

**Научная статья**

УДК 544.016:543.421.424: 543.442.2

**ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СРЕДЫ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ  
ЛАНТАНОИДОВ И ЛИОТРОПНЫХ МЕЗОФАЗ ДЛЯ БИОВИЗУАЛИЗАЦИИ**

Наталья Михайловна Селиванова<sup>1\*</sup>, Никита Андреевич Мельников<sup>1</sup>,  
Елена Михайловна Кулагина<sup>1</sup>, Вячеслав Энгельсович Семенов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

<sup>2</sup>Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова – обособленное  
структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия

---

**ИНФОРМАЦИЯ**

**История статьи:**

Поступила 30.06.2023

Одобрена 3.08.2023

Принята 10.08.2023

---

**Ключевые слова:**

1,2,3-триазол,  
лантаноиды,  
лиотропные жидкие  
кристаллы,  
люминесценция,  
биовизуализация

---

**АННОТАЦИЯ**

Синтезированы новые гетеролигандные комплексы тербия и европия с замещенным 1,2,3-триазолом – бис-1,3-(4-метилкарбоксил-1,2,3-триазол-1-ил)ксилиленом. Исследование люминесцентных свойств показало, что комплексы проявляют высокие оптические характеристики. Для [Tb(АсАс)<sub>2</sub>(TR)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] эффективность люминесценции увеличивается на 13 % по сравнению с монолигандным комплексом [Tb(АсАс)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]. С целью создания биосовместимых систем разработан подход к солубилизации гидрофобных комплексов путем инкорпорирования в структуру лиомезофазы P123/DMCO. По данным поляризационной оптической микроскопии, гибридная система, содержащая 0,2 % комплекса [Tb(АсАс)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>], проявляет ламеллярную мезофазу. Исследование с помощью флуоресцентной микроскопии показало, что комплекс [Eu(TTA)<sub>2</sub>(TR)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] эффективно сорбируется на поверхности микроорганизма *Paramecium caudatum* и проявляет красную люминесценцию, позволяя визуализировать биообъекты.

---

**DOI:**

10.18083/LCAppl.2023.3.36

---

**Для цитирования:**

Селиванова Н. М., Мельников Н. А., Кулагина Е. М., Семенов В. Э. Люминесцентные среды на основе гетеролигандных комплексов лантаноидов и лиотропных мезофаз для биовизуализации // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2023. Т. 23, № 3. С. 36–45.

---

\*Адрес для переписки: [natsel@mail.ru](mailto:natsel@mail.ru)

© Селиванова Н. М., Мельников Н. А., Кулагина Е. М., Семенов В. Э., 2023

Research Article

LUMINESCENT MEDIA BASED ON HETEROLIGAND LANTHANIDE COMPLEXES  
AND LYOTROPIC MESOPHASES FOR BIOIMAGING APPLICATION

Nataliya M. Selivanova<sup>1\*</sup>, Nikita A. Melnikov<sup>1</sup>, Elena M. Kulagina<sup>1</sup>, Vyacheslav E. Semenov<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

<sup>2</sup>Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC Kazan Scientific Center,  
Russian Academy of Sciences, Kazan, Russia

ARTICLE INFO:

ABSTRACT

Article history:

Received 30 June 2023

Approved 3 August 2023

Accepted 10 August 2023

Key words:

1,2,3-triazole,  
lanthanides,  
lyotropic liquid crystals,  
luminescence,  
bioimaging

New terbium and europium heteroligand complexes with substituted 1,2,3-triazole – bis-1,3-(4-methylcarboxyl-1,2,3-triazol-1-yl)xylylene have been synthesized. A study of luminescent properties showed that the complexes exhibit high optical characteristics. The luminescence efficiency of  $[\text{Tb}(\text{AcAc})_2(\text{TR})(\text{H}_2\text{O})_2]$ , increases by 13 % compared to the monoligand complex  $[\text{Tb}(\text{AcAc})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ . In order to create biocompatible systems, an approach for the solubilization of hydrophobic complexes by incorporating them into the lyomesophase structure of P123/DMSO has been developed. According to polarization optical microscopy, the hybrid system containing 0.2 % of the  $[\text{Tb}(\text{AcAc})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  complex shows a lamellar mesophase. Fluorescence microscopy study showed that the  $[\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{TR})(\text{H}_2\text{O})_2]$  complex is efficiently adsorbed on the surface of the *Paramecium caudatum* microorganism and exhibits red luminescence allowing visualization of biological objects.

DOI:

10.18083/LCAppl.2023.3.36

For citation:

Selivanova N. M., Melnikov N. A., Kulagina E. M., Semenov V. E. Luminescent media based on heteroligand lanthanide complexes and lyotropic mesophases for bioimaging application. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2023, **23** (3), 36–45 (in Russ.).

\*Corresponding author: natsel@mail.ru

© Selivanova N. M., Melnikov N. A., Kulagina E. M., Semenov V. E., 2023

## Введение

Люминесцентные свойства комплексов лантаноидов активно применяются в создании материалов для широкого спектра практических приложений, охватывая электронику, дисплейные технологии, маркировку и штриховое кодирование, а также включая и биомедицинское применение [1, 2]. При использовании комплексов лантаноидов в качестве биомаркеров и биосенсоров предъявляется ряд требований к физико-химическим свойствам комплексов [3, 4]. Несмотря на уникальные оптические характеристики, основным ограничением их применения в биосистемах является их токсичность и низкая растворимость. Снижение токсичности может достигаться использованием определенных биоактивных лигандов. Среди большого числа полифункциональных биоактивных соединений выделяются производные триазола ввиду уникальных химических, биологических и фармакологических свойств. Обладая широким спектром биологической активности, а именно противовирусной, противогрибковой, противотуберкулезной, противовоспалительной, противоопухолевой и антибактериальной, соединения класса триазолов являются «элитными» для разработки новых лекарств [5]. Использование триазолов в качестве лигандов для координационных соединений лантаноидов представляет значительный интерес. Как показано в работах [6, 7], комплексы лантаноидов с замещенными триазолами демонстрируют эффективную люминесценцию и высокий квантовый выход.

Решение проблемы низкой растворимости комплексов лантаноидов возможно путем применения нанотехнологического подхода, а именно инкорпорирование биоактивных субстанций в нано- и микроорганизованные среды. В этом плане интерес представляют лиотропные жидкокристаллические фазы (ЛЖК). Термодинамическая стабильность и двойственная полярно-неполярная природа ЛЖК обеспечивают инкапсуляцию соединений. Биорелевантность строения лиомезофазы и липидного слоя позволяет использовать лиотропные жидкие кристаллы в качестве систем транспортной доставки биоактивных субстанций [8, 9], а также их контролируемое высвобождение и транспортировку через мембраны в достаточном количестве. Обладая пре-

имуществом легкости проникновения в органы и ткани, ЛЖК предоставляют возможность осуществления контролируемого высвобождения биоактивных веществ. Ранее нами были исследованы лиомезофазы на основе неионных сурфактантов, построены фазовые диаграммы состояния, установлены закономерности процессов самоорганизации в растворах и мезофазах [10–12]. На примере ламеллярных мезофаз разработан подход к инкорпорированию молекулярной платформы носителя – дендримера третьей генерации в структуру ЛЖК [13], витамина Е [14], тетрапептида [15]. Координация комплекса тербия в ионных жидкостях с последующим включением в лиотропные мезофазы была рассмотрена в работах [16, 17].

В связи с вышесказанным поиск путей эффективной солюбилизации комплексов лантаноидов с замещенными триазолами с использованием наноструктурных ЖК-матриц является актуальной задачей. При этом возможно решение сопряженной задачи медицинской диагностики как поиска эффективных оптических зондов и флуоресцентных меток для визуализации и биомаркировки.

Целью данной работы является синтез новых гетеролигандных комплексов тербия и европия на основе биоактивных лигандов – замещенных 1,2,3-триазолов, исследование их оптических свойств и возможности инкорпорирования в структуру лиомезофазы на основе блоксополимера *Pluronic* P123 для создания мягких люминесцентных сред для биоимиджинга.

## Эксперимент

Все растворители и реагенты, использованные для синтеза, были аналитической чистоты и чистоты для ВЭЖХ. В работе использовались гексагидрат хлорида тербия  $TbCl_3 \cdot H_2O$ , гексагидрат хлорида европия  $EuCl_3 \cdot H_2O$  (*Sigma-Aldrich*),  $\beta$ -дикетон: ацетилацетон (AcAc) и теноилтрифторацетон (ТТА) (*Sigma-Aldrich*), 1,3-бис(азидометил)бензол (*Acros Organics*), L-аскорбат натрия (*Acros Organics*),  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  (*Acros Organics*), метилпропионат (*Sigma-Aldrich*), Плуороник P123<sup>®</sup> ( $PEO_{20}PPO_{70}PEO_{20}$ ) (Mn~5800, *Sigma-Aldrich*),  $C_2H_5OH$ , ДМСО,  $CHCl_3$  приобретали у *Sigma* и использовали без дополнительной очистки.

Синтез замещенного 1,2,3-триазола: бис-1,3-(4-метилкарбоксил-1,2,3-триазол-1-ил)ксилилена (TR)

Производное 1,2,3-триазола было синтезировано из 1,3-бис(азидометил)бензола путем введения его в реакции диполярного 1,3-циклоприсоединения с терминальным алкином – метилпропиолатом (рис. 1). Реакции проводили в водно-этаноль-

ных растворах в присутствии пентагидрата сульфата меди(II)  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (1 мол. %) и L-аскорбата натрия  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6\text{Na}$  (10 мол. %) в качестве реагента, восстанавливающего  $\text{Cu(II)}$  до  $\text{Cu(I)}$  – катализатора азидо-алкильной конденсации. В условиях этой реакции с высокими выходами получают 1,4-дизамещенные 1,2,3-триазолы [18].

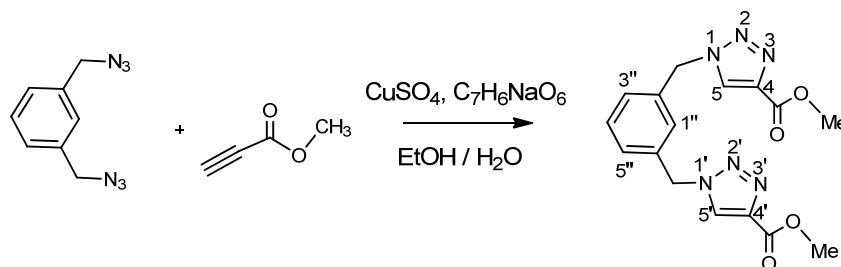


Рис. 1. Схема синтеза 1,3-бис-[метил(1,2,3-триазол-4-метоксикарбонил-1-ил)]бензола

Fig. 1. Synthesis of 1,3-bis-[methyl(1,2,3-triazol-4-methoxycarbonyl-1-yl)]benzene

К раствору 1,3-бис(азидометил)бензола (0,65 г, 3,4 ммоль) добавляли водные растворы L-аскорбата натрия (0,25 г, 1,2 ммоль) и 1 % раствор  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (1 мл) [19] и метилпропиолата (0,57 г, 6,8 ммоль) [20] в 40,0 мл EtOH. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 48 ч. Осадок отфильтровывали, промывали EtOH и эфиром, сушили. Выход: 0,91 г (75 %).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3\text{-d}$ )  $\delta$  8,01 (с, 2H,  $\text{C}^5\text{H}$ ,  $\text{C}^5$ ), 7,43 (м, 1H,  $\text{C}^4\text{H}$ ), 7,30-7,23 (м, 3H,  $\text{C}^1\text{H}$ ,  $\text{C}^3\text{H}$ ,  $\text{C}^5\text{H}$ ), 5,57 (с, 4H,  $2\text{CH}_2$ ), 3,94 (с, 6H,  $2\text{OCH}_3$ ); Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3\text{-d}$ )  $\delta$  168,1 ( $\text{C}(\text{O})\text{O}$ ), 140,0 ( $\text{C}^4$ ,  $\text{C}^4$ ), 137,2 ( $\text{C}^{2''}$ ,  $\text{C}^{6''}$ ), 128,5; 127,7; 126,4; 124,6 ( $\text{C}^5$ ,  $\text{C}^5$ ,  $\text{C}^{1''}$ ,  $\text{C}^{3''}$ ,  $\text{C}^{4''}$ ,  $\text{C}^{5''}$ ); 57,3 ( $\text{CH}_2$ ); 51,5 ( $\text{OCH}_3$ ); Масс-спектр MALDI  $[\text{M}+\text{H}]^+$  вычислено для  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_4$   $[\text{M}+\text{H}]^+$   $m/z$  357,1; найдено  $m/z$  357,0. Найдено, %: С 54,00; Н 4,48; N 23,64.  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_4$  Вычислено, %: С, 53,93; Н, 4,53; N, 23,58.

Синтез гетеролигандных комплексов лантаноидов. Для получения данных комплексов (рис. 2) навеска гексагидрата хлорида тербия  $n = 0,048 \text{ M}$  растворялась в 1 мл этанола с перемешиванием при 25 °С. Навеска ацетилацетона  $m = 0,0048 \text{ г}$  растворялась в 1 мл этанола, с последующим перемешиванием при 70–78 °С в течение 10–15 мин. Навеска замещенного 1,2,3-триазола  $m = 0,0085 \text{ г}$ , исходя из мольного соотношения  $\text{Tb}^{3+} : \text{AcAc} : \text{TR} = 1:2:1$ , растворялась в 5 мл этанола с последующим перемешиванием при 75 °С в течение 15 мин. Раствор триазола приливался к раствору ацетилацетона с последующим подщелачиванием 0,1 M раствором NaOH до pH > 9. Далее этанольный раствор  $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  прикапывался к полученному раствору лигандов. Образующийся осадок отфильтровывался на фильтре Шотта с последующей сушкой при нормальных условиях в течение 12 ч. Выход составил 63,37 %.

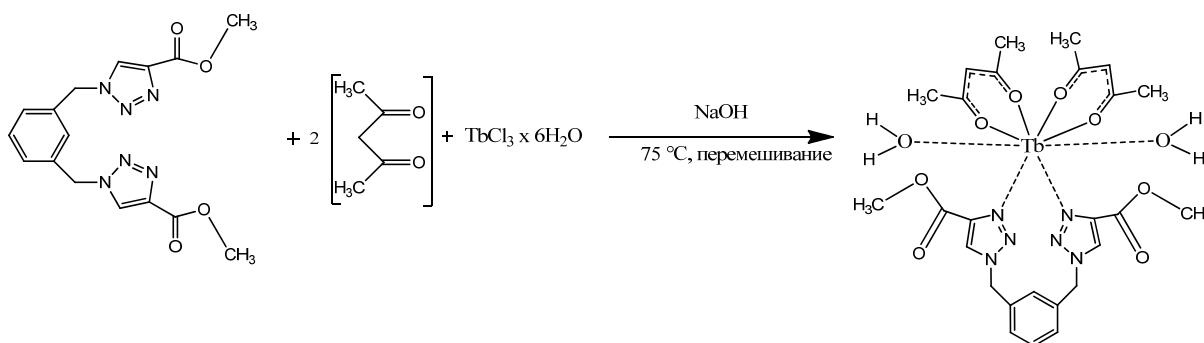


Рис. 2. Схема синтеза комплекса  $[\text{Tb}(\text{AcAc})_2(\text{TR})(\text{H}_2\text{O})_2]$

Fig. 2. Synthesis of the complex  $[\text{Tb}(\text{AcAc})_2(\text{TR})(\text{H}_2\text{O})_2]$

ЛЖК система P123/ДМСО готовились смешением компонентов в массовом соотношении 50/50 в стеклянных виалах, при варьировании концентрации биополимера и раствора молочной кислоты. Системы выдерживались при 25 °С в течение 14 дней в темном месте.

В качестве тест-объекта для биотестирования использовалась тест-культура *Paramecium caudatum Ehrhart*, полученная из лаборатории экологических биотехнологий Института проблем экологии и недропользования (ИПЭН Академии наук РТ, г. Казань). Культуру парамеций выращивали на дехлорированной водопроводной воде, в которую добавляли разбавленное в 20 раз пастеризованное молоко. Пробирки помещали на сутки в термостат при температуре 27–28 °С для развития бактерий, которыми питаются парамеции. Через сутки в каждую пробирку снова добавляли по одной капле разбавленного молока. Таким образом содержимое пробирок становилось питательной средой для выращивания парамеций. Для исследования иммобилизации комплексов на микроорганизме в ЛЖК-систему, содержащую 0,2 % комплекса  $[\text{Eu}(\text{TGA})_2(\text{TR})(\text{H}_2\text{O})_2]$ , добавлялась питательная среда с *Paramecium caudatum* в объемном соотношении 1:1.

Поляризационная оптическая микроскопия (ПОМ) использовалась для исследования жидкокристаллических свойств систем. Измерения проводили на поляризационном микроскопе *Olympus BX51* (Япония) с нагревательной системой *Linkam*. Температуры фазовых переходов регистрировали с точностью  $\pm 0,5$  %.

Спектры люминесценции записывали на спектрофлуориметре *Varian Cary Eclipse* (Australia). Обра-

зец помещался между кварцевыми стеклами, сигнал регистрировался под углом 90° к возбуждающему свету. Фильтры использовались в автоматическом режиме. Параметры дифракционной щели возбуждения 20 нм, параметры излучения 5 нм.

ИК-спектры в диапазоне частот 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  получали на приборе *Bruker Tensor-27* (Германия). Съемка проводилась при атмосферном давлении. Температура проведения опытов составляла 25 °С.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  регистрировали на спектрометре *Avance-400* (*Bruker*, Германия) с рабочими частотами 400 МГц ( $^1\text{H}$ ) и 100,6 МГц ( $^{13}\text{C}$ ), калибровали по использованному растворителю ( $\text{CDCl}_3$  и  $\text{DMSO-d}_6$ , 7,26; 2,50 в спектрах  $^1\text{H}$ , и 77,0; 44,0 в спектрах  $^{13}\text{C}$ , соответственно). Масс-спектры матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации (*MALDI-TOF*) получали на масс-спектрометре *UltraFlex III* фирмы *Bruker*. Матрица – *n*-нитроанилин. Элементный анализ выполнен на CHNS анализаторе *Vario Macro cube* (*Elementar Analysensysteme GmbH*, Германия).

Исследование иммобилизации комплексов на одноклеточном организме проводилось на флуоресцентном микроскопе *Olympus BX43* (Япония), источник излучения – ртутная лампа. Программное обеспечение *Altami Studio* (Россия).

## Результаты и обсуждение

### Оптические характеристики комплексов $\text{Ln}^{3+}$

Для оценки люминесцентных свойств синтезированных гетеролигандных комплексов были получены спектры возбуждения и люминесценции, представленные на рис. 3, 4.

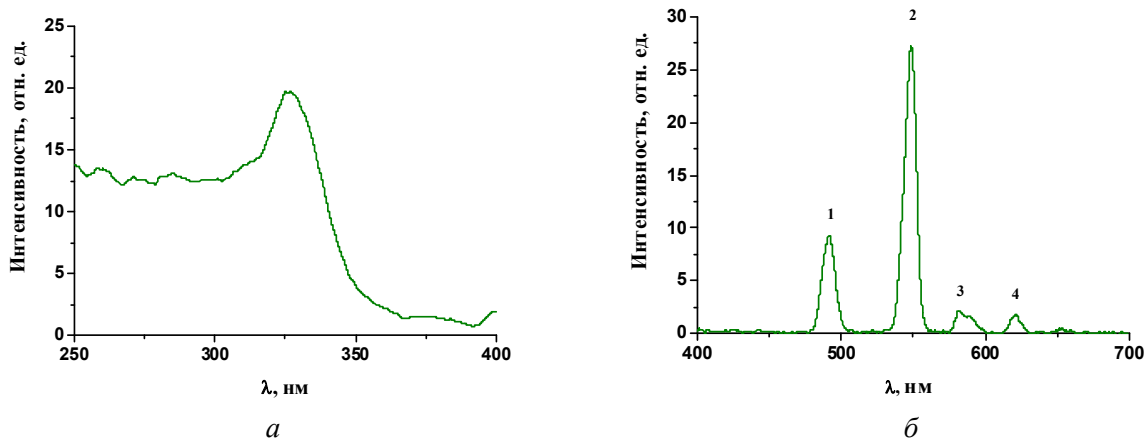


Рис. 3. Спектры возбуждения (а) и люминесценции (б) комплекса  $[\text{Tb}(\text{AcAc})_2(\text{TR})(\text{H}_2\text{O})_2]$

Fig. 3. Excitation (a) and luminescence (b) spectra of the complex  $[\text{Tb}(\text{AcAc})_2(\text{TR})(\text{H}_2\text{O})_2]$

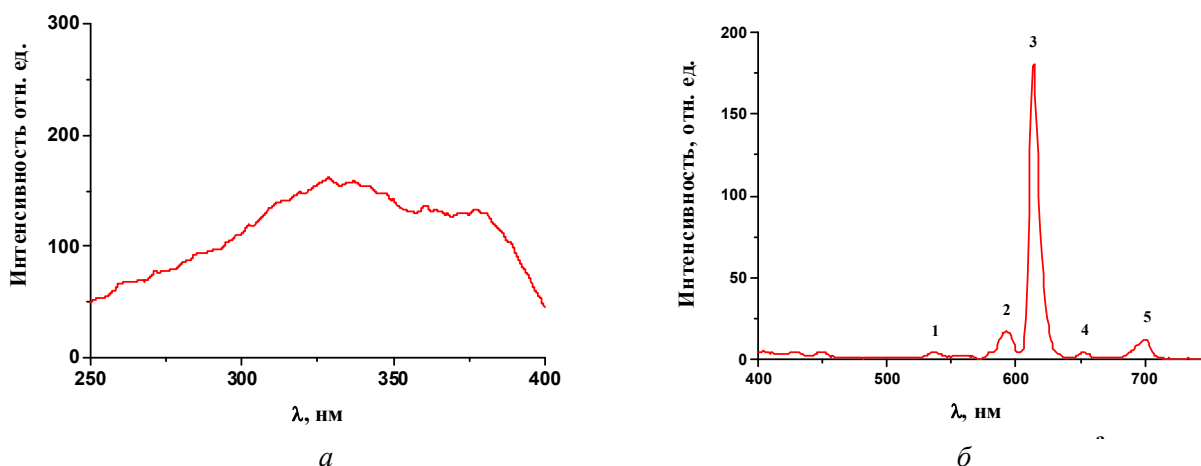


Рис. 4. Спектры возбуждения – (а) и люминесценции – (б) комплекса  $[\text{Eu}(\text{TТА})_2(\text{TR})(\text{H}_2\text{O})_2]$

Fig. 4. Excitation (a) and luminescence (b) spectra of the complex  $[\text{Eu}(\text{TТА})_2(\text{TR})(\text{H}_2\text{O})_2]$

Спектр люминесценции комплекса  $\text{Tb}^{3+}$  характеризуется наличием четырех пиков, соответствующих излучательным переходам: 1)  $^5\text{D}_4\text{--}^7\text{F}_6$  (~489 нм), 2)  $^5\text{D}_4\text{--}^7\text{F}_5$  (~544 нм), 3)  $^5\text{D}_4\text{--}^7\text{F}_4$  (~585 нм), 4)  $^5\text{D}_4\text{--}^7\text{F}_3$  (~622 нм). Полоса с максимумом при длине волны 544 нм обуславливает наблюдаемое излучение в зеленой области спектра. Спектр люминесценции комплекса  $\text{Eu}^{3+}$  характеризуется

наличием пяти пиков, соответствующих излучательным переходам: 1.  $^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_0$  (~531 нм), 2.  $^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_1$  (~592 нм), 3.  $^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_2$  (~615 нм), 4.  $^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_3$  (~654 нм), 5.  $^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_4$  (~701 нм). Сверхчувствительному переходу соответствует полоса с максимумом при длине волны 615 нм, что обуславливает наблюдаемое излучение в красной области спектра.

Табл. 1. Люминесцентные характеристики синтезированных комплексов

Table 1. Luminescent characteristics of the synthesized complexes

Комплекс	$\lambda_{\text{возб}}$ , нм	$\tau$ , мкс	$\eta$
$[\text{Tb}(\text{AcAc})_2(\text{TR})(\text{H}_2\text{O})_2]$	325	652	3,17
$[\text{Tb}(\text{AcAc})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	325	1037	2,94
$[\text{Eu}(\text{TТА})_2(\text{TR})(\text{H}_2\text{O})_2]$	330	375	10,10
$[\text{Eu}(\text{TТА})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	387	517	13,17
$[\text{Tb}(\text{AcAc})_2(\text{TR})(\text{H}_2\text{O})_2]/\text{P123}/\text{DMCO}$	300	723	2,90

Анализ данных, представленных в табл. 1, показал, что синтезированные комплексы ионов тербия и европия с замещенными 1,2,3-триазолами обладают высокими люминесцентными характеристиками. Так, для комплекса  $[\text{Tb}(\text{AcAc})_2(\text{TR})(\text{H}_2\text{O})_2]$  наблюдается сенсбилизация люминесценции, в случае комплекса  $[\text{Eu}(\text{TТА})_2(\text{TR})(\text{H}_2\text{O})_2]$  – незначительное тушение по сравнению с гомолигандными комплексами. Отношение интенсивностей основных энергетических переходов  $\eta$

$I(^5\text{D}_4\text{--}^7\text{F}_5)/I(^5\text{D}_4\text{--}^7\text{F}_6)$ ,  $I(^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_2)/I(^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_1)$  для комплексов тербия и европия, соответственно, является критерием монохроматичности излучения, что позволяет оценить эффективность люминесценции [11]. Как следует из анализа данных табл. 1, время жизни люминесценции уменьшается в случае гере-толигандных комплексов. Однако в случае комплекса  $[\text{Tb}(\text{AcAc})_2(\text{TR})(\text{H}_2\text{O})_2]$  эффективность люминесценции увеличивается на 13 % по сравнению с монолигандным комплексом  $[\text{Tb}(\text{AcAc})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

## Структура комплексов по данным ИК-спектроскопии

Сравнительный анализ ИК-спектров индивидуального триазола, гомолигандного и гетеролигандного комплексов позволил выявить изменения

характеристических полос поглощения, наблюдаемых при комплексобразовании (рис. 5). Отнесение основных полос поглощения в ИК-спектрах выполнено с учетом литературных данных [21, 22], представлены в табл. 2.

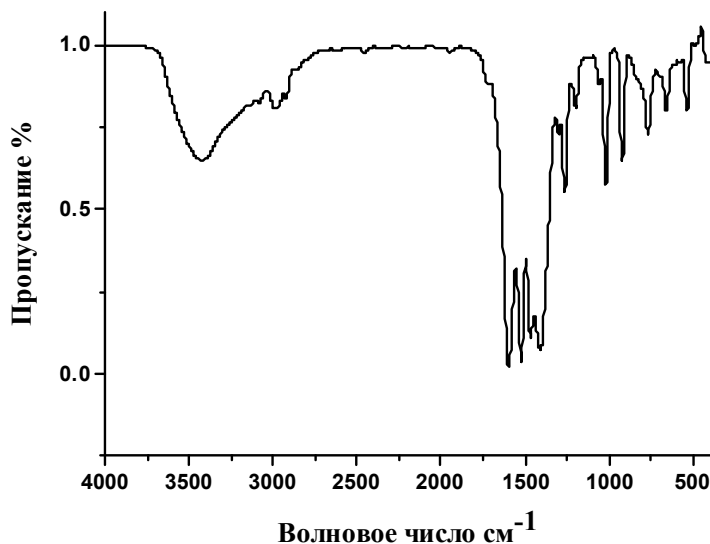


Рис. 5. ИК-спектр комплекса  $[Tb(AcAc)_2(TR)(H_2O)_2]$

Fig. 5. IR spectrum of the complex  $[Tb(AcAc)_2(TR)(H_2O)_2]$

Таблица 2. Характеристические полосы в ИК-спектрах изученных соединений

Table 2. Characteristic bands in the IR spectra of the studied compounds

TR	$[Tb(AcAc)_3(H_2O)_2]$	$[Tb(AcAc)_2(TR)(H_2O)_2]$	Отнесение
3432	3425	3425	$\nu(H\cdots O)$
2957	2920	2920	$\nu CH$
2957	–	2991	$\nu(Alk-O-CH_3)$
1727	–	1725	$\nu(Ar-CO-Alk)$
	1596	1595	$\nu(C=O)$
	1521	1522	$\nu(C=C)$
1542			$\nu(C=N)_{TR}$
–	1467	1466	$\delta(CH_2)$
1439	–	1408	$\nu(C_5-N_1)_{TR}$
	1412		$\nu(C-C)$
	1261	1261	$\nu(CH_3)$
1232		1197	$\nu(C_3-N_4) + \nu(N_1-N_2)$
1145	–	1117	$\omega(-C=C-)$ замещенное
1044		1062	бензольное кольцо
–	1016	1016	$\nu(C-CH_3)$
	920	919	$\delta(CH)$
767	–	765	$\chi(C-H)$ замещенное бензольное кольцо

$\nu$  – валентные,  $\delta$  – деформационные,  $\omega$  – плоскостные,  $\chi$  – внеплоскостные колебания; TR – триазольный цикл

Наиболее информативной областью в ИК-спектрах замещенных 1,2,3-триазолов и его комплексных соединений является группа частот колебаний азольного кольца. Изменения при переходе от ИК-спектра свободного лиганда к спектрам его комплексов в области валентных ( $1520\text{--}1273\text{ см}^{-1}$ ) и валентно-деформационных ( $1170\text{--}962\text{ см}^{-1}$ ) колебаний триазольного кольца указывают на участие цикла в образовании координационной связи (табл. 2). В комплексе  $[\text{Tb}(\text{AcAc})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  наблюдаются характеристические полосы поглощения при  $1596$  и  $1522\text{ см}^{-1}$ , которые согласно [23], соответствуют валентным колебаниям связи  $\text{C}=\text{O}$  и  $\text{C}=\text{C}$  соответственно. Сравнительный анализ спектров индивидуального лиганда и комплекса  $[\text{Tb}(\text{AcAc})_2(\text{TR})(\text{H}_2\text{O})_2]$  показал, что наблюдаемые изменения в области колебаний триазольного кольца, а также валентных колебаний  $\text{C}=\text{O}$  и  $\text{C}=\text{C}$  дикетонной группы свидетельствуют о комплексообразовании с ионом тербия. Смещение валентных колебаний  $\text{C}-\text{N}$  триазола с  $1439\text{ см}^{-1}$  к  $1452\text{ см}^{-1}$  в комплексе  $[\text{Tb}(\text{AcAc})_2(\text{TR})(\text{H}_2\text{O})_2]$  по сравнению с индивидуальным лигандом указывает на участие атома  $\text{N}_3$  в комплексообразовании. В ИК-спектрах комплексов  $[\text{Tb}(\text{AcAc})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  и  $[\text{Tb}(\text{AcAc})_2(\text{TR})(\text{H}_2\text{O})_2]$  наблюдается наложение частот колебаний дикетонных групп, что приводит к сложности идентификации кетонной группы замещенного 1,2,3-триазола, возможно, участвующей в комплексообразовании. Однако неизменность полосы валентных колебаний при  $1727\text{ см}^{-1}$  характерной для кетонной ( $\text{C}=\text{O}$ ) группы в спектре  $\text{TR}$  и комплекса  $[\text{Tb}(\text{AcAc})_2(\text{TR})(\text{H}_2\text{O})_2]$  свидетельствует о том, что данная группа не присутствует в координационном узле иона  $\text{Tb}^{3+}$ . Таким образом, данные ИК позволили предположить структуру гетеролигандного комплекса, представленного на рис. 2.

#### Инкорпорирование комплексов в ЛЖК-фазу

Известно, что ЛЖК способны инкапсулировать биосубстраты разной природы и осуществлять их пролонгированное высвобождение [24, 25]. Первоначально нами были подобраны условия формирования лиомезофазы *Pluronic* P123/ДМСО. Найдены концентрационные и температурные пределы формирования стабильных лиомезофа. Методом поляризационной оптической микроскопии установлено, что в области 50–85 мас. % P123 при  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$  формируется стабильная лиотропная мезофаза. Синтезированные комплексы были

успешно инкорпорированы в структуру лиомезофазы. На рис. 6 представлена текстура гибридной системы.

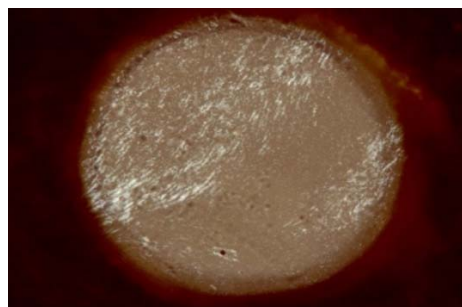


Рис. 6. Микрофотография образца системы P123/ДМСО (50/50 мас. %), содержащей комплекс  $[\text{Eu}(\text{TТА})_2(\text{TR})(\text{H}_2\text{O})_2]$  в поляризованном свете, увеличение  $\times 100$

Fig. 6. Microphotograph of the P123/DMSO (50/50 wt. %) sample containing the  $[\text{Eu}(\text{TТА})_2(\text{TR})(\text{H}_2\text{O})_2]$  complex, crossed polarizers,  $\times 100$  magnification

Как следует из рис. 6, система, содержащая 0,2 % комплекса, является гомогенной и обладает ламеллярной мезофазой. Температура фазового перехода в изотропную жидкость составляла  $36,8\text{ }^\circ\text{C}$ .

#### Иммобилизация гибридных ЛЖК систем на микроорганизме *Paramecium caudatum*

Иммобилизация ЛЖК-систем с включенным в структуру комплексом  $[\text{Eu}(\text{TТА})_2(\text{TR})(\text{H}_2\text{O})_2]$ , на одноклеточном организме *Paramecium caudatum* исследовалась с помощью флуоресцентной микроскопии.

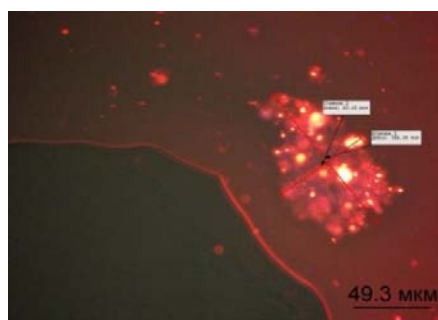


Рис. 7. Микрофотография *Paramecium caudatum*, визуализируемая с помощью системы P123/ДМСО/ $[\text{Eu}(\text{TТА})_2(\text{TR})(\text{H}_2\text{O})_2]$

Fig. 7. Microphotograph of a *Paramecium caudatum* bioimaged by using P123/DMSO/ $[\text{Eu}(\text{TТА})_2(\text{TR})(\text{H}_2\text{O})_2]$  system



Как следует из рис. 7, при облучении УФ-светом ЛЖК-система проявляет красную люминесценцию. Комплекс  $[\text{Eu}(\text{TТА})_2(\text{TR})(\text{H}_2\text{O})_2]$  эффективно сорбируется на поверхности микроорганизма, не подвергается разрушению в клеточной среде и проявляет высокую люминесценцию.

### Выводы

Таким образом, синтезированы новые гетеролигандные комплексы тербия и европия с замещенным 1,2,3-триазолом – бис-1,3-(4-метилкарбоксил-1,2,3-триазол-1-ил)ксилиленом. Структура комплекса подтверждена данными ИК-спектроскопии. Исследование люминесцентных свойств показало, что комплексы проявляют высокие оптические характеристики. Для  $[\text{Tb}(\text{AcAc})_2(\text{TR})(\text{H}_2\text{O})_2]$  эффективность люминесценции увеличивается на 13 % по сравнению с монолигандным комплексом  $[\text{Tb}(\text{AcAc})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ . Для солюбилизации гидрофобных комплексов и дальнейшего применения в биосредах синтезированные комплексы были успешно инкорпорированы в структуру лиомезофазы P123/ДМСО. Исследование с помощью флуоресцентной микроскопии показало, что из ЛЖК-системы комплекс  $[\text{Eu}(\text{TТА})_2(\text{TR})(\text{H}_2\text{O})_2]$  эффективно сорбируется на поверхности микроорганизма *Paramecium caudatum* и проявляет красную люминесценцию, позволяя визуализировать биообъекты. Предложенные системы обладают высоким потенциалом в осуществлении визуализации тканей, мониторинга доставки лекарственных препаратов, молекулярном распознавании, а также неинвазивных технологиях.

**Благодарности:** работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Нанотехнологии и наноматериалы» КНИТУ при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, грант 075-15-2021-699. Автор Н. Селиванова – победитель грантового конкурса для преподавателей магистратуры 2022/2023 Стипендиальной программы Владимира Потанина.

**Acknowledgments:** this study was carried out using the equipment of the Center for Collective Use “Nanomaterials and Nanotechnology” of the Kazan National Research Technological University with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation under agreement, grant numbers 075-15-2021-699. Author N. Selivanova – the winner of the grant competition for teachers of the magistracy 2022/2023 of the Vladimir Potanin Scholarship Program.

### Список источников / References

1. Bünzli J.C.G. Lanthanide luminescence for biomedical analyses and imaging. *Chem. Rev.*, 2010, **110** (5), 2729–2755. DOI: 10.1021/cr900362e.
2. Binnemans K. Lanthanide-based luminescent hybrid materials. *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 4283–4374. DOI: 10.1021/cr8003983.
3. Zhang Q., O'Brien S., Grimm J. Biomedical applications of lanthanide nanomaterials, for imaging, sensing and therapy. *Nanotheranostics*, 2022, **6** (2), 184–194. DOI: 10.7150/ntno.65530.
4. Bao, G. Lanthanide complexes for drug delivery and therapeutics. *Luminescence*, 2020, **228**, 117622 (12 p.) DOI: 10.1016/j.jlumin.2020.117622.
5. Zhi Xu. 1,2,3-Triazole-containing hybrids with potential antibacterial activity against methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* (MRSA). *Eur. J. Med. Chem.*, 2020, **206**, 112686. DOI: 10.1016/j.ejmech.2020.112686.
6. Gusev A., Kiskin M., Lutsenko I., Svetogorov R., Veber S., Minakova O., Korshunov V., Taydakov I., Linert W. Triazole-based lanthanide(III) adducts: Photo- and thermochromic luminescence. *Luminescence*, 2021, **238**, 118305. DOI: 10.1016/j.jlumin.2021.118305.
7. Di Pietro S., Imbert D., Mazzanti M. An efficient triazole-pyridine-bistetrazolate platform for highly luminescent lanthanide complexes. *Chem. Commun.*, 2014, **50** (71), 10323–10326. DOI: 10.1039/c4cc04060k.
8. Zhang Z., Yang X., Zhao Y., Ye F., Shang L. Liquid crystal materials for biomedical applications. *Adv. Mater.*, 2023, 2300220. DOI: 10.1002/adma.202300220.
9. Blanco-Fernandez G., Blanco-Fernandez B., Fernández-Ferreiro A., Otero-Espinar F.J. Lipidic lyotropic liquid crystals: Insights on biomedical applications. *Adv. Colloid and Interface Sci.*, 2023, **313**, 102867 (21 p.). DOI: 10.1016/j.cis.2023.102867.
10. Selivanova N.M., Konov A.B., Romanova K.A., Gubaidullin A.T., Galyametdinov Yu.G. Lyotropic lamellar liquid crystals: Phase behaviour, thermal and structural properties. *Soft Matter*, 2015, **11**, 7809–7816. DOI: 10.1039/C5SM01371B.
11. Selivanova N.M., Galeeva A.I., Gubaidullin A.T., Lobkov V.S., Galyametdinov Yu.G. Mesogenic and luminescent properties of lyotropic liquid crystals containing Eu(III) and Tb(III) ions. *Phys. Chem. B*, 2012, **116**, 735–742. DOI: 10.1021/jp207734b.
12. Selivanova N.M., Vandyukov A.E., Gubaidullin A.T., Galyametdinov Yu.G. Hybrid silica luminescent materials based on lanthanide-containing lyotropic liquid crystal with polarized emission. *Mater. Chem. Phys.*, 2014, **148**, 110–116.

13. Селиванова Н. М., Вандюков А. Е., Губайдуллин А. Т., Галяметдинов Ю. Г. Инкапсулирование глобулярных молекул в структуру ламеллярных лантансодержащих мезофаз // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2015. Т. 15, № 4. С. 88–95. [Selivanova N.M., Vandyukov A.E., Gubaidullin A.T., Galyametdinov Yu.G. Encapsulation of globular molecules in the structure of lamellar lanthanum-containing mesophases. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2015, **15** (4), 88–95 (in Russ.). DOI: 10.18083/LCAppl.2015.4.88].
14. Selivanova N.M., Gubaidullin A.T., Galyametdinov Yu.G. Characterization of hexagonal lyotropic liquid crystal microstructure: Effects of vitamin E molecules. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, **620**, 126570 (6 p.). DOI: 10.1016/j.colsurfa.2021.126570.
15. Selivanova N.M., Gubaidullin A.T., Galyametdinov Yu.G. Incorporating a tetrapeptide into lyotropic direct hexagonal mesophase. *Phys. Chem. B*, 2020, **124** (13), 2715–2722. DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c00512.
16. Selivanova N.M., Zimina M.V., Padnya P.L., Stoikov I.I., Gubaidullin A.T., Galyametdinov Yu.G. Development of efficient luminescent soft media by incorporation of a hetero-ligand macrocyclic terbium complex into a lyomesophase. *Russ. Chem. Bull.*, 2020, **69** (9), 1763–1770. DOI: 10.1007/s11172-020-2960-y.
17. Селиванова Н.М., Зимина М.В., Галяметдинов Ю.Г. Новый подход к созданию люминесцентных молекулярно организованных сред на основе комплекса  $\beta$ -дикетоната тербия, ионной жидкости и лиотропной мезофазы // *Вестник Технологического университета*. 2018. Т. 21, № 9. С. 28–31. [Selivanova N.M., Zimina M.V., Galyametdinov Yu.G. A new approach to the creation of luminescent molecularly organized media based on a complex of terbium  $\beta$ -diketonate, an ionic liquid and a lyotropic mesophase. *Bulletin of the Technological University*, 2018, **21** (9), 28–31 (in Russ.)].
18. Pospieszny T., Pakiet M., Kowalczyk I., Brycki B. Design, synthesis and application of new bile acid ligands with 1,2,3-triazole ring. *Supramol. Chem.*, 2017, **29** (2), 81–93. DOI: 10.1080/10610278.2016.1175568.
19. Rostovtsev V.V., Green L.G., Fokin V.V., Sharpless K.B. A stepwise Huisgen cycloaddition process: copper(I)-catalyzed regioselective “ligation” of azides and terminal alkynes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41** (14), 2596–2599. DOI: 10.1002/1521-3773(20020715)41:14<2596:AID-ANIE2596>3.0.CO;2-4.
20. Wu P., Fokin V.F. Catalytic azide–alkyne cycloaddition: reactivity and applications. *Aldrichimica Acta*, 2007, **40** (1), 7–17. DOI: 10.1002/chin.200736242.
21. Bellamy L.J. The infrared spectra of complex molecules. Springer Dordrecht, 1980, 300 p.
22. Сапарова Д.С., Богатиков А.Н., Матулис В.Э., Дегтярик М.М., Ивашкевич О.А. ИК-спектры монометаллических комплексов галогенидов меди(II) с 1-трет-бутил-1,2,4-триазолом: экспериментальное и квантово-химическое исследование // *Журн. Белорусского гос. ун-та: Химия*. 2019, № 2. С. 12–20. [Saparova D.S., Bogatikov A.N., Matulis V.E., Degtyarik M.M., Ivashkevich O.A. IR spectra of monometallic complexes of copper(II) halides with 1-tert-butyl-1,2,4-triazole: experimental and quantum-chemical study. *Journal of Belarusian State University: Chemistry*, 2019, 2, 12–20 (in Russ.). DOI: 10.33581/2520-257X-2019-2-12-20.
23. Binnemans K. Rare-Earth Beta-Diketonates. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* / Eds. P. Vitalij, J.-C. Bunzli. Elsevier, 2005, 107–272. DOI: 10.1016/S0168-1273(05)35003-3.
24. Selivanova N.M., Galeeva A.I., Galyametdinov Yu.G. Chitosan/lactic acid systems: Liquid crystalline behavior, rheological properties, and riboflavin release in vitro. *Int. J. Mol. Sci.*, 2022, **23** (21), 13207. DOI: 10.3390/ijms232113207.
25. Gardi N., Libster D., Aserin A. Lipid polymorphism in lyotropic liquid crystals for triggered release of bioactives. *Food & function*, 2012, **3** (7), 700–713. DOI: 10.1039/C2FO00005A.

**Вклад авторов:**

<sup>1</sup>Селиванова Н. М. – разработка концепции научной работы, консультация по вопросам планирования, методологии и реализации исследования, написание текста статьи.

<sup>2</sup>Мельников Н. А. – проведение исследований, подготовка иллюстраций.

<sup>3</sup>Кулагина Е. М. – проведение исследований.

<sup>4</sup>Семенов В. Э. – проведение исследований, редактирование статьи

**Contribution of the authors:**

<sup>1</sup>Selivanova N. M. – development of the concept of scientific work, consultation on planning, methodology and research implementation, writing the text of the article.

<sup>2</sup>Melnikov N. A. – conducting research, preparing illustrations.

<sup>3</sup>Kulagina E. M. – conducting research.

<sup>4</sup>Semenov V. E. – conducting research, editing the text of the article.

**Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.**

**The authors declare no conflicts of interests.**

<sup>1</sup><https://orcid.org/0000-0001-5033-3047>

<sup>3</sup><https://orcid.org/0000-0001-6447-6014>

<sup>4</sup><https://orcid.org/0000-0001-8350-2433>

Поступила 30.06.2023, одобрена 3.08.2023, принята 10.08.2023  
Received 30.06.2023, approved 3.08.2023, accepted 10.08.2023