

УДК 546.65+535.37

I. Олишевець, асп., olishevetsirina@gmail.com,
Н. Каряка, канд. хім. наук,
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ,
С. Смола, канд. хім. наук,
Фізико-хімічний інститут імені О.В. Богатського НАН України, Одеса,
В. Труш, канд. хім. наук,
В. Амірханов, д-р. хім. наук,
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ

СИНТЕЗ ТА СПЕКТРАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ АНІОННИХ ТЕТРАКІС-КОМПЛЕКСІВ РЗЕ З ДИМЕТИЛ-N-ТРИХЛОРАЦЕТИЛАМІДОФОСФАТОМ ТА ТЕТРАФЕНІЛФОСФОНІЙ КАТІОНОМ

Синтезовано нові координаційні сполуки РЗЕ складу $PPh_4[LnL_4]$, де $Ln=La, Nd, Eu, Tb, Y$; $L^- = [CCl_2(CO)N(PO)(OCH_3)_2]$. На основі ІЧ-, електронної, 1H ЯМР-спектроскопії зроблено висновок про бідентатну координацію ліганду до центрального атома металу з реалізацією КЧ центрального іона 8. Досліджено термічну стійкість та люмінесцентні властивості даних координаційних сполук.

Ключові слова: карбаціламідодифосфати, РЗЕ, координаційні сполуки, люмінесценція лантанодів.

Вступ. Координаційні сполуки лантанодів – перспективні речовини для створення новітніх матеріалів, що можуть бути застосовані в різноманітних сучасних технологіях, таких як, наприклад, люмінесцентні мітки в біомедицині [1], випромінювальні компоненти в електролюмінесцентних приладах [2, 3] та ін. Тому дизайн, синтез і дослідження нових координаційних сполук лантанодів є актуальним напрямком досліджень для багатьох наукових груп.

Перспективними лігандами для одержання комплексів лантанодів з цінними для практичного використання властивостями є карбаціламідодифосфати (КАФ-ліганди) – сполуки загальної формули $R(CO)NHPO(R')_2$ [4]. Варіювання природи замісників у складі карбаціламідодифосфатів впливає на їхні біологічні та координаційно-хімічні властивості, а також на здатність сенсифікувати люмінесценцію лантанодів.

У випадку аніонних тетракіс-комплексів $[LnL_4]^-$, додатковим фактором впливу на властивості є варіювання природи катіона, який впливає на структуру комплексу та відповідно на геометрію найближчого оточення центрального іона металу.

Аніонні тетракіс-комплекси можна розглядати також як цікаві об'єкти у плані можливості одержання металовмісних іонних рідин – нових матеріалів, яким притаманні характеристики іонних рідин і додаткові магнітні, оптичні або каталітичні властивості залежно від природи металу [5]. Конструювання сполук для різних специфічних завдань може здійснюватися шляхом цілеспрямованого комбінування різних за будовою та природою катіонів і аніонів.

Мета роботи – синтез нових аніонних тетракіс-комплексів РЗЕ з диметил-N-трихлорацетиламідодифосфатом і тетрафенілфосфоній катіоном та вивчення їхніх спектральних характеристик і термічної стійкості.

Методи та об'єкти дослідження. При проведенні експериментальної роботи використовувались абсолютні органічні розчинники кваліфікацій х.ч. Зневоднення та очищення було виконано за допомогою стандартних препаративних методів [6].

У роботі також використовувалися комерційні препарати нітратів РЗЕ кваліфікації х.ч. та ч.д.а. Кількість кристалізаційної води визначали за результатами трилонометричного титрування на метал.

Синтез комплексів складу $PPh_4[LnL_4]$. Синтез та ідентифікацію диметил-N-трихлорацетиламідодифосфату (рис. 1) і його натрієвої солі проводили згідно з [4, 7].

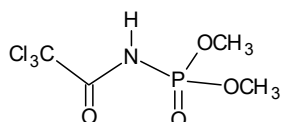
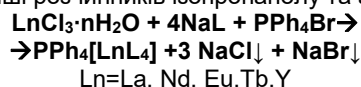


Рис. 1. Диметил-N-трихлорацетиламідодифосфат (HL)

Аніонні тетракіс-комплекси були синтезовані, виходячи з розчинів хлоридів лантанодів і натрієвої солі ліганду у суміші розчинників ізопропанолу та ацетону:



Наважку 1 ммоль $LnCl_3 \cdot nH_2O$ розчиняли при нагріванні в 20 мл ізопропанолу. Як дегідратуючий агент використовували ортоетилформіат в еквімолярній до кристалізаційної води кількості. Одержані розчини солей лантанодів приливали до розчину 4 ммоль натрієвої солі ліганду NaL у суміші ізопропанолу та ацетону (1 : 1), нагрівали до температури кипіння, при цьому спостерігали випадіння білого осаду хлориду натрію. Далі до суміші додавали розчин 1 ммоль PPh_4Br в ізопропанолі та знову кип'ятили. Осад відфільтровували й залишали фільтрат за кімнатної температури для поступового випаровування розчинника. Через кілька діб одержували кристалічний порошок цільової комплексної сполуки, який промивали ізопропанолом та сушили на повітрі. Вихід комплексів наближався до кількісного.

Отримані координаційні сполуки являють собою кристалічні порошки, стійкі на повітрі та слабо забарвлені в кольори, що відповідають гідратованим іонам Ln^{3+} . Комплекси розчинні в метанолі, ацетоні, хлороформі й не розчиняються у неполярних органічних розчинниках і воді. Температури плавлення одержаних комплексів зростають із порядковим номером лантаноду й лежать у межах 102–135 °С.

Фізико-хімічні методи дослідження. Склад та будову синтезованих сполук вивчали методами інфрачервоної, електронної та 1H ЯМР-спектроскопії. Для комплексу Європію були досліджені також люмінесцентні властивості.

ІЧ-спектри синтезованих сполук в області 400–4000 cm^{-1} записували у вигляді таблеток у KBr на приладі PerkinElmer BX-II фірми Bruker.

Зйомку спектрів 1H ЯМР здійснювали на імпульсному радіоспектрометрі WR-400 ("Bruker") за кімнатної температури.

Електронні спектри дифузного відбиття кристалічних зразків комплексу неодиму реєстрували на спектрометрі SPECORD M-40 за кімнатної температури в діапазоні довжин хвиль 420–440 та 560–610 нм. Спектри поглинання в УФ-області записували для розчинів комплексів у метанолі на приладі КСВУ-23 ЛОМО адаптованому до IBM PC.

Термогравіметричні дослідження проводились на синхронному ТГ/ДТА аналізаторі Shimadzu DTG-60H. Зразок нагрівали до 600 °С в атмосфері повітря зі швидкістю нагрівання 10 °С/хв. Як стандарт використовувалася кристалічний порошок Al_2O_3 .

Спектри емісії та збудження люмінесценції комплексу европію реєстрували на спектрофлуориметрі "Fluorolog FL 3-22" за кімнатної температури. Вимірювання кінетики затухання $4f$ -люмінесценції проводили з використанням фосфориметра FL-1040 "Horiba Jobin Yvon", оснащеного імпульсною ксеноновою лампою (частота імпульсів 0.05–25 Гц, ширина імпульсу при максимумі довжини хвилі емісії 3 мкс, ширина мало інтенсивного "хвоста" 30 мкс).

Результати та їх обговорення. ІЧ-спектральні дослідження синтезованих координаційних сполук. Характеристичними смугами в ІЧ-спектрах карбациламідодосфатів є смуги поглинання карбонільної та фосфорильної груп. В ІЧ-спектрах синтезованих координаційних сполук

спостерігається низькочастотний зсув $\nu(\text{C}=\text{O})$ на 6–10 cm^{-1} та $\nu(\text{P}=\text{O})$ на 40–42 cm^{-1} порівняно з аналогічними смугами поглинання у спектрі NaL, що пояснюється зменшенням порядку зв'язків $\text{C}=\text{O}$ та $\text{P}=\text{O}$ ліганду під час його координації. Ці зсуви можна розглядати як ІЧ-спектральний критерій бідентатної координації ліганду через атоми оксигену карбонільної та фосфорильної груп. На депротонований стан ліганду вказує відсутність смуги поглинання $\nu(\text{NH})$ в області 3068 cm^{-1} , яка наявна у спектрі HL. Присутність тетрафенілфосфоній катіону у складі комплексів можна ідентифікувати за рядом смуг, які не перекриваються зі смугами поглинання КАФ ліганду: 1483, 1441, 1108, 753 та 527 cm^{-1} .

Таблиця 1

Основні смуги поглинання в ІЧ-спектрах та значення хімічних зсувів у ^1H ЯМР-спектрах синтезованих сполук

Сполука	Частота коливання (cm^{-1})			Хімічний зсув (δ , м.ч.)
	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{PO})$	$\nu(\text{CO})$	
NaL	–	1200	1624	L^- : CH_3 : (д, 6H) 3,50
$\text{PPh}_4[\text{LaL}_4]$	–	1160	1614	L^- : CH_3 : (д, 24H) 3,60 $[\text{PPh}_4]^+$: (т, 4H) 7,96; (м, 8H) 7,81; (м, 8H) 7,72
$\text{PPh}_4[\text{YL}_4]$	–	1162	1618	L^- : CH_3 : (с, 24H) 3,61 $[\text{PPh}_4]^+$: (т, 4H) 7,96; (м, 8H) 7,81; (м, 8H) 7,72
$\text{PPh}_4[\text{NdL}_4]$	–	1158	1615	
$\text{PPh}_4[\text{EuL}_4]$	–	1158	1617	
$\text{PPh}_4[\text{TbL}_4]$	–	1158	1616	

Дослідження діаманітних комплексів методом ^1H ЯМР-спектроскопії. У ПМР-спектрах синтезованих комплексних сполук лантану та ітрію в розчині DMSO-d_6 спостерігаються кілька груп сигналів (табл. 1): сигнали протонів метильних груп КАФ ліганду в області 3.6 м.ч., а також мультиплети в ароматичній області, що відповідають протонам тетрафенілфосфоній катіона. Сигнали протонів метильних груп у спектрах комплексів зсунуті в область слабого поля відносно аналогічних сигналів для NaL.

Відсутність у спектрах ПМР комплексів $\text{PPh}_4[\text{LnL}_4]$ сигналу протона амідної групи в області 9,36 м.ч. свідчить про координацію ліганду саме в депротонаній формі, що узгоджується з даними ІЧ-спектроскопії.

Аналіз інтегральних інтенсивностей сигналів в досліджених ПМР-спектрах вказує на мольне співвідношення ліганду та тетрафенілфосфоній катіона як 4:1, що підтверджує запропонований склад комплексів.

Електронні спектри поглинання і дифузного відбиття комплексу неодиму. За даними електронної спектроскопії сполук неодиму за величиною розщеплення смуг та співвідношенням їхніх інтегральних інтенсивностей можна робити висновок про геометрію комплексу, а за положенням – про ступінь ковалентності зв'язку метал–ліганд та силу поля лігандів [8, 9]. За кількістю смуг поглинання, у першу чергу в ділянці переходу $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$, у спектрах неодиму можна визначити кількість оптично нееквівалентних центрів у комплексі. У ділянці надчутливого переходу $^4I_{9/2} \rightarrow ^2G_{5/2}$ (560–610 нм) за положенням ліній і розподілом їхніх інтенсивностей можна зробити висновок про симетрію найближчого оточення центрального атома [10].

На рис. 2 наведено електронні спектри дифузного відбиття комплексної сполуки $\text{PPh}_4[\text{NdL}_4]$.

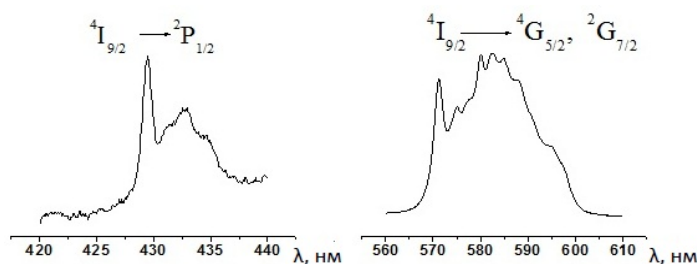
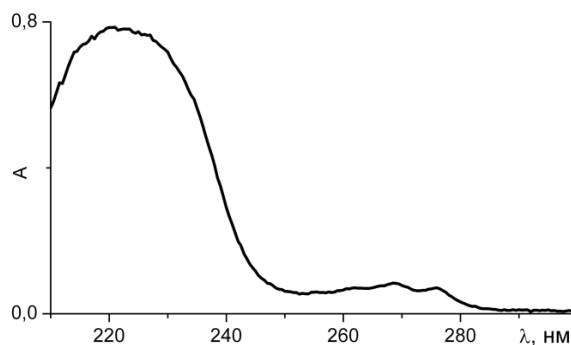
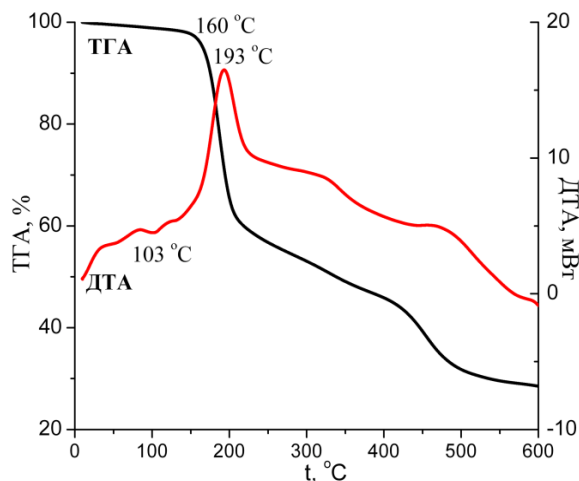


Рис. 2. Електронні спектри дифузного відбиття сполуки $\text{PPh}_4[\text{NdL}_4]$ в області переходів $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ та $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}, ^2G_{7/2}$

Синглетна смуга з максимумом при 429,5 нм в ділянці переходу $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ вказує на наявність одного типу оптичних центрів у складі комплексу. Смуги поглинання в області 430–440 нм були віднесені до переходів із заселених за кімнатної температури підрівнів терму $^4I_{9/2}$ [11]. Вигляд тонкої структури в ділянці надчутливого переходу $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}, ^2G_{7/2}$ у спектрах синтезованих комплексів є характерним для координаційного числа 8 [12].

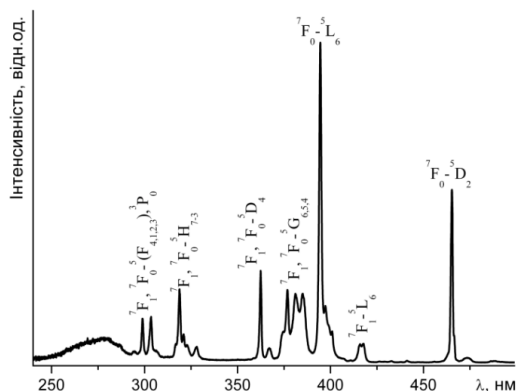
В УФ-області спектри одержаних комплексів характеризуються присутністю двох широких смуг поглинання в діапазонах довжин хвиль 210–250 та 260–280 нм, обумовлених електронними переходами у ліганді та катіоні тетрафенілфосфонію.

Термогравіметричні дослідження сполуки $\text{PPh}_4[\text{NdL}_4]$. Термічна стабільність координаційної сполуки складу $\text{PPh}_4[\text{NdL}_4]$ була досліджена за допомогою термогравіметричного аналізу в діапазоні температур 30–600 $^{\circ}\text{C}$ на повітрі (рис. 4). При нагріванні комплексу до 160 $^{\circ}\text{C}$ помітної втрати маси не спостерігається, що вказує на стабільність даної комплексної сполуки в цьому інтервалі температур. При подальшому нагріванні сполука починає розкладатися. Втрата маси спостерігається до температури 550 $^{\circ}\text{C}$. Загальна втрата маси становить 68,25%. При подальшому нагріванні відбувається розклад залишкових сполук і, судячи з нахилу кривої ТГА, при 600 $^{\circ}\text{C}$ маса зразка не досягла постійного значення.

Рис. 3. Електронні спектри поглинання комплексу $\text{PPh}_4[\text{TbL}_4]$ в УФ-ділянціРис. 4. Термогравірама комплексу $\text{PPh}_4[\text{NdL}_4]$

Аналіз ІЧ-спектра твердого залишку після проведення термогравіметричного аналізу вказує на утворення суміші орто- та метафосфату неодиму.

Люмінесцентні дослідження комплексу $\text{PPh}_4[\text{EuL}_4]$. Комплекс європію був досліджений методом люмінесцентної спектроскопії. У спектрі збудження люмінесценції сполуки $\text{PPh}_4[\text{EuL}_4]$ (рис. 5.) присутні вузькі смуги, що відповідають $f-f$ електронним переходам у іоні Eu^{3+} , та широка смуга в діапазоні 250–280 нм. Зазначена широка смуга лежить в області поглинання тетрафенілфосфоній катіону, а також відсутня у спектрі збудження люмінесценції комплексу $\text{Na}[\text{EuL}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [13], тому її можна віднести до сенсibilізації f -люмінесценції іона європію зовнішньо-сферним катіоном тетрафенілфосфонію.



числа центрального атома 8. Установлено, що при фотозбудженні УФ-світлом комплекс европію випромінює червоне світло з максимумом при $\lambda=615$ нм та часом життя люмінесценції 1,40–1,64 мс залежно від довжини хвилі збудження. Показано, що незважаючи на іонну природу зв'язку тетрафенілфосфоній катіона з комплексним аніоном відбувається сенсibiliзація люмінесценції центрального атома европію позасферним катіоном.

Список використаних джерел

1. Bünzli J.-C. G. Chem. Rev., 2010, 110 (5), 2729–2755.
2. Kido J., Okamoto Y. Chem. Rev., 2002, 102, 2357–2368.
3. Katkova M. A., Vitukhnovsky A. G., Bochkarev M. N. Russ. Chem. Rev., 2005, 74(12), 1089–1109.
4. Gawryszewska P., Smolenski P. Ligands. Synthesis, Characterization and Role in Biotechnology. Nova Science Publishers, 2014, 295 p.
5. Binnemans K. Chem. Rev., 2005, 105, 4148–4204.
6. Гордон А., Форд Р. Спутник химика: физико-химические свойства, методики, библиография. М: Мир, 1976, 541 с.

- Gordon A., Ford R. The chemist's companion: A handbook of practical data, techniques, and references, Moscow, Mir, 1976, 541 p. (in Russian)
7. Amirhanov V. M., Trush V. A. Russ. J. Gen. Chem., 1995, 65, 1121–1124.
8. Мищенко В.Т., Александрова Н.Н., Полукетов Н.С. Коорд. химия, 1977, 3, 707–711.
9. Mischenko V.T., Aleksandrova N.N., Poluektov N.S. Koord. Khim., 1977, 3, 707–711 (in Russian).
10. Романенко Е.Д., Костромин Н.А., Терновоя Т.В. Журн. неорг. химии, 1967, 12, 701–706.
11. Romanenko E.D., Kostromina N.A., Ternovaya T.V. Zh. Neorg. Khim., 1967, 12, 701–706 (in Russian).
12. Dieke G.H. Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals. Interscience Publ., New York, 1968, 401 p.
13. Huskowska E., Legendziewicz J. Polyhedron, 1993, 12, 2387–2394.
14. Kariaka N., Trush V., Medvediev V., Dyakonenko V., Shishkin O., Smola S., Fadeyev E., Rusakova N., Amirhanov V. J. Coord. Chem., 2016, 69, 123–134.
15. Amirhanov W., Janczak C., Macalik L., Hanuza J., Legendziewicz J. J. Appl. Spectrosc., 1995, 62 (4), 613–624.

Надійшла до редколегії 01.07.17

И. Олишевец, асп., olishevetsirina@gmail.com,

Н. Каряка, канд. хим. наук,

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина,

С. Смола, канд. хим. наук,

Физико-химический институт имени А.В. Богатского НАН Украины, Одесса, Украина

В. Труш, канд. хим. наук,

В. Амирханов, д-р хим. наук,

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ АНИОННЫХ ТЕТРАКИС-КОМПЛЕКСОВ РЗЭ С ДИМЕТИЛ-N-ТРИХЛОРАЦЕТИЛАМИДОФОСФАТОМ И ТЕТРАФЕНИЛФОСФОНИЙ КАТИОНОМ

Синтезированы новые координационные соединения РЗЭ состава $PPh_4[LnL_4]$, где $L_n = La, Nd, Eu, Tb, Y$; $L^- = [CCl_3(CO)N(PO)(OCH_3)_2]^-$. На основе данных ИК, электронной и 1H ЯМР-спектроскопии сделан вывод о бидентатной координации лигандов к центральному атому металла с реализацией КЧ центрального иона 8. Исследованы термическая стойкость и люминесцентные свойства данных координационных соединений.

Ключевые слова: карбациламидофосфаты, РЗЭ, координационные соединения, люминесценция лантаноидов.

I. Olyshevets, PhD-Stud.,

N. Kariaka, PhD,

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

S. Smola, PhD,

A.V. Bogatsky Physicochemical Institute, National Academy of Sciences of Ukraine, Odesa, Ukraine

V. Trush, PhD, V. Amirhanov, Dr. Sci.,

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

SYNTHESIS AND SPECTRAL INVESTIGATION OF ANIONIC TETRAKIS-COMPLEXES OF RARE EARTH ELEMENTS WITH DIMETHYL-N-TRICHLOROACETYLAMIDOPHOSPHATE AND TETRAPHENYLPHOSPHONIUM CATION

As a continuation of studies of carbacylamidophosphate based coordination compounds a series of the lanthanide and yttrium complexes of general formula $PPh_4[LnL_4]$, where $L_n = La, Nd, Tb$ and Y ; $L^- = [CCl_3(CO)N(PO)(OCH_3)_2]^-$ has been synthesized. The resulting compounds were characterized by means of thermal gravimetric analysis, IR, 1H NMR, UV-Vis absorption and luminescent spectroscopy. It was found, that each lanthanide ion of the $[Ln(L_4)]^-$ complex anion is bonded to two oxygen atoms belonging to the phosphoryl and carboxyl groups of four bidentate chelated ligands, completing coordination number of lanthanide ion to eight. Analysis of signals integral intensity in the investigated NMR spectra of coordination compounds $PPh_4[LnL_4]$ ($L_n = La, Y$) indicates the molar ratio of dimethyl-N-trichloroacetylamidophosphate ligand and tetraphenylphosphonium cation as 4:1, which corresponds to the proposed structure of the complexes. According to the absorption spectroscopy investigations data there is one type of lanthanide sites in the complexes. Low symmetry of lanthanide ion coordination environment was concluded from bands ratio in the europium complex luminescence spectrum. From the TGA analysis the stability of the coordination compounds till 160 °C can be concluded. It was shown that tetraphenylphosphonium cation sensitizes europium ion emission and photo-excitation of $PPh_4[EuL_4]$ complex by UV light results in red Eu^{3+} centered luminescence with dominating band of $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ transition in the spectrum and decay time equal one and a half millisecond.

Keywords: carbacylamidophosphates, rare earth metals, coordination compounds, lanthanide luminescence.