

А. Ю. Притула, В. О. Труш, Т. Ю. Слива, О. О. Ліціс,
С. Г. Неділько, В. М. Амірханов

Дослідження будови та властивостей тетракіс-комплексів лантаноїдів з *N*-(*бис*-(бензиламіно)фосфорил)тозиламідом

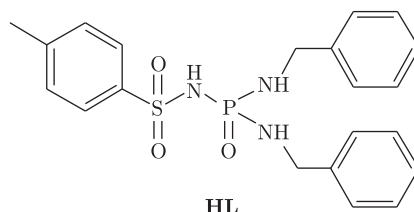
(Представлено членом-кореспондентом НАН України М. С. Слободяником)

Синтезовано новий ліганд *N*-(*бис*-(бензиламіно)фосфорил)тозиламід (**HL**) та середню сіль **NaL** на його основі. Виділено в індивідуальному стані координаційні сполуки лантаноїдів загальної формули $\text{Na}[\text{LnL}_4]$. Досліджено їх склад та будову за допомогою методів ГЧ, ЯМР та електронної спектроскопії. На основі отриманих даних запропоновано способи координації лігандів і склад координаційних сполук. Підтверджено наявність ефектної фотолюмінесценції европію в кристалічному зразку комплексу $\text{Na}[\text{EuL}_4]$.

Координаційні сполуки лантаноїдів з органічними лігандами, переважно β -дикетонатного типу, інтенсивно досліджує ряд наукових лабораторій світу, що зумовлено можливістю їх практичного використання, яке базується на монохроматичності випромінювання іонів лантаноїдів практично в усьому спектральному діапазоні (450–1600 нм). Так, ГЧ люмінесценція найуспішніше застосовується у біомедицині, головним чином у імунофлуоресцентному аналізі біооб'єктів [1–3]. Випромінювання іонів лантаноїдів у видимій ділянці спектра широко застосовується для створення фото- й електролюмінісцентних матеріалів [4–6]. Однак вивчення структурних гетероаналогів β -дикетонів — нових амполідентатних лігандів та координаційних сполук (КС) на їх основі створює додаткові можливості для пошуку систем, що задовольняють умовам найбільш ефективного переносу енергії збудження на центр люмінесценції.

Досліджуваний як органічний хелатуючий ліганд *N*-(*бис*-(бензиламіно)фосфорил)тозиламід — сполука фосфорилсульфамідного типу [7], що містить функціональний фрагмент $\text{SO}_2\text{N}(\text{H})\text{P}(\text{O})$. На відміну від β -дикетонів, дані сполуки є слабкими NH -кислотами, подібно до досліджуваних раніше карбаціламідофосфатів [8–10]. Депротонування таких лігандів при отриманні внутрішньокмплесних КС сприяє утворенню розгалуженої в межах металоциклу π -електронної системи, що, в свою чергу, сприяє ефективному переносу енергії збудження ліганду на центральний атом металу.

Експериментальна частина. Синтез *N*-(*бис*-(бензиламіно)фосфорил)тозиламиду (**HL**):



В охолоджуваній двогорлий реактор об'ємом 100 мл, оснащений термометром, краплинною лійкою та хлорокальцієвою трубкою, поміщали розчин 9,35 г (0,087 моль) бензиламіну

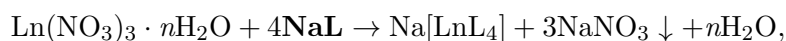
в 50 мл толуолу. Розчин 5,03 г (0,017 моль) (4-метилфеніл)сульфонілфосфорамід-дихлориду в 10 мл суміші толуол : діоксан (3 : 1) прикапували при постійному перемішуванні за умов, щоб температура реакційної суміші не перевищувала 5 °С. Далі суміш перемішували ще впродовж 30 хв, після чого розчинники випаровували у вакуумі. Залишок розчиняли при нагріванні у 20 мл води і підкислювали 0,1 н. розчином соляної кислоти до рН ~2. Утворений білий кристалічний осад відфільтровували, промивали холодною водою (3 порції по 50 мл) і 10 мл 2-пропанолу.

Вихід 6,07 г (80%). Монокристалічні зразки було отримано з ацетону при повільному випаровуванні розчинника.

$C_{21}H_{24}N_3O_3PS$ (429,48). 1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6 , 25 °С) δ (м. ч.): 2,40 (с, 3H, CH_3), 3,82–3,92 (м, 4H, $2CH_2$), 7,21 (м, 4H $_{\alpha}$, C_6H_5), 7,29 (м, 4H $_{\beta}$ + 2H $_{\gamma}$, C_6H_5), 7,37 (д, 2H $_{\beta}$, C_6H_4), 7,85 (д, 2H $_{\alpha}$, C_6H_4).

Натрієву сіль ліганду (**NaL**) отримували обмінною взаємодією еквімолярних кількостей ліганду N-(*bis*-(бензиламіно)фосфорил)тозиламідів та метилату натрію у метиловому спирті. Розчин відфільтровували та випаровували у вакуумі до утворення дрібнокристалічного білого порошку.

Синтез комплексів проводили за такою схемою:



де Ln — La–Nd, Eu, Gd, Er–Yb.

Розчин гідратованого нітрату лантанової (1 ммоль) у 5 мл метанолу при додаванні еквімолярної кількості ортомурашиного естеру відносно гідратної води, нагрівали до повного розчинення солі рідкісноземельних елементів (РЗЕ), потім доливали його до розчину **NaL** (4 ммоль) у 15 мл метанолу і залишили до випаровування розчинника. Після чого отриманий продукт розчиняли в 2-пропанолі, відфільтровували утворений $NaNO_3$ та залишали розчин у вакуум-ексикаторі над $CaCl_2$. Кристали призматичної форми, що забарвлені відповідно до акваіонів Ln^{3+} , утворювалися впродовж 2–4 діб. Їх відфільтровували, промивали холодним 2-пропанолом і висушували на повітрі. Комплекси розчинні в ацетоні, спиртах, диметилформаміді (ДМФА), диметилсульфоксиді (ДМСО), ацетонітрилі та практично нерозчинні в неполярних апротонних розчинниках і воді.

Вихід становив 85–90%.

Отримані сполуки було досліджено методами протонного магнітного резонансу (ПМР), інфрачервоної, електронної спектроскопії, для комплексу європію досліджували люмінесцентні властивості.

Спектр ПМР ліганду, розчиненого в ДМСО- D_6 (ТМС внутрішній стандарт; робоча частота 400 МГц), фіксували на імпульсному спектрометрі “Mercury 400” фірми “Varian” при кімнатній температурі.

ІЧ-спектри синтезованих сполук записано в діапазоні від 4000 до 400 cm^{-1} на спектрофотометрі FT-IR Spectrum BX-II Perkin Elmer (зразки у вигляді таблеток з KBr).

Електронні спектри поглинання розчинів координаційних сполук в області 320–800 нм записували на приладі КСВУ-23 “ЛОМО”, адаптованому для IBM PC. Експеримент проводили при кімнатній температурі в ацетоні в кварцових кюветах із внутрішньою довжиною 1 см.

Реєстрацію спектрів люмінесценції та збудження люмінесценції виконували на лазерно-спектральному комплексі, до складу якого входять різноманітні джерела збуджувального випромінювання, спектральні прилади та реєстратори люмінесцентного світіння: лазери

ЛГН-503, ЛГІ-521, лазери з накачкою, ксенонові та ртутні лампи; монохроматори ДФС-12, ДМР-4. Для реєстрації спектрів збудження люмінесценції координаційних сполук Європію на максимумі їх фотолюмінесценції використовувалось випромінювання ксенонової лампи “ДКсЭл-1000” у діапазоні від 220 до 575 нм. Селекцію випромінювання збудження здійснювали за допомогою подвійного призмового монохроматора з кварцовою системою диспергування.

Результати та їх обговорення. Досліджено ІЧ-спектри ряду координаційних сполук загальної формули $\text{Na}[\text{LnL}_4]$ (табл. 1). Відсутність у ІЧ-спектрах смуг поглинання в області $3100\text{--}3200\text{ см}^{-1}$, які характерні для валентних коливань центральних NH-груп, свідчить про входження ліганду до складу комплексів лантаноїдів у ацидо-формі. Аналіз цих спектрів дає змогу зробити висновок про координацію лігандів до іонів лантаноїдів та натрію через атоми кисню сульфогрупи, оскільки спостерігаються істотні зсуви частот валентних коливань $\Delta\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2) = 78\text{--}90\text{ см}^{-1}$, $\Delta\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2) = 24\text{--}27\text{ см}^{-1}$, у порівнянні зі спектром натрієвої солі. Фосфорильна група ліганду також бере участь в координації до атома лантаноїду. В ІЧ-спектрі **NaL** $\nu(\text{P}=\text{O})$ лежить в області 1096 см^{-1} , а в спектрах координаційних сполук спостерігається низькочастотний зсув $\Delta\nu(\text{P}=\text{O}) = 4\text{--}8\text{ см}^{-1}$. У спектрах ліганду, натрієвої солі та комплексів в області $3350\text{--}3370\text{ см}^{-1}$ також спостерігаються гострі високоінтенсивні смуги, які можна віднести до валентних коливань екзохелатних NH-груп. Аналіз їхньої форми та зсувів показав нечутливість даних угруповань до депротонування та координації ліганду.

Електронна спектроскопія координаційних сполук лантаноїдів у видимій області є зручним методом для визначення складу та симетрії найближчого оточення забарвлених іонів Ln^{3+} [11]. На відміну від перехідних металів, в оптичних спектрах РЗЕ спостерігаються вузькі лінії, що зумовлено слабшою взаємодією 4f-орбіталей з електронними оболонками лігандів. Завдяки цьому в електронних спектрах РЗЕ можна визначити незначні зсуви ліній та зміну розподілу інтенсивностей під впливом оточення [12].

Електронні спектри поглинання та дифузного відбиття сполуки $\text{Na}[\text{NdL}_4]$ в ацетоновому розчині ($[\text{Nd}^{3+}] = 0,08$ моль/л) та у кристалічному стані відповідно, що записані при кімнатній температурі, ілюструє рис. 1.

Смуга поглинання Nd^{3+} , що відповідає переходам ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{5/2}, {}^2\text{G}_{7/2}$ (550–620 нм), характеризується найвищою інтенсивністю, а її форма визначається симетрією оточення іона

Таблиця 1. Положення основних смуг поглинання в ІЧ-спектрах **HL**, натрієвої солі та координаційних сполук, см^{-1}

Сполука	$\nu(\text{NH})^*$	$\nu(\text{NH})^{**}$	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$	$\delta(\text{SO}_2)$	$\nu(\text{P}=\text{O})$	$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$
HL	3387	3356	1303	1211	1160	1092
NaL	—	3364	1213	1158	1096	1066
$\text{Na}[\text{LnL}_4]$:						
La	—	3371	1226	1138	1088	1068
Ce	—	3353	1228	1132	1092	1066
Pr	—	3331	1226	1136	1092	1066
Nd	—	3367	1226	1134	1092	1066
Eu	—	3362	1230	1132	1092	1066
Gd	—	3365	1228	1138	1090	1066
Er	—	3367	1224	1138	1088	1066
Tm	—	3370	1224	1140	1088	1065
Yb	—	3370	1225	1140	1088	1065

Примітка. Смуга, що відповідає коливанням: * — центрального N–H угруповання; ** — N–H угруповань бензильних груп.

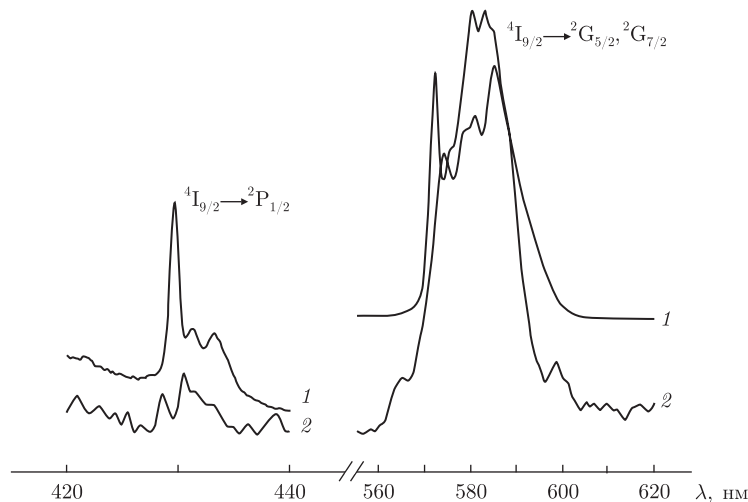


Рис. 1. Електронні спектри поглинання в ацетоновому розчині (1) та дифузного відбиття (2) для сполуки $\text{Na}[\text{NdL}_4]$

$\text{Nd}(\text{III})$ [13]. Згідно з запропонованими для КС неодиму критеріями оцінки координаційного числа за характером поглинання в ділянці цих надчутливих переходів [14], можна зробити висновок про восьмикоординаційне оточення неодиму (III) у розчині. Аналогічний результат був отриманий також і для аніонного комплексу неодиму з іншим лігандом фосфорилсульфамідного типу *N*-(*bis*-(аліламіно)фосфорил)-4-метилбензенсульфонамідом, описаних раніше [7].

В області переходу $4\text{I}_{9/2} \rightarrow 2\text{P}_{1/2}$ (425–435 нм) спостерігається єдина смуга поглинання при 429,7 нм (див. рис. 1), що вказує на присутність у розчині комплексних часток лише одного типу (одного центру поглинання). Зсув даної смуги в довгохвильову область у розчині на відміну від спектра кристалічного зразка вказує на значний внесок ступеня ковалентності у зв'язок метал — ліганд, що також підтверджують розрахунки нефелоауксетичних зсувів [15], які становлять для комплексу $\text{Na}[\text{NdL}_4]$ 344,2 й 322,5 cm^{-1} у кристалічному стані та ацетоновому розчині відповідно. В спектрі дифузного відбиття спостерігається складний характер розщеплення смуги в області надчутливого переходу, що свідчить про наявність кількох оптичних центрів або заселеність збуджених підрівнів основного $4\text{I}_{9/2}$ стану при кімнатній температурі.

Люмінесцентні властивості полікристалічних зразків синтезованих КС досліджували в широкому інтервалі довжин хвиль випромінювання (300–750 нм) при температурах 300 й 77 К. На рис. 2 наведено спектри люмінесценції комплексу $\text{Na}[\text{EuL}_4]$ та збудження люмінесценції, що зареєстровані при збудженні світлом з $\lambda_{\text{зб}} = 337,1$ нм на інтенсивності електродипольного $5\text{D}_0 \rightarrow 7\text{F}_2$ переходу ($\lambda_{\text{max}} = 612$ нм). Детальний аналіз дає відомості про геометрію координаційного оточення європію в структурі сполуки. При віднесенні положення вібронних компонент в області 400–460 нм спектра збудження люмінесценції (ділянка $7\text{F}_0 \rightarrow 5\text{D}_2$) переходу було доведено, що їх положення відповідають коливанням координованих фосфорильної та сульфонільної груп в ІЧ-спектрі цієї сполуки (табл. 2.). Для даної сполуки спостерігається інтенсивна червона фотолюмінесценція, що характерна для іонів європію (III). Відношення інтенсивностей електродипольного $5\text{D}_0 \rightarrow 7\text{F}_1$ та магнітодипольного $5\text{D}_0 \rightarrow 7\text{F}_2$ переходів у спектрах люмінесценції (див. б на рис. 2) вказує на

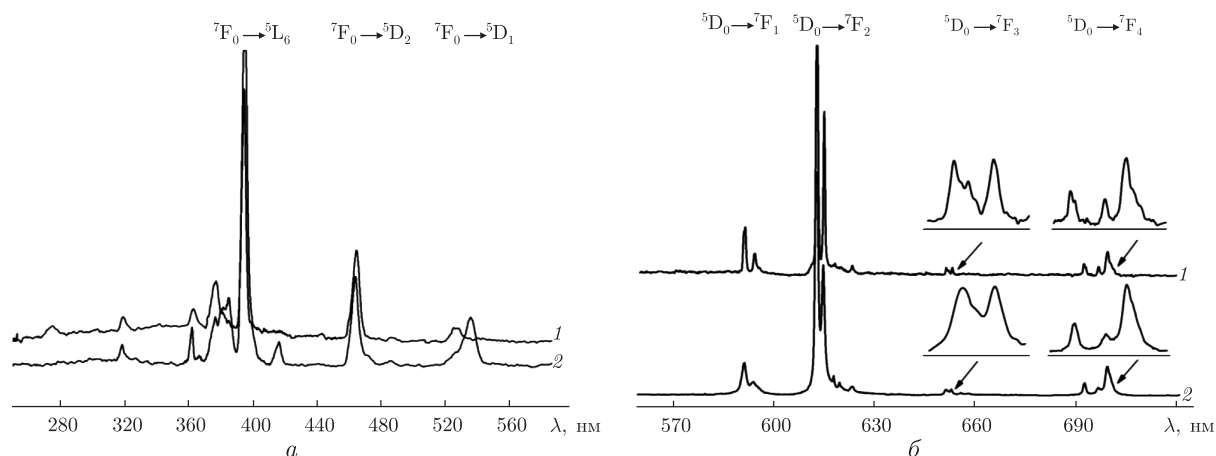


Рис. 2. Спектри збудження люмінесценції (а) та люмінесценції (б) комплексу Na[EuL₄] при 77 К (1) та 300 К (2)

Таблиця 2. Значення вібронних компонентів у спектрі збудження люмінесценції комплексу Na[EuL₄]

Електронний перехід	Енергія, см ⁻¹	$\Delta\nu$, см ⁻¹	Віднесення коливальних складових, см ⁻¹
${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$	22466	915	$\nu(\text{PNC})$
	22674	1124	$\nu_s(\text{SO}_2)$
	22777	1228	$\nu(\text{PO})$
	22935	1384	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$
	23074	1523	$\nu(\text{PN})$

нецентросиметричний характер координаційного оточення. Аналізуючи характер розщеплень штатківської структури ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ (де $j = 1, 2, 3, 4$), було зроблено припущення про низьку симетрію оточення іона лантаноїду в сполуці Na[EuL₄].

Таким чином, нами було синтезовано та досліджено новий хелатуючий ліганд фосфорилсульфамідного типу та комплексні сполуки на його основі з рядом лантаноїдів. Нові сполуки були досліджені фізико-хімічними методами, зокрема ІЧ та електронної спектроскопії. Доведено факт бідентатно-хелатної координації ліганду через атоми оксигену фосфорильної та сульфонільної груп. Встановлені геометрія координаційного оточення синтезованих комплексів та існування насиченої координаційної сфери центрального атома з к. ч. 8. На основі отриманих спектрів люмінесценції та збудження люмінесценції комплексу європію зафіксовано характерну червону люмінесценцію та підтверджено низьку симетрію координаційного поліедра європію.

1. Yuan J., Wang G. Lanthanide-based luminescence probes and time-resolved luminescence bioassays // Trend. Anal. Chem. – 2006. – **25**. – P. 490–500.
2. Skripinets Yu., Egorova A., Ukrainets I., Antonovich V. Luminescence determination of DNA using terbium complexes with 2-Oxo-4-Hydroxyquinoline-3-Carboxylic acid amides as probes // J. Anal. Chem. – 2006. – **61**. – P. 44–51.
3. Wang F., Banerjee D., Liu Y. et al. Upconversion nanoparticles in biological labeling, imaging, and therapy // Analyst. – 2010. – **135**. – P. 1839–1854.
4. Коровин Ю. В., Русакова Н. В., Мешкова С. Б. Применение в анализе ИК-люминесценции комплексных соединений лантанидов // Укр. хим. журн. – 2000. – **66**, № 10. – С. 121–127.
5. Huibo W., Gang Y., Zifeng Z. et al. Constructing lanthanide [Nd(III), Er(III) and Yb(III)] complexes using a tridentate N,N,O-ligand for near-infrared organic light-emitting diodes // Dalton Trans. – 2013. – **42**. – P. 8951–8960.

6. *Connally R. E., Piper J. A.* Time-gated luminescence microscopy // *Annals of the New York Acad. of Sci.* – 2008. – **1130**. – P. 106–116.
7. *Олишевцев І., Каряка Н., Труш В. та ін.* Синтез та дослідження аніонних комплексів лантанодів з *N*-бис-(аліламіно)фосфорил)-4-метилбензенсульфамідом // *Вісн. КНУ ім. Тараса Шевченка.* – 2013. – № 1. – С. 11–13.
8. *Gawryszewska P., Smolecski P.* Ligands: Synthesis, Characterization and Role in Biotechnology. – New York: Bioch. Res. Trends, NOVA Publ. – 2014. – 295 p.
9. *Litsis O., Ovchinnikov V., Shishkina S., Sliva T.* Dinuclear 3d-metal complexes based on a carbacylamidophosphate ligand. Redetermination of the ligand crystal structure // *Trans. Met. Chem.* – 2013. – **38**, No 3. – P. 473–479.
10. *Kariaka N., Trush V., Sliva T. et al.* Synthesis and spectral studies of lanthanides coordination compounds based on *N*-(diphenylphosphoryl)benzamide. The structure of *N*-(diphenylphosphoryl)benzamide // *J. Mol. Struct.* – 2014. – **1068**. – P. 71–76.
11. *Кустов Е. Ф., Бондуркин Г. А., Муравьев Э. Н., Орловский В. П.* Электронные спектры соединений редкоземельных элементов. – Москва: Наука, 1981. – 304 с.
12. *Золн В. Ф., Коренева Л. Г.* Редкоземельный зонд в химии и биологии. – Москва: Наука, 1980. – 349 с.
13. *Choppin G. R., Henrie D. E., Vuijs K.* Environmental Effects on f-f Transitions. 1. Neodymium (III) // *Inorg. Chem.* – 1966. – **5**. – P. 1743–1748.
14. *Karraker D. G.* Spectral Studies on the Nd³⁺ and Er³⁺ chelates of Heptafluoro-dimethyloctanedione // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1971. – **33**. – P. 3713–3718.
15. *Драго Р.* Физические методы в химии. – Москва: Мир, 1981. – Т. 1. – 142 с.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 11.07.2014

**А. Ю. Притула, В. А. Труш, Т. Ю. Слива, Е. О. Лицис, С. Г. Недилько,
В. М. Амирханов**

Исследование строения и свойств тетраakis-комплексов лантаноидов с *N*-(бис-(бензиламино)фосфорил)тозиламидом

*Синтезированы новый лиганд *N*-(бис-(бензиламино)фосфорил)тозиламид (HL) и средняя соль NaL на его основе. Выделены в индивидуальном состоянии координационные соединения лантаноидов общей формулы Na[LnL₄]. Исследованы их состав и строение с помощью методов ИК, ЯМР и электронной спектроскопии. На основании полученных данных предложен способ координации лигандов и состав координационных соединений. Подтверждено наличие эффективной фотоллюминесценции европия в кристаллическом образце комплекса Na[EuL₄].*

**A. Yu. Prytula, V. A. Trush, T. Yu. Sliva, O. O. Litsis, S. G. Nedilko,
V. M. Amirkhanov**

Study of the structure and properties of the lanthanides tetrakis-compounds with *N*-(bis-(benzylamino)phosphoryl)-tosylamide

*The new ligand *N*-(bis(benzylamino)phosphoryl)-tosylamide (HL) and the neutral salt NaL on its base have been synthesized. Coordination compounds of lanthanides are separated in the individual state by the general formula Na[LnL₄]. They have been studied by the methods of IR, NMR, and electronic spectroscopy. Based on these data, the coordination mode of ligands and the composition of coordination compounds have been suggested. The efficient europium photoluminescence has been confirmed in the Na[EuL₄] solid state complex.*