



УДК 541.49+546.47+546.65

© 2011

О. В. Амірханов, Т. Ю. Слива, О. В. Мороз, Є. А. Труш,
І. О. Фрицький

**Синтез та дослідження нових гетероядерних [Zn–La]
координаційних сполук на основі ненасиченого
комплексу лантану
з N,N'-тетраетил-N''-трихлороацетилфосфортриамідом**

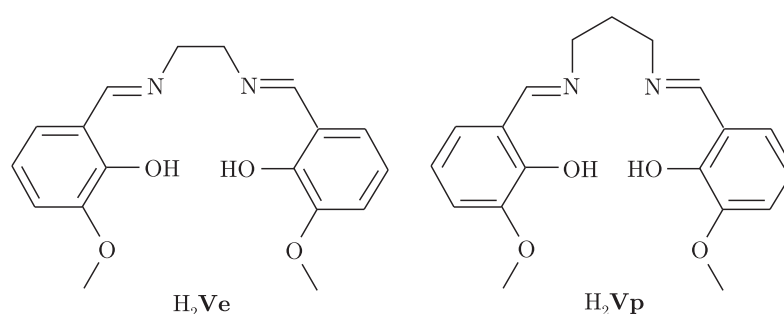
(Представлено членом-кореспондентом НАН України М. С. Слободяником)

Синтезовано нові гетероядерні [Zn–La] координаційні сполуки – перспективні люмінесцентні матеріали – загальної формули [Zn(Ve)La(X)₂(Ac)] ({Zn–La; Ve; X}) та [Zn(Vp)La(X)₂(Ac)] ({Zn–La; Vp; X}), де НХ = ССl₃С(О)NHP(О)[N(C₂H₅)₂]₂ – N,N'-тетраетил-N''-трихлороацетилфосфортриамід, ліганди H₂Ve й H₂Vp отримано при конденсації о-ваніліну з 1,2-діаміноетаном та 1,3-діамінопропаном відповідно. На підставі елементного аналізу, ІЧ та полядерної ЯМР спектроскопії запропоновано спосіб координації фосфорильного ліганду НХ та встановлено склад синтезованих [Zn–La] координаційних сполук.

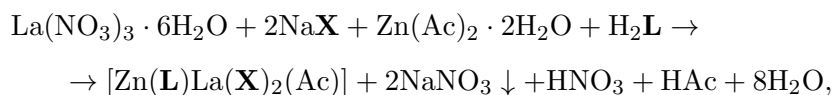
В останні десятиріччя значний інтерес викликають дослідження люмінесцентних властивостей комплексів лантаноїдів, що зумовлено можливістю їх практичного застосування насамперед у сучасних технологіях та медицині. Відомо, що люмінесценція іонів лантаноїдів у видимій області спектра вже знайшла своє широке застосування, зокрема для отримання фото- та електролюмінесцентних матеріалів [1–4]. Вивчення ІЧ люмінесценції іонів рідкісноземельних елементів (РЗЕ) набуло актуальності, в зв'язку з вимогами сучасної біомедицини. Роботи в даній галузі спрямовані в основному на покращення люмінесцентних характеристик координаційних сполук шляхом використання відповідних хромофорів, які поглинають у близькій ультрафіолетовій і видимій області спектра та виконують роль сенсibilізаторів, здатних опосередковано переносити енергію до іона лантаноїду [5–7]. Один з таких підходів ґрунтується на використанні нейтральних координаційних сполук цинку з основами Шиффа. Зазначені комплекси характеризуються наявністю екзодонорних атомів кисню, що здатні доповнювати координаційну сферу іона РЗЕ, утворюючи при цьому гетерометалеві 3d–4f координаційні сполуки [8–11].

Дослідження змішанолігандних гетероядерних $[Zn-La]$ координаційних сполук на основі структурних аналогів β -дикетонів — карбаціламідодифосфатів (КАФ), які слугують своєрідними додатковими сенсibiliзаторами 4f-люмінесценції, є актуальним та перспективним. Попередні дослідження комплексів лантанодів з карбаціламідодифосфатними лігандами показали, що внутрішньокмлексні *трис*-сполуки складу $Ln(КАФ)_3$ є координаційно ненасиченими та здатні приєднувати додаткові нейтральні N- або O-донорні ліганди [12]. Таким чином, ненасичені *трис*-комплекси РЗЕ, з одного боку, та комплекси цинку з основами Шиффа, з іншого — є відповідними об'єктами при синтезі гетероядерних координаційних сполук.

У даному повідомленні наведено синтез та результати дослідження нових гетероядерних $[Zn-La]$ комплексів, які отримано на підставі підходу різнолігандного комплексоутворення, де за додатковий ліганд використовували координаційні сполуки цинку: $[Zn(Ve)]$ й $[Zn(Vp)]$. Ліганди H_2Ve й H_2Vp отримували при конденсації *o*-ваніліну з 1,2-діаміноетаном та 1,3-діамінопропаном відповідно:



Синтез координаційних сполук $[Zn(Ve)La(X)_2(Ас)]$ ($\{Zn-La; Ve; X\}$) та $[Zn(Vp)La(X)_2(Ас)]$ ($\{Zn-La; Vp; X\}$) здійснювали за такою схемою:



де $L^{2-} = Ve^{2-}$ для комплексу $\{Zn-La; Ve; X\}$ та $L^{2-} = Vp^{2-}$ для комплексу $\{Zn-La; Vp; X\}$.

$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (0,5 ммоль) розчиняли у 2 мл метилового спирту та додавали до метанольного розчину (3 мл) NaX (1 ммоль). Останній готували шляхом взаємодії металевого натрію з еквімолярною кількістю ліганду HX у метанолі. Утворений розчин комплексу $La(X)_2(NO_3)$ по краплинах додавали (при постійному перемішуванні) до гарячого розчину $Zn(L)$, при цьому спостерігали значне обезбарвлення жовтого розчину вихідного цинкового комплексу. Розчин $Zn(L)$ готували шляхом взаємодії метанольного розчину (2 мл) ацетату цинку $Zn(Ас)_2 \cdot 2H_2O$ (0,5 ммоль) з розчином H_2L (0,5 ммоль) у хлороформі (3 мл). Реакційну суміш нагрівали впродовж 1,5 год у колбі зі зворотним холодильником. Утворений прозорий світло-жовтий розчин залишали на кристалізацію шляхом повільного випаровування розчинників при кімнатній температурі. Через 5–7 днів спостерігали формування голкоподібних світло-жовтих кристалів, які відфільтровували, промивали холодним ацетоном і діетиловим етером та висушували на повітрі. Комплекси $\{Zn-La; Ve; X\}$ й $\{Zn-La; Vp; X\}$ розчиняються у гарячому хлороформі, погано розчиняються у спиртах і ацетонітрилі, не розчиняються в ацетоні та воді. Вихід близько 80%. Результати елементного аналізу для синтезованих комплексів наведено в табл. 1.

Результати та їх обговорення. При взаємодії метанольного розчину $\text{La}(\mathbf{X})_3$ (трис-комплекс $\text{La}(\mathbf{X})_3$ отримували у ході реакції між $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ й $\text{Na}(\mathbf{X})$ у мольному співвідношенні 1 : 3 та без попереднього виділення вводили в подальшу взаємодію) та розчину $\text{Zn}(\mathbf{L})$ у хлороформі було синтезовано та охарактеризовано за допомогою рентгенофлуоресцентного аналізу, ІЧ та полядерної ЯМР спектроскопії дві нові гетероядерні координаційні сполуки: $\{\text{Zn}-\text{La}; \text{Ve}; \mathbf{X}\}$ й $\{\text{Zn}-\text{La}; \text{Vp}; \mathbf{X}\}$, що містять у своєму складі не $\text{La}(\mathbf{X})_3$, а частинку $\text{Ln}(\mathbf{X})_2^+$. Варіювання співвідношення вихідних реагентів, а саме 1 : 1 : 3 та 1 : 1 : 2 ($\text{Zn}(\mathbf{L}) : \text{La}(\text{NO}_3)_3 : \text{Na}\mathbf{X}$), не впливає на кінцевий продукт реакції, а лише на його вихід (для співвідношення 1 : 1 : 3 він значно менший). Наявність ацетатної групи у складі досліджуваних комплексів можна пояснити стеричними ускладненнями розташування біля центрального атома лантану трьох карбациламідифосфатних лігандів, та, як наслідок, заміною одного з них на менш об'ємну ацетатну групу, що потрапила у реакційну суміш з ацетатом цинку.

Синтезовані гетероядерні координаційні сполуки, що містять у своєму складі діаманітні іони Zn^{2+} й La^{3+} , виявилися зручними об'єктами для їх ідентифікації за допомогою ЯМР досліджень. Як експрес-аналіз для цих об'єктів використовували рентгенофлуоресцентний аналіз, завдяки якому на якісному рівні встановлено наявність двох різних металів у складі синтезованих $[\text{Zn}-\text{La}]$ комплексів.

Попередніми дослідженнями доведено, що в більшості випадків карбациламідифосфатні ліганди у депротонованій формі координуються бідентатно-циклічно через атоми кисню фосфорильної та карбонільної груп з утворенням шестичленних металоциклів [13, 14]. ІЧ спектральний критерій координації ліганду HX у гетероядерних комплексах $\{\text{Zn}-\text{La}; \text{Ve}; \mathbf{X}\}$ й $\{\text{Zn}-\text{La}; \text{Vp}; \mathbf{X}\}$ — зсув частоти валентного коливання фосфорильної групи $\nu(\text{PO})$ в область низьких частот при порівнянні ІЧ-спектрів нейтрального ліганду ($\nu(\text{PO}) = 1235 \text{ cm}^{-1}$) [15] та синтезованих координаційних сполук (табл. 2). Значення такого зсуву $\Delta\nu(\text{PO})$ становить 55 cm^{-1} для обох комплексів. У діапазоні частот $1605\text{--}1655 \text{ cm}^{-1}$ спостерігається накладання смуг валентних коливань $\nu(\text{CO})$ (від КАФ ліганду) та $\nu(\text{CN})$ (від основи Шиффа). Інтенсивну смугу при 1580 cm^{-1} можна віднести до валентного коливання $\nu_{as}(\text{CO})$ від ацетат-іона. Наявність досить інтенсивних (співрозмірних за інтенсивністю з $\nu(\text{CN})$ та $\nu(\text{CO})$) смуг поглинання при $1215\text{--}1245 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{C}_{\text{Ph}}-\text{O})$) свідчить про

Таблиця 1. Результати елементного аналізу для $[\text{Zn}-\text{La}]$ сполук

Сполука	Молекулярна маса	Розраховано, %			Знайдено, %		
		C	H	N	C	H	N
$\{\text{Zn}-\text{La}; \text{Ve}; \mathbf{X}\}$ ($\text{C}_{40}\text{H}_{61}\text{Cl}_6\text{LaN}_8\text{O}_{10}\text{P}_2\text{Zn}$)	1292,94	37,16	4,76	8,67	37,05	4,58	8,55
$\{\text{Zn}-\text{La}; \text{Vp}; \mathbf{X}\}$ ($\text{C}_{41}\text{H}_{63}\text{Cl}_6\text{LaN}_8\text{O}_{10}\text{P}_2\text{Zn}$)	1306,97	37,68	4,86	8,57	37,39	4,72	8,52

Таблиця 2. Положення деяких смуг поглинання в ІЧ-спектрах синтезованих $[\text{Zn}-\text{La}]$ сполук, cm^{-1}

Сполука	Віднесення смуг поглинання					
	$\nu(\text{CO})_X + \nu(\text{CN})$	$\nu_{as}(\text{CO})_{\text{Ac}}$	$\nu(\text{CC})$	$\nu(\text{C}_{\text{Ph}}-\text{O})$	$\nu(\text{PO})$	$\nu(\text{CCl})$
$\{\text{Zn}-\text{La}; \text{Ve}; \mathbf{X}\}$	1611–1655	1580	1540	1215–1245	1180	674
$\{\text{Zn}-\text{La}; \text{Vp}; \mathbf{X}\}$	1605–1642	1580	1555	1222–1240	1180	674

входження додаткового ліганду $Zn(L)$ до координаційної сфери ненасиченого комплексу лантану (див. табл. 2).

З метою вивчення складу та змін в електронній будові отриманих $[Zn-La]$ координаційних сполук нами було порівняно спектри ЯМР 1H й ^{31}P вихідних компонентів, а саме HX , H_2Ve , H_2Vp , зі спектрами комплексів $\{Zn-La; Ve; X\}$ й $\{Zn-La; Vp; X\}$ у $CDCl_3$.

У спектрі ПМР HX фіксується триплет з центром при 1,15 м. ч. і константою спин-спинової взаємодії на метиленовій групі 7 Гц. Сигнали цих груп спостерігаються у вигляді мультиплета при 3,19 м. ч. У спектрах ПМР $[Zn-La]$ координаційних сполук відзначається зсув даних сигналів у сильне поле у порівнянні зі спектром HX (табл. 3). Такий зсув можна пояснити перерозподілом електронної густини у молекулі ліганду при його депротонуванні, координації та виникненні π -спряження у хелатному металоциклі. У спектрах ЯМР ^{31}P розчинів $[Zn-La]$ комплексів у хлороформі спостерігаються два уширені сигнали при 18,11 і 21,01 м. ч. та при 17,41 і 20,89 м. ч. для $\{Zn-La; Ve; X\}$ й $\{Zn-La; Vp; X\}$ відповідно, що свідчить про магнітну нееквівалентність атомів фосфору в молекулах. Внаслідок дезекранування атома фосфору дані сигнали для $[Zn-La]$ комплексів зсуваються у слабе поле відносно такого для HX (мультиплет з центром при 3,11 м. ч.) (див. табл. 3).

У спектрах ПМР лігандів H_2Ve й H_2Vp спостерігаються відповідно чотири та п'ять сигналів від протонів CH_2 -, CH_3 -, CH - й OH -груп. Ароматичні протони фіксуються у вигляді мультиплетів при 6,76–6,91 м. ч. для H_2Ve та при 6,80–6,94 м. ч. для H_2Vp . У зазначених спектрах $[Zn-La]$ комплексів спостерігаються всі очікувані сигнали від основ Шиффа (див. табл. 3). Факт координації ацетат-іона встановлюється досить однозначно: у спектрах ПМР обох комплексів присутній сигнал у вигляді синглету при 1,86 й 1,84 м. ч. від трьох протонів метильної групи для $\{Zn-La; Ve; X\}$ й $\{Zn-La; Vp; X\}$ відповідно (табл. 3).

Аналіз інтегральних інтенсивностей сигналів у спектрах ПМР координаційних сполук $\{Zn-La; Ve; X\}$ й $\{Zn-La; Vp; X\}$ свідчить про утворення комплексів із співвідношенням Ve^{2-} (Vp^{2-}) до X^- як 1 : 2 (див. табл. 3).

Таким чином, вперше було синтезовано дві нові гетероядерні координаційні сполуки $\{Zn-La; Ve; X\}$ та $\{Zn-La; Vp; X\}$ на основі представника карбаціламідфосфатних лігандів HX (N,N' -тетраетил- N'' -трихлороацетилфосфортриамід). Проаналізовано положен-

Таблиця 3. Значення хімічних зсувів у спектрах ЯМР 1H та ^{31}P синтезованих $[Zn-La]$ сполук

Сполука	1H , δ , м. ч.	^{31}P , δ , м. ч.
HX	1,15 (т, 12H, CH_3 , $^3J_{H-H} = 7$ Гц), 3,19 (м, 8H, CH_2)	13,11 (м)
H_2Ve	3,89 (с, 6H, CH_3), 3,96 (м, 4H, CH_2), 6,76–6,91 (м, 6H, C_6H_3), 8,33 (с, 2H, CH), 13,60 (м, 2H, OH)	—
H_2Vp	2,12 (к, 2H, CH_2 , $^3J_{H-H} = 6,4$ Гц), 3,74 (т, 4H, CH_2 , $^3J_{H-H} = 6,4$ Гц), 3,92 (с, 6H, CH_3), 6,80–6,94 (м, 6H, C_6H_3), 8,38 (с, 2H, CH), 13,97 (м, 2H, OH)	—
$\{Zn-La; Ve; X\}$	0,75 (м, 12H, $CH_3(X)$), 1,01 (м, 12H, $CH_3(X)$), 1,86 (с, 3H, $CH_3(Ac)$), 2,66–3,12 (4м, 16H, $CH_2(X)$), 3,65 (м, 2H, $CH_2(Ve)$), 4,06 (с, 6H, $CH_3(Ve)$), 4,17 (м, 2H, $CH_2(Ve)$), 6,54 (дд, 2H, C_6H_3 , $^3J_{H-H} = 8$ Гц), 6,77–6,83 (м, 4H, C_6H_3), 8,30 (с, 2H, CH)	18,11 (м) 21,01 (м)
$\{Zn-La; Vp; X\}$	0,81 (м, 12H, $CH_3(X)$), 0,97 (м, 12H, $CH_3(X)$), 1,84 (с, 3H, $CH_3(Ac)$), 2,05–3,12 (2м, 17H, $CH_2(X)+CH_2(Vp)$), 3,72 (м, 2H, $CH_2(Vp)$), 4,07–4,15 (м, 9H, $CH_3(Vp)+CH_2(Vp)$), 6,54 (дд, 2H, C_6H_3 , $^3J_{H-H} = 8$ Гц), 6,74 (д, 2H, C_6H_3 , $^3J_{H-H} = 7,6$ Гц), 6,83 (д, 2H, C_6H_3 , $^3J_{H-H} = 7,6$ Гц), 8,13 (с, 2H, CH)	17,41 (м) 20,89 (м)

ня характеристичних смуг поглинання $\nu(\text{CO})$, $\nu(\text{PO})$ й $\nu(\text{CN})$ в ІЧ-спектрах отриманих комплексів. На підставі цих даних зроблено висновок, що в $[\text{Zn-La}]$ сполуках фосфорильний ліганд координується в ацидо-формі. Методом полядерної ЯМР спектроскопії при аналізі інтегральних інтенсивностей та хімічних зсувів сигналів від відповідних резонуючих ядер було встановлено склад синтезованих сполук. Отримані $[\text{Zn-Ln}]$ комплекси привертають увагу з точки зору подальшого вивчення їх люмінесцентних властивостей, адже до координаційної сфери іона La^{3+} входять бідентатно-координовані карбаціламідодифосфатні ліганди, що, з одного боку, виключають можливість додаткової координації молекул розчинника, а з іншого — можуть відігравати роль додаткових сенсibiliзаторів енергії збудження.

1. Sabatini N., Guardigli M., Lehn J.-M. Luminescent lanthanide complexes as photochemical supramolecular devices // *Coord. Chem. Rev.* – 1993. – **123**. – P. 201–228.
2. Kido J., Okamoto Y. Organo Lanthanide Metal Complexes for Electroluminescent Materials // *Chem. Rev.* – 2002. – **102**. – P. 2357–2368.
3. Bakker B. H., Goes M., Hoebe N. et al. Luminescent materials and devices: lanthanide azatriphenylene complexes and electroluminescent charge transfer systems // *Coord. Chem. Rev.* – 2000. – **208**, No 1. – P. 3–16.
4. Bünzli J.-C. G., Piguet C. Taking advantage of luminescent lanthanide ions // *Chem. Soc. Rev.* – 2005. – **34**. – P. 1048–1077.
5. Bünzli J.-C. G. Lanthanide Luminescence for Biomedical Analyses and Imaging // *Chem. Rev.* – 2010. – **110**. – P. 2729 – 2755.
6. Eliseeva S. V., Bünzli J.-C. G. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences // *Chem. Soc. Rev.* – 2010. – **39**. – P. 189–227.
7. Faulkner S., Pope S. J. A., Burton-Pye B. P. Lanthanide Complexes for Luminescence Imaging Applications // *Appl. Spectr. Rev.* – 2005. – **40**. – P. 1–31.
8. Lo W.-K., Wong W.-K., Wong W.-Y. et al. Heterobimetallic Zn(II)–Ln(III) Phenylene-Bridged Schiff Base Complexes, Computational Studies, and Evidence for Singlet Energy Transfer as the Main Pathway in the Sensitization of Near-Infrared Nd Luminescence // *Inorg. Chem.* – 2006. – **45**. – P. 9315 – 9325.
9. Lü X., Bi W., Chai W., Song J. et al. Tetranuclear NIR luminescent Schiff-base Zn–Nd complexes // *New J. Chem.* – 2008. – **32**. – P. 127–131.
10. Burrow C. E., Burchell T. J., Lin P.-H. et al. Salen-Based $[\text{Zn}_2\text{Ln}_3]$ Complexes with Fluorescence and Single-Molecule-Magnet Properties // *Inorg. Chem.* – 2009. – **48**. – P. 8051–8053.
11. Yang X.-P., Jones R. A., Wong W.-K. et al. Design and synthesis of a near infra-red luminescent hexanuclear Zn–Nd prism // *Chem. Commun.* – 2006. – P. 1836 – 1838.
12. Скопенко В. В., Амирханов В. М., Слива Т. Ю. и др. Различные типы металлокомплексов на основе хелатообразующих β -дикетонных и их структурных аналогов // *Успехи химии.* – 2004. – **73**, № 8. – С. 797–814.
13. Овчинников В. А., Амирханов В. М., Домасевич К. В. и др. Синтез и исследование координационных соединений лантаноидов, содержащих $\text{N,N}'$ -тетраэтил- N'' -трихлорацетилфосфортриамид и 2,2'-дипиридил. Структура трис($\text{N,N}'$ -тетраэтил- N'' -трихлорацетилфосфортриамидо)2,2'-дипиридил-европия (III) // *Журн. неорганической химии.* – 2001. – **46**, № 4. – С. 615–622.
14. Znovjyak K. O., Moroz O. V., Ovchinnikov V. A. et al. Synthesis and investigations of mixed-ligand lanthanide complexes with $\text{N,N}'$ -dipyrrolidine- N'' -trichloroacetylphosphortriamide, dimethyl- N -trichloroacetylaminodiphosphate, 1,10-phenanthroline and 2,2'-bipyrimidine // *Polyhedron.* – 2009. – **28**. – P. 3731 – 3738.
15. Амирханов В. М., Овчинников В. А., Труш В. А., Скопенко В. В. Свойства и строение бис-(диэтиламино)-трихлорацетиламидодифосфорной кислоты // *Журн. органической химии.* – 1996. – **32**, № 3. – С. 376–380.

O. V. Amirkhanov, T. Yu. Sliva, O. V. Moroz, E. A. Trush, I. O. Fritsky

Synthesis and investigation of new heteronuclear [Zn–La] coordination compounds based on unsaturated lanthanum complex with N,N'-tetraethyl-N''-trichloroacetylphosphortriamide

New heteronuclear [Zn–La] coordination compounds, perspective luminescent materials, with general formulas $[\text{Zn}(\text{Ve})\text{La}(\text{X})_2(\text{Ac})]$ ($\{\text{Zn–La; Ve; X}\}$) and $[\text{Zn}(\text{Vp})\text{La}(\text{X})_2(\text{Ac})]$ ($\{\text{Zn–La; Vp; X}\}$) have been synthesized ($\text{HX} = \text{CCl}_3\text{C}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ – N,N'-tetraethyl-N''-trichloroacetylphosphortriamide, H_2Ve and H_2Vp are products of the condensation of 1,2-diaminoethane and 1,3-diaminopropane with o-vanillin, respectively). The composition of [Zn–La] complexes has been determined, and the coordination mode of a phosphorylated ligand has been suggested by element analysis, IR- and ^1H , ^{31}P NMR-spectroscopy.