to Understand Thermal Degradation and Flame Retardancy Mechanism of Polycarbonate Filled with Solid Bisphenol A Bis(Diphenyl Phosphate) and Montmorillonite. *Polym. Degrad. Stab.* **2012**, *97*, 605–614. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.01.011>.
66. Puszka, A. Thermal and Mechanical Behavior of New Transparent Thermoplastic Polyurethane Elastomers Derived from Cycloaliphatic Diisocyanate. *Polymers* **2018**, *10*, 537. <https://doi.org/10.3390/polym10050537>.
67. Bashir, M.A. Use of Dynamic Mechanical Analysis (DMA) for Characterizing Interfacial Interactions in Filled Polymers. *Solids* **2021**, *2*, 108–120. <https://doi.org/10.3390/solids2010006>.

Disclaimer/Publisher’s Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.

Luminescent hybrid materials BPA.DA-NVP@Eu₂L₃: *in situ* synthesis, spectroscopic, thermal and mechanical characterization

Dmytro Vlasyuk^{1*}, Renata Łyszczek^{1*}, Beata Podkościelna², Andrzej Puszka², Zbigniew Hnatejko³, Marek Stankevič⁴ and Halina Głuchowska¹

¹ Department of General and Coordination Chemistry and Crystallography, Faculty of Chemistry, Institute of Chemical Sciences, Maria Curie-Skłodowska University, M. C. Skłodowskiej Sq. 2, 20-031 Lublin, Poland.

² Department of Polymer Chemistry, Faculty of Chemistry, Institute of Chemical Sciences, Maria Curie-Skłodowska University, Gliniana 33, 20-614, Lublin, Poland

³ Department of Rare Earths, Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University in Poznań, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań, Poland

⁴ Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, Institute of Chemical Sciences, Marie Curie-Skłodowska University, Gliniana 33, 20-614 Lublin, Poland

* Correspondence: dmytro.vlasyuk@mail.umcs.pl (D.V) and renata.lyszczek@mail.umcs.pl (R.L.)

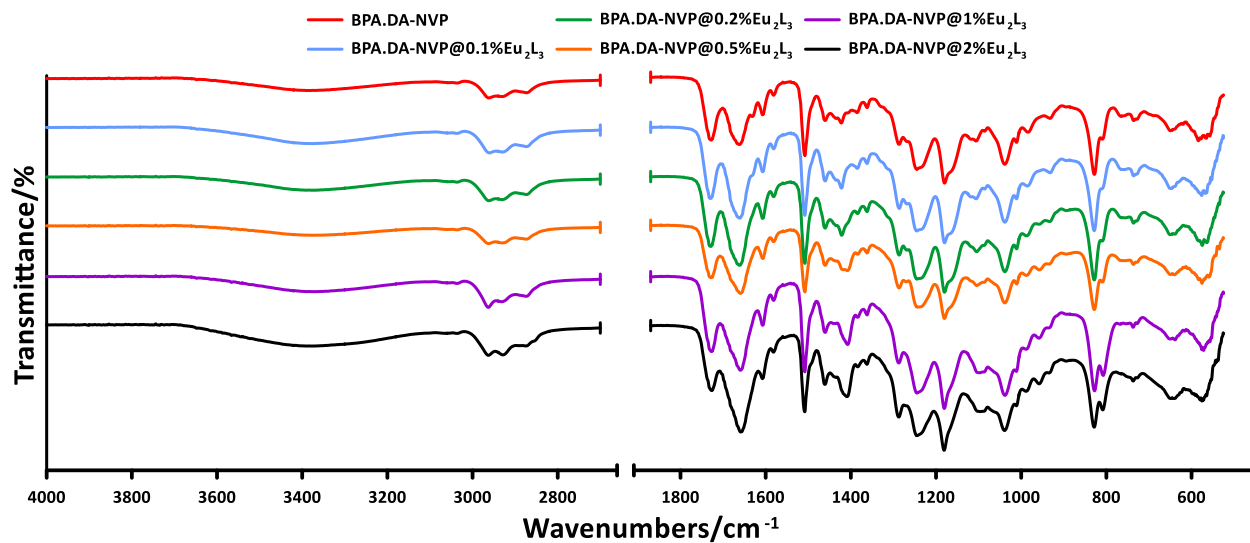


Figure A.1. ATR/IR spectra of: polymeric matrix BPA.DA-NVP and hybrid materials BPA.DA-NVP@0.1/0.2/0.5/1/2% Eu_2L_3 .

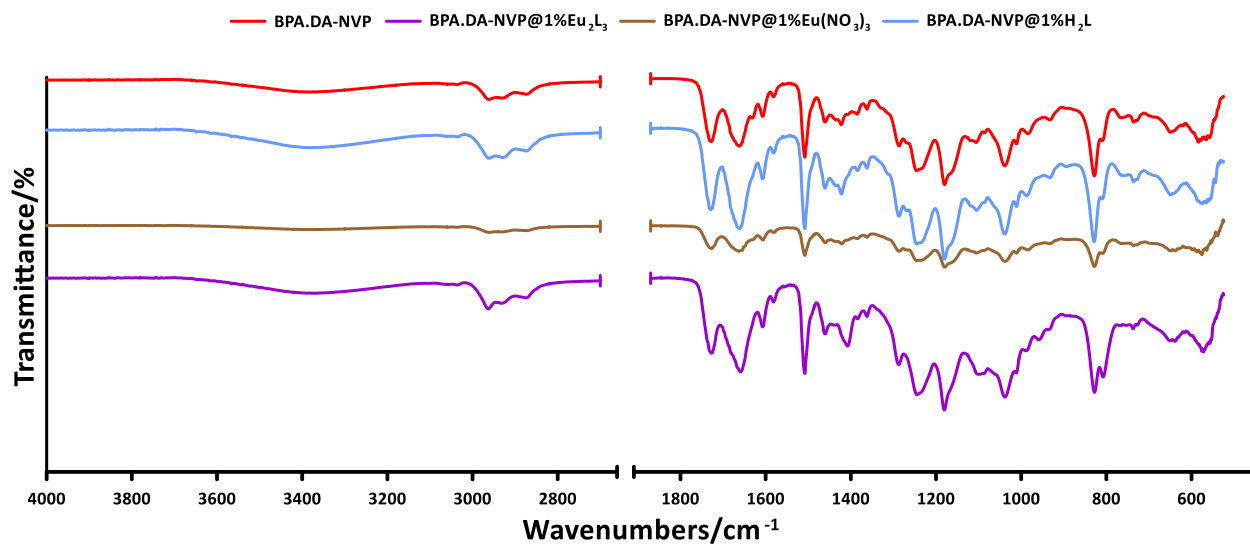


Figure A.2. ATR/IR spectra of: polymeric matrix BPA.DA-NVP and hybrid materials BPA.DA-NVP@1% $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$, BPA.DA-NVP@1% H_2L , BPA.DA-NVP@1% Eu_2L_3 .

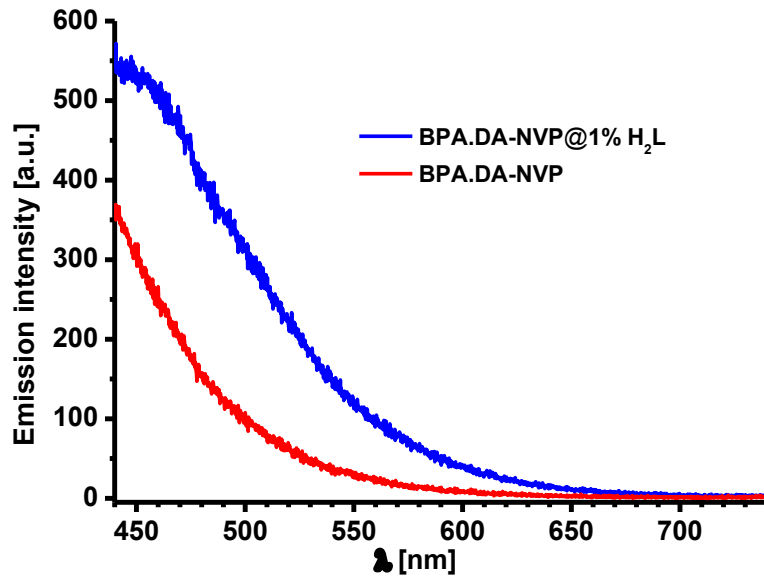


Figure A.3. Emission spectra of BPA.DA–NVP@1% H_2L in matrix and free matrix (BPA.DA–NVP), λ_{ex} =340 nm

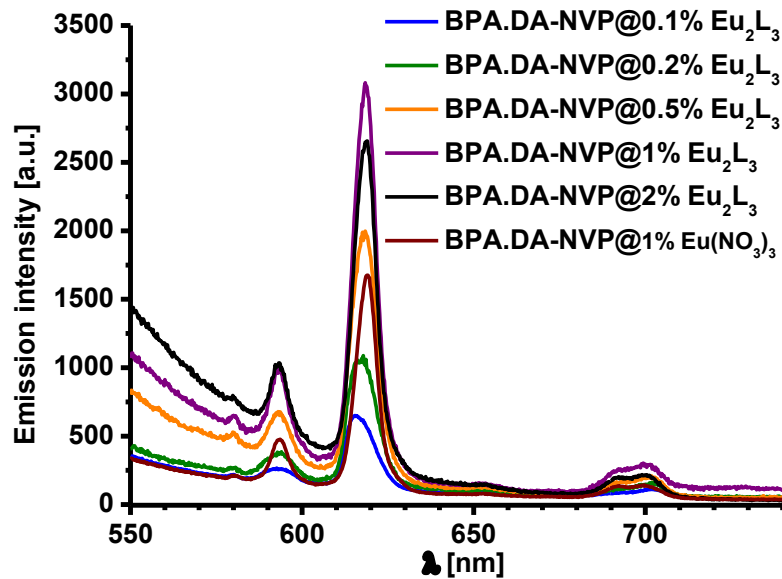


Figure A.4. Comparison of emission intensity of materials with Eu(III) complex and sample of $Eu(NO_3)_3$ in BPA-DA-NVP matrix, λ_{ex} =393 nm.

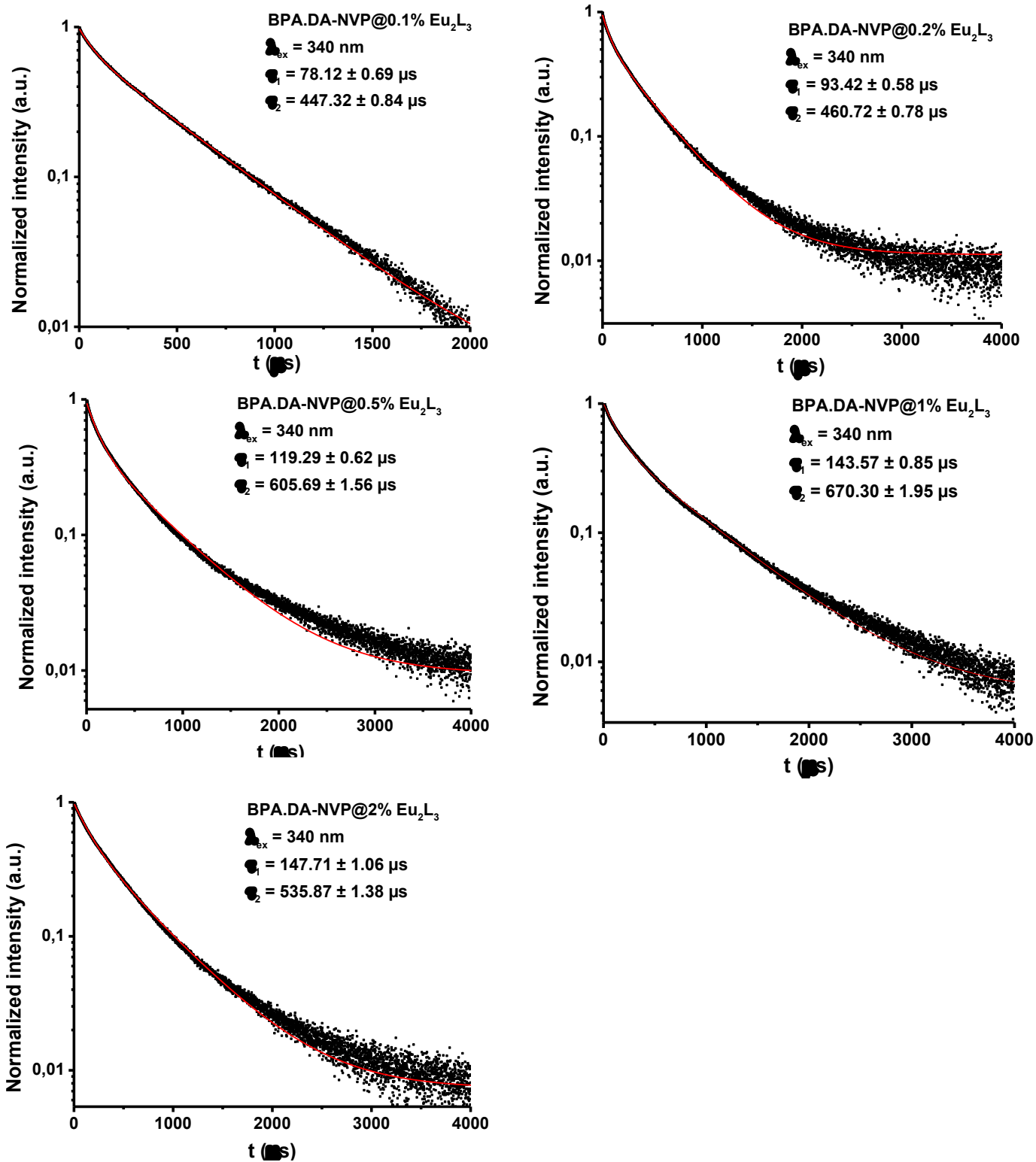


Figure A.5. Luminescence decay curves.

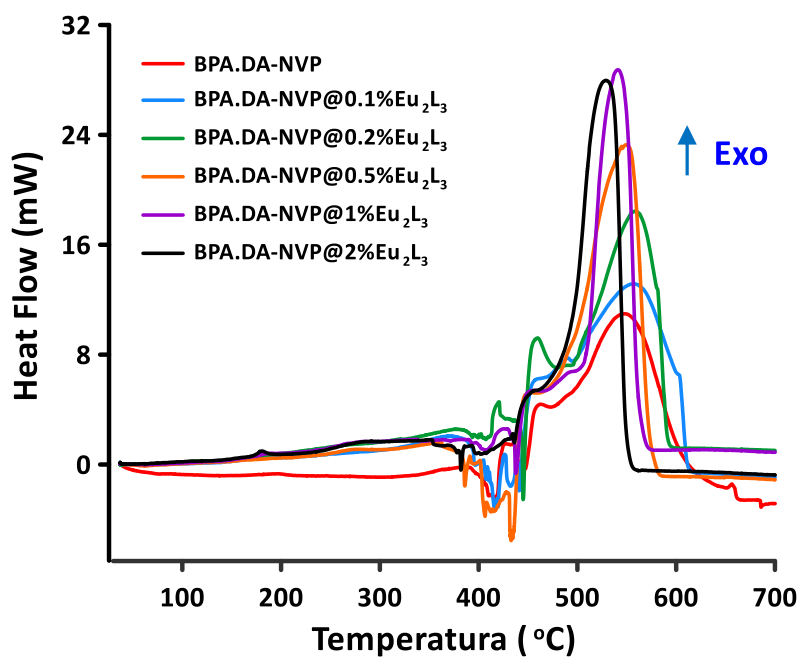


Figure A.6. DSC curves of: polymeric matrix BPA.DA–NVP and hybrid materials BPA.DA–NVP@0.1/0.2/0.5/1/2%Eu₂L₃.

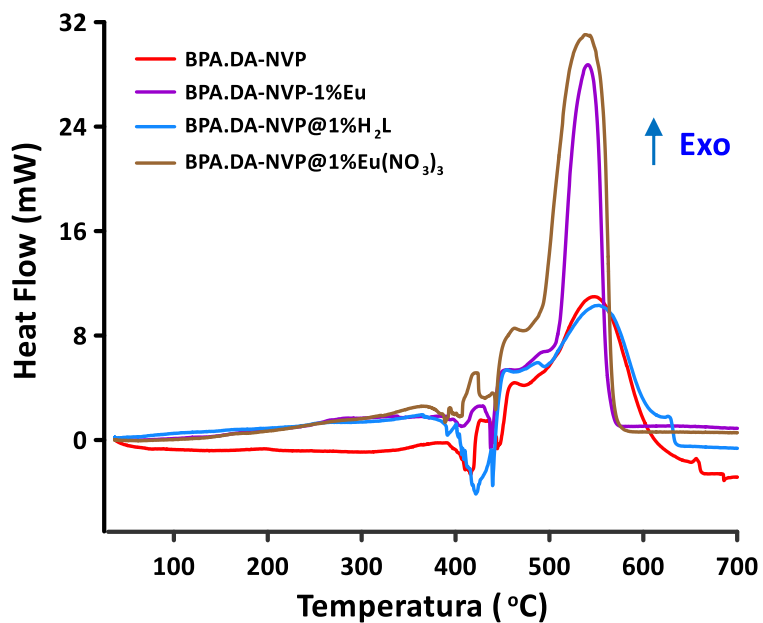


Figure A.7. DSC curves of: polymeric matrix BPA.DA–NVP and hybrid materials BPA.DA–NVP@1%Eu(NO₃)₃, BPA.DA–NVP@1%H₂L, BPA.DA–NVP@1%Eu₂L₃.

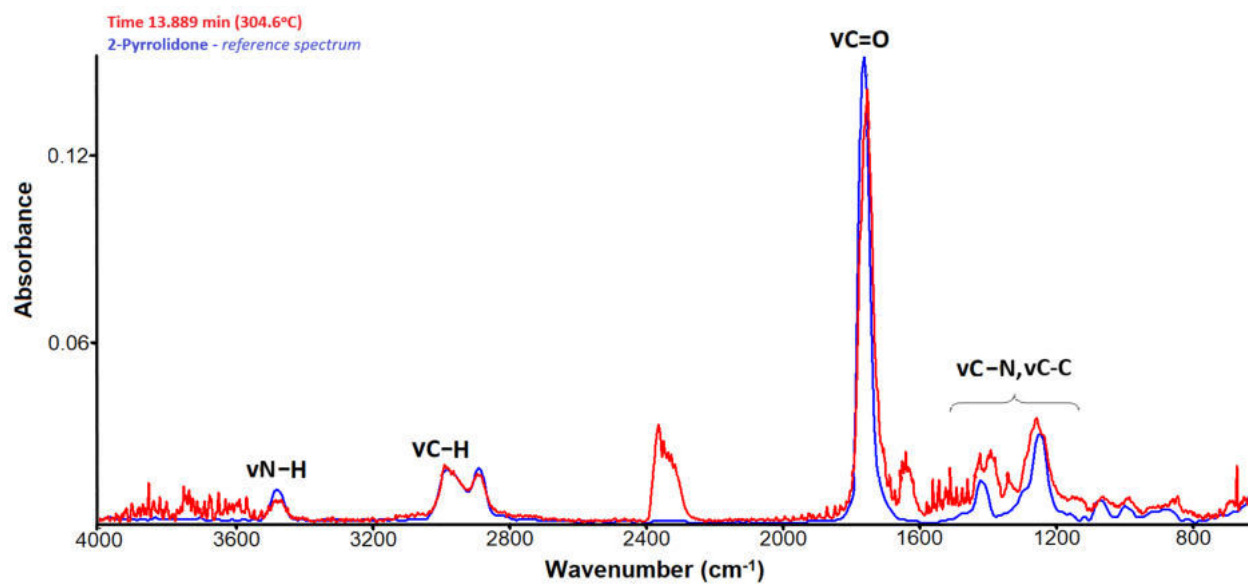


Figure A.8. FTIR spectra of the 2-pyrrolidone as gaseous product in the decomposition process.

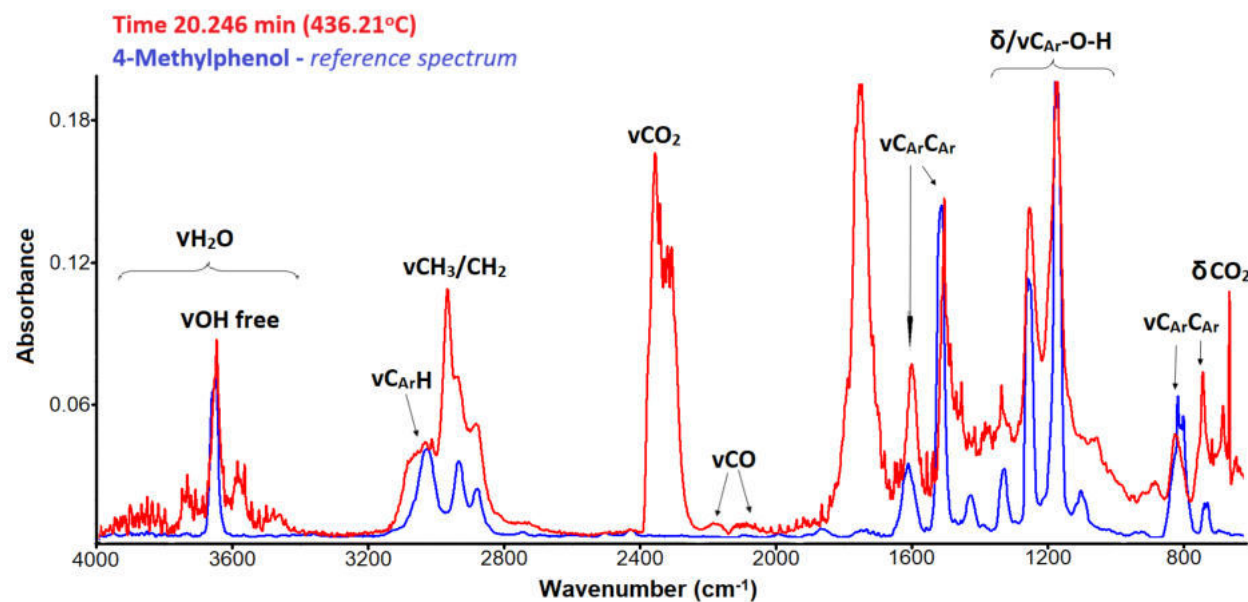


Figure A.9. FTIR spectra of the 4-methylphenol as gaseous product in the decomposition process.

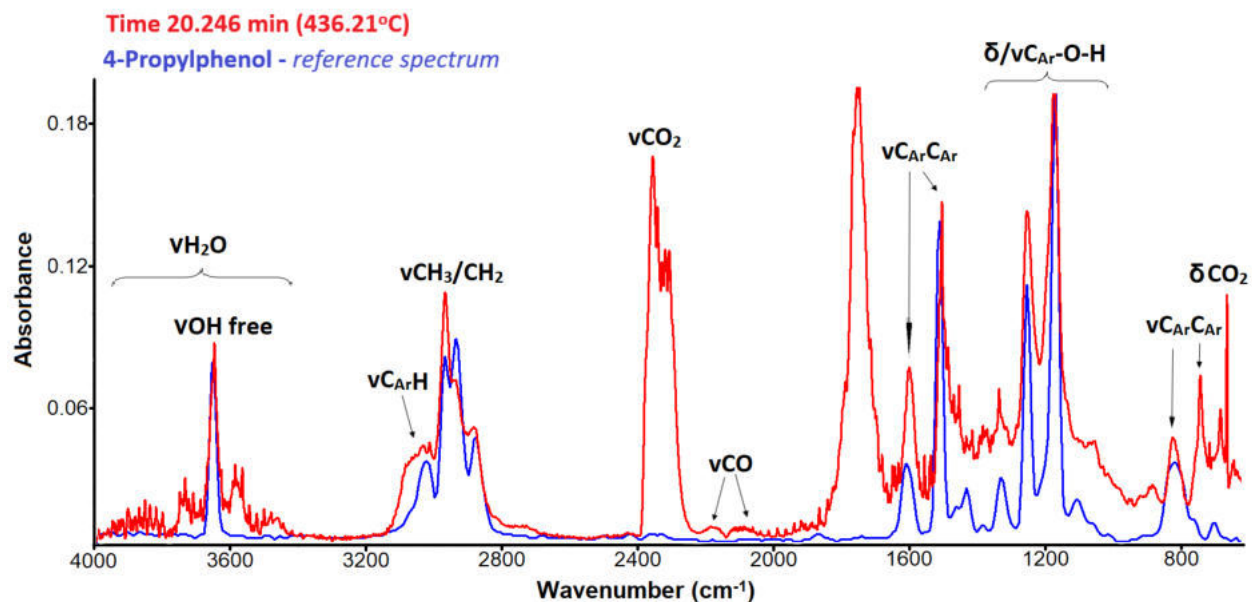


Figure A.10. FTIR spectra of the 4-propylphenol as gaseous product in the decomposition process.

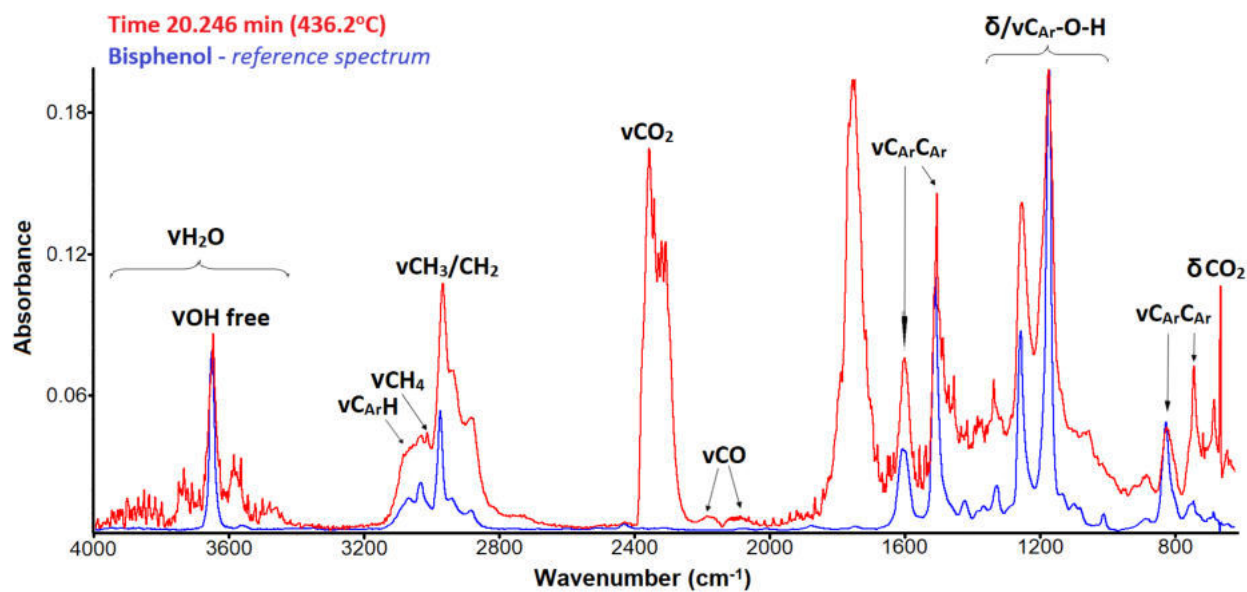


Figure A.11. FTIR spectra of the Bisphenol A as gaseous product in the decomposition process.

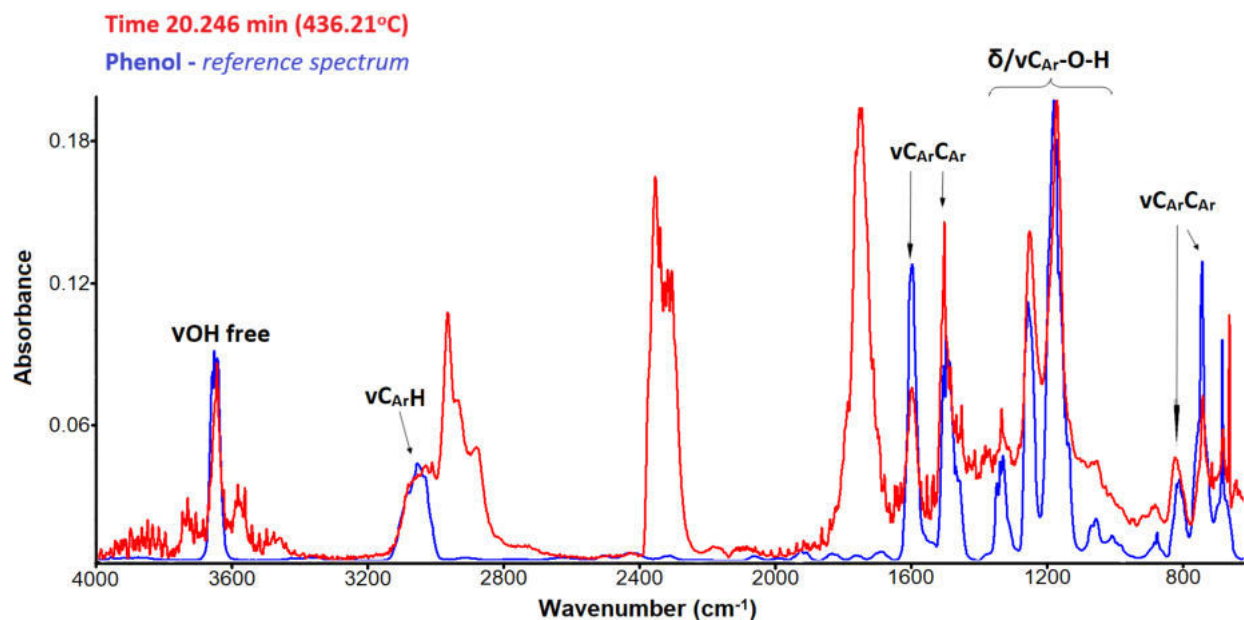


Figure A.12. FTIR spectra of the phenol as gaseous product in the decomposition process.

Table A.1. Amounts substrates used for materials synthesis.

Material	Eu(NO ₃) ₃ (g)	H ₂ L (g)	Eu ₂ L ₃ (g)	BPA.DA (g)	NVP (g)	Irgacure 651 (g)
BPA.DA-NVP	-	-	-	5.6	2.4	0.08
BPA.DA-NVP@1%Eu(NO ₃) ₃	0.08	-	-	5.6	2.4	0.08
BPA.DA-NVP@1%H ₂ L	-	0.08	-	5.6	2.4	0.08
BPA.DA-NVP@0.1%Eu ₂ L ₃	0.0062	0.0052	0.008	5.6	2.4	0.08
BPA.DA-NVP@0.2%Eu ₂ L ₃	0.0125	0.0105	0.016	5.6	2.4	0.08
BPA.DA-NVP@0.5%Eu ₂ L ₃	0.0313	0.0262	0.04	5.6	2.4	0.08
BPA.DA-NVP@1%Eu ₂ L ₃	0.0625	0.0525	0.08	5.6	2.4	0.08
BPA.DA-NVP@2%Eu ₂ L ₃	0.1251	0.1052	0.16	5.6	2.4	0.08

Mgr Dmytro Vlasyuk

Lublin, 27.09.2023

Katedra Chemii Ogólnej, Koordynacyjnej i Krystalografii

Instytut Nauk Chemicznych

Wydział Chemii UMCS

Plac Marii Curie-Skłodowskiej 2

20-031 Lublin

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w niżej wymienionej pracy:

Vlasyuk, D.; Łyszczek, R.; Podkościelna, B.; Puszka, A.; Hnatejko, Z.; Stankevič, M.; Głuchowska, H. Luminescent hybrid materials BPA.DA-NVP@Eu₂L₃: *in situ* synthesis, spectroscopic, thermal and mechanical characterization. *Materials (ISSN 1996-1944)* – **przyjęta do druku**. – mój udział polegał na opracowaniu koncepcji prowadzonych badań, przeprowadzeniu syntezy materiałów hybrydowych na bazie BPA.DA-NVP i kompleksu Eu₂L₃, charakterystyce otrzymanych materiałów, interpretacji i opisie otrzymanych wyników, przygotowaniu przeważającej części manuskryptu, przygotowaniu odpowiedzi dla recenzentów i poprawek manuskryptu.

Dmytro Vlasyuk

Mgr Dmytro Vlasyuk

dr hab. Renata Łyszczek, prof. UMCS

Lublin, 27.09.2023

Katedra Chemii Ogólnej, Koordynacyjnej i Krystalografii

Instytut Nauk Chemicznych

Wydział Chemii UMCS

Plac Marii Curie-Skłodowskiej 2

20-031 Lublin

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w niżej wymienionej pracy:

Vlasyuk, D.; Łyszczek, R.; Podkościelna, B.; Puszka, A.; Hnatejko, Z.; Stankevič, M.; Głuchowska, H. Luminescent hybrid materials BPA.DA-NVP@Eu₂L₃: *in situ* synthesis, spectroscopic, thermal and mechanical characterization. *Materials* (ISSN 1996-1944) – **przyjęta do druku**. – mój udział polegał na opiece merytorycznej podczas planowania oraz realizacji prac badawczych, udziale w interpretacji oraz dyskusji wyników badań, współudziale w opracowaniu koncepcji pracy, przygotowaniu oraz redakcji publikacji.



dr hab. Renata Łyszczek, prof. UMCS

dr hab. Beata Podkościelna, prof. UMCS

Lublin, 27.09.2023

Katedra Chemii Polimerów

Instytut Nauk Chemicznych

Wydział Chemii UMCS

Gliniana 33, 20-614 Lublin

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w niżej wymienionej pracy:

Vlasyuk, D.; Łyszczek, R.; Podkościelna, B.; Puszka, A.; Hnatejko, Z.; Stankevič, M.; Głuchowska, H. Luminescent hybrid materials BPA.DA-NVP@Eu₂L₃: *in situ* synthesis, spectroscopic, thermal and mechanical characterization. *Materials (ISSN 1996-1944)* – **przyjęta do druku** – mój udział polegał na współudziale w tworzeniu koncepcji pracy w części dotyczącej syntezy materiałów polimerowych, oraz współudziale w interpretacji i potwierdzeniu ich budowy chemicznej.



dr hab. Beata Podkościelna, prof. UMCS

dr Andrzej Puszka

Lublin, 27.09.2023

Katedra Chemii Polimerów

Instytut Nauk Chemicznych

Wydział Chemii UMCS

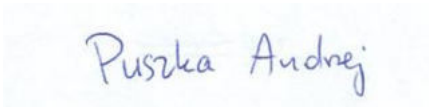
Gliniana 33

20-614 Lublin

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w niżej wymienionej pracy:

Vlasyuk, D.; Łyszczek, R.; Podkościelna, B.; Puszka, A.; Hnatejko, Z.; Stankevič, M.; Głuchowska, H. Luminescent hybrid materials BPA.DA-NVP@Eu₂L₃: *in situ* synthesis, spectroscopic, thermal and mechanical characterization. *Materials (ISSN 1996-1944)* – **przyjęta do druku**. – mój udział polegał na współudziale w wykonaniu badań mechanicznych materiałów hybrydowych oraz współudziale w interpretacji wyników dotyczących badań mechanicznych.



dr Andrzej Puszka

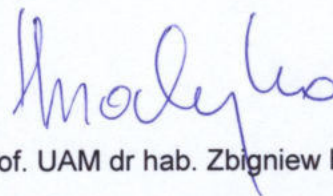
prof. UAM dr hab. Zbigniew Hnatejko
Zakład Ziem Rzadkich
Wydział Chemii
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8
61-614 Poznań

Poznań, 27.09.2023 r.

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w niżej wymienionej pracy:

Vlasyuk, D.; Łyszczek, R.; Podkościelna, B.; Puszka, A.; Hnatejko, Z.; Stankevič, M.; Głuchowska, H.; Luminescent hybrid materials BPA.DA-NVP@Eu₂L₃: *in situ* synthesis, spectroscopic, thermal and mechanical characterization. *Materials* (ISSN 1996-1944) – przyjęta do druku – mój udział polegał na rejestracji, interpretacji i opisie widm emisyjnych.



prof. UAM dr hab. Zbigniew Hnatejko

Dr hab. inż. Marek Stankevič, prof. UMCS
Katedra Chemii Organicznej i Krystalochemii
Instytut Nauk Chemicznych
Wydział Chemii UMCS
Gliniana 33
20-613 Lublin

Lublin, 27.09.2023

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w niżej wymienionej pracy:

Vlasyuk, D.; Łyszczek, R.; Podkościelna, B.; Puszka, A.; Hnatejko, Z.; Stankevič, M.; Głuchowska, H. Luminescent hybrid materials BPA.DA-NVP@Eu₂L₃: *in situ* synthesis, spectroscopic, thermal and mechanical characterization. *Materials* (ISSN 1996-1944) – **przyjęta do druku.** – mój udział polegał na wykonaniu analiz dostarczonych próbek monomerów, kompleksów i materiałów, analizie uzyskanych wyników i jej opis w manuskrypcie.


Dr hab. inż. Marek Stankevič, prof. UMCS

dr Halina Głuchowska

Lublin, 27.09.2023

Katedra Chemii Ogólnej, Koordynacyjnej i Krystalografii

Instytut Nauk Chemicznych

Wydział Chemii UMCS

Plac Marii Curie-Skłodowskiej 2

20-031 Lublin

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w niżej wymienionej pracy:

Vlasyuk, D.; Łyszczek, R.; Podkościelna, B.; Puszka, A.; Hnatejko, Z.; Stankevič, M.; Głuchowska, H. Luminescent hybrid materials BPA.DA-NVP@Eu₂L₃: *in situ* synthesis, spectroscopic, thermal and mechanical characterization. *Materials (ISSN 1996-1944)* – **przyjęta do druku.** – mój udział polegał na wykonaniu analizy termicznej badanych próbek.



dr Halina Głuchowska