

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА



Хімічний факультет  
Кафедра неорганічної хімії

Кваліфікаційна робота  
Варжель Надії Ростиславівни

**СИНТЕЗ ТА СПЕКТРАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ БІАДЕРНИХ  
КОМПЛЕКСІВ ЛАНТАНОЇДІВ З ТЕТРАДЕНТАТНИМИ БІС-  
ХЕЛАТУЮЧИМИ СУЛЬФОНІЛАМІДОФОСФАТАМИ**

на здобуття освітнього ступеня «бакалавр»  
спеціальність 102 «Хімія»  
спеціалізація «Хімія природних сполук»  
галузь знань 10 «Природничі науки»

Науковий керівник:  
Амірханов В.М., д.х.н., професор

Допустити до захисту:  
завідувач кафедри, д.х.н., професор  
Слободяник Микола Семенович  
“ \_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2021 р.

Київ – 2021

## Зміст

1 Літературний огляд .....	4
1.1 Електронна будова лантаноїдів .....	4
1.2 Загальна характеристика координаційних сполук лантаноїдів .....	6
1.3 Люмінесцентні властивості сполук лантаноїдів .....	8
1.4 Висновки з літературного огляду .....	10
2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА .....	11
2.1 Вихідні речовини та методи дослідження координаційних сполук .....	11
2.2 Синтез координаційних сполук з фосфорильованими сульфамідами ...	15
3 ДОСЛІДЖЕННЯ ОТРИМАНИХ СПОЛУК ЗА ДОПОМОГОЮ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ МЕТОДІВ .....	17
3.1 Дослідження сполук методом ЯМР-спектроскопії .....	23
3.2 Спектри збудження люмінесценції .....	24
3.3 Дослідження комплексу неодиму методом електронної спектроскопії ...	24
3.4 Значення вибраних довжин зв'язків (Å) та кутів (°) для сполуки (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Nd <sub>2</sub> (L <sup>1</sup> ) <sub>4</sub> ] .....	25
3.5 Будова аніонної частини координаційної сполуки (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Nd <sub>2</sub> (L <sup>1</sup> ) <sub>4</sub> ] ...	26
3.6 Будова гелікатного комплексу складу (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Eu <sub>2</sub> (L <sup>1</sup> ) <sub>4</sub> ] .....	27

## Вступ

Координаційні сполуки лантаноїдів вже широко використовуються у сучасних технологіях і розглядаються як перспективні сполуки для створення нових матеріалів, що можуть знайти своє застосування в різних галузях науки та виробництва. Існує багато варіантів застосування люмінесцентних властивостей комплексів лантаноїдів: у фотолюмінофорах, наноматеріалах та світлодіодах, вище перераховані шляхи застосування були широко вивчені. Важливу роль у сучасній координаційній хімії відіграють полідентатні ліганди, серед яких особливо цікавими є бідентатно хелатуючі ліганди, що є структурними аналогами  $\beta$ -дикетонів. Особливий інтерес викликають фосфорильовані сульфаміди через їх перспективу для створення люмінесцентних матеріалів. Фосфорильовані сульфаміди (САФ ліганди) – це великий клас амполідентатних лігандів, які можна розглядати як структурні аналоги  $\beta$ -дикетонів, що мають низку певних переваг при створенні люмінесцентних сполук і матеріалів. Ефективність люмінесценції збільшується за рахунок хорошого перенесення енергії між сульфаніламідодифосфатами та йонами лантаноїдів. Раніше було показано, що зовнішньосферні взаємодії можуть істотно змінити довжини зв'язків між атомами у внутрішній координаційній сфері і, таким чином, помітно змінюють люмінесцентні властивості.

# 1 Літературний огляд

## 1.1 Електронна будова лантаноїдів

Завдяки релятивістському та нерелятивістському зростанню ядерного тяжіння, у атомів з важкими ядрами, починаючи з третього ряду періодичної системи, стискаються s- і p-орбіталі, тоді як d і f-орбіталі, дифузні і менш проникаючі, розширюються за рахунок збільшення екранування від ядра[1,2,3]. Це призводить до електронної конфігурації у якому всі 15 лантаноїдів мають внутрішню оболонку як у ксенону, [Xe], що відповідає  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$ . Потім розміщуються електрони, що залишились, на валентні 6s-орбіталі і, за винятком La, Ce, Gd та Lu, на 4f-орбіталі, оскільки різниця енергій між 4f та 5d орбіталями велика. Тим не менше, La, Gd та Lu розміщують один електрон на 5d-орбіталь, конфігурація якої є сприятливою, оскільки веде до порожнього 4f<sup>0</sup>-підрівня (La) або заповненого наполовину - 4f<sup>7</sup> (Gd), або повністю заповненої орбіталі 4f<sup>14</sup> (Lu). Встановлено що в газовій фазі лантаноїди мають конфігурацію 4f<sup>n+1</sup>6s<sup>2</sup>[7]. У лантаноїдів 4f-електрони є дуже локалізованими, оскільки 5s- та 5p-орбіталі вищі за енергією та більш просторово розширені. Таким чином, поки 4f-електрони надають атомам та іонам цікаві магнітні та спектроскопічні властивості, а в металічному стані - хімічні та фізичні властивості лантаноїдів визначаються 5d- та 6s-елекtrонами[6,7]. Незважаючи на присутність 6s<sup>2</sup> електронів на додаток до 4f-підрівня та Хе-оболонки для більшості лантаноїдів, найбільш поширений ступінь окиснення становить - +3 а не + 2, як у лужноземельних металів, які мають подібну конфігурацію. Більш поширений стан +3 виправдовується додатковою стабілізацією, що компенсує енергію, яка витрачається на видалення f-електрона[8]. Наприклад, енергії гідратації G<sub>0</sub> двозарядних іонів лантаноїду в середньому  $1402 \pm 68$  кДж\*моль<sup>-1</sup>, тоді як для тризарядних іонів лантаноїдів, в середньому становить  $3362 \pm 126$  кДж\*моль<sup>-1</sup>,[9] Тим не менш, ступінь окиснення +2 часто досягається європієм та ітербієм, оскільки ці іони матимуть конфігурації з наполовину

і повністю заповненою 4f-оболонкою відповідно[9]. Подібним чином, самарій легко досягає ступеню окиснення +2 і його редокс-потенціал становить 1,50В[9]. Спостерігається додаткова стійкість напівнаповнених і повністю заповнених оболонок для тербію та церію, обидва вони зустрічаються в ступені окиснення +4 з редокс-потенціалами 1,7 і 3,3В відповідно[10]. Відомо про ступінь окиснення +2 у інших лантаноїдів в органометалічних сполуках, [11]. 17 Стан +4, особливо тербію, частіше зустрічаються у твердому стані[12].

Електронна конфігурація поліелектронного атома в його основному або збудженому стані задається термом  $2S + 1LJ$ , де  $2S + 1$  - кратність спіна,  $S$  - сумарний спін, а  $L$  - загальний квантовий момент імпульсу. Замість цифр позначається  $L$ . літерами  $S, P, D, F, G, H$  тощо для  $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5$  і т.д.  $J$  - загальне квантове число спін-орбітальної зв'язку ( $J = L + S, \dots | L - S |$ ) і визначається для елементів у яких спін-орбітальний зв'язок є дійсним, що стосується важких лантаноїдів[9].

Таблиця 1. Загальна характеристика лантаноїдів

Атомний номер	Назва елемента	Символ	Електронна конфігурація	Терм
57	лантан	La	[Xe]5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>1</sup> S <sub>0</sub>
58	церій	Ce	[Xe]4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>2</sup> F <sub>5/2</sub>
59	празеодим	Pr	[Xe]4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>3</sup> H <sub>4</sub>
60	неодим	Nd	[Xe]4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>
61	прометій	Pm	[Xe]4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>5</sup> I <sub>4</sub>
62	самарій	Sm	[Xe]4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>6</sup> H <sub>5/2</sub>
63	європій	Eu	[Xe]4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>7</sup> F <sub>0</sub>
64	гадоліній	Gd	[Xe]4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>8</sup> S <sub>7/2</sub>
65	тербій	Tb	[Xe]4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>7</sup> F <sub>6</sub>
66	диспрозій	Dy	[Xe]4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>6</sup> H <sub>15/2</sub>

67	гольмій	Ho	[Xe]4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>5</sup> I <sub>8</sub>
68	ербій	Er	[Xe]4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>
69	тулій	Tm	[Xe]4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>3</sup> H <sub>6</sub>
70	ітербій	Yb	[Xe]4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>2</sup> F <sub>7/2</sub>
71	лютецій	Lu	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>1</sup> S <sub>0</sub>

## 1.2 Загальна характеристика координаційних сполук лантаноїдів

У координаційних сполуках лантаноїди Ln<sup>3+</sup> демонструють значну відмінність від аналогічних іонів перехідних металів, таких як Cr<sup>3+</sup> і Co<sup>3+</sup>. Лантаноїди не тільки не утворюють комплексів з основними N-донорами, такими як аміак, але також вони не мають характерного координаційного числа в їхніх комплексах. Координаційні числа визначаються розміром ліганду,

або за кількістю донорних атомів, які можуть вміститися навколо

металу, або, у разі об'ємних лігандів, взаємодією між віддаленими групи, які вирішують, скільки лігандів може зв'язуватися з іоном металу. Координаційні числа до 8 або 9 є нормою з монодентатними лігандами, хоча полідентатні ліганди можуть давати значення до 12. Великі, високзаряджені іони Ln<sup>3+</sup> є "твердими" кислотами Льюїса, а отже, надають перевагу атомам-донорам, до яких твердо зв'язуються - до кисню та нітрогену, зв'язування до сульфуру та фосфору є менш вигідним. Такий характер багато в чому визначається ефектами сольватації, важливим фактором є висока енергія гідратації іон Ln<sup>3+</sup>, що означає що синтез комплексів часто слід проводити з моно- та бідентатними лігандами у слабкокоординуючих неполярних розчинниках, таких як MeCN, щоб мінімізувати конкуренцію. Комплекси з більш основними аміновими лігандами, такими як аміак або аліфатичні аміни, менш поширені і, як правило, синтезуються у рідкому аміаку або в безводному середовищі за умов, що включають сольватні комплекси, а не безпосередньою реакцією гідратованої солі металу та ліганду в органічному розчиннику, щоб уникнути осадження

гідроксиду лантаноїду в присутності води.[13] Відомі координаційні сполуки лантаноїдів з координаційними числами від 2 до 12.

При переході від лантану до лютецію спостерігається зменшення йонного радіусу  $\text{Ln}^{3+}$  на 16% при фіксованому КЧ. Якби координаційні числа визначалися лише упаковкою лігандів навколо центрального атома, то КЧ би зменшувалися при переході від La до Lu. Це передбачення реалізується в галогенідах; таким чином, для фторидів координаційне число зменшується з 11 до 9, як у хлоридах і в бромідах - КЧ зменшується з 9 до 6, а в йодидах – КЧ зменшується з 8 до 6. У тих випадках, коли вдалося зробити дослідження цілої серії для сімейства комплексів за участю тих самих лігандів, подібна ситуація виникає доволі часто, але не завжди. [13]

Єдиними сполуками з  $\text{КЧ}=2$  є  $[\text{Ln}(\text{C}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3)_2]$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Yb}$ ). Координаційне число 3 вперше спостерігалось в амідних комплексах  $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  ( $\text{Ln} =$  будь-який лантаноїд), комплекси пласкі в газовій фазі і в розчині (вони мають нульовий дипольний момент), але мають пірамідальну структуру в твердому стані.[15] У деяких комплексах з основами Шиффа також досягається координаційне число 3. Прикладом сполук з  $\text{КЧ}=4$  є  $[\text{Sm}\{(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{Me}_3\text{Si})\text{N}\}_3(\text{thf})]$  та  $\text{Ln}[\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]_3 \cdot (\text{Ph}_3\text{PO})$ , що мають тетраедричну будову. [16] Поодинокі випадки тригональної біпірамідної координації

в основному представлені аддуктами амідів з нітрилами

$\text{Ln}[\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]_3(\text{NCMe})_2$ . Щодо перехідних металів, то найчастіше  $\text{Me}^{3+}$  трис( $\beta$ -дикетонат)-комплекси мають октаедричну будову і  $\text{КЧ}=6$ , але для лантаноїдів

це реалізується лише для декількох таких комплексів з дуже

об'ємними лігандами, наприклад,  $[\text{Ln}(\text{tBuCOCHCOtBu})_3]$  ( $\text{Ln} = \text{Tb} - \text{Lu}$ ).

Інші помітні приклади октаедричної будови з  $\text{КЧ}=6$  включають

Алкільні комплекси  $[\text{Li}(\text{L} - \text{L})_3]^*[\text{Ln}(\text{CH}_3)_6]$  ( $\text{L} - \text{L} = \text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$

або  $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ ;  $\text{Ln} = \text{La} - \text{Sm}, \text{Gd} - \text{Lu}, \text{Y}$ ). Існує декілька солей з  $[\text{LnCl}_7]^{4-}$  іонами. Деякі тіоціанатні комплекси  $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Me}(\text{NCS})_6]$  ( $\text{Me} = \text{Y}, \text{Pr} - \text{Yb}$ ) мають октаедричну будову. Дуже небагато випадків відомо про неоктаедричні комплекси лантаноїдів з координаційним числом 6 з викривленням до тригональної призматичної будови через стеричні взаємодії між лігандами в, наприклад  $[\text{Ln}(\text{S}_2\text{P}(\text{циклогексил})_2)_3]$ . [17] Серед простих комплексів найкращими прикладами комплексів з тригонально-біпірамідальною будовою є трифлатні комплекси типу  $\text{Ln}(\text{thf})_4\text{X}_3$  ( $\text{X} = \text{галоген}$  або  $\text{NCS}$ ). Багато аддуктів  $\beta$ -дикетонатних комплексів типу  $\text{Ln}(\text{дикетонат})_3 \cdot \text{L}$  ( $\text{L} = \text{основа Льюїса}, \text{H}_2\text{O}, \text{py}$ ) також мають  $\text{КЧ} = 7$ . [18] Виявлені тригональні призматичні іони  $[\text{EuCl}_7]^{4-}$  у  $\text{Ba}_2\text{EuCl}_7$ . Серед координаційних сполук лантаноїдів з  $\text{КЧ} = 8$  переважає два типи геометрії: додекаедр (наприклад  $(\text{Ph}_4\text{As})[\text{Ln}(\text{S}_2\text{PEt}_2)_4]$ ) та квадратна антипризма  $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{Pr}(\text{S}_2\text{PMe}_2)_4]$ . Відомими комплексами з координаційним числом 9 є аква-іони  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ , а також  $[\text{Ln}(\text{terpy})_3]^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}$ ),  $[\text{Ln}(\text{dipic})_3]^{3-}$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}$ ). [19] Через міжлігандне відштовхування важко отримати координаційні сполуки лантаноїдів з  $\text{КЧ}$  більше за 9. Ефекти відштовхування «першого порядку» можуть бути мінімізовані за допомогою введення донорних атомів таких як нітроген або кисень. Є бідентантні ліганди, такі як нітрат або 2,2-біпіридил, які займають відносно мало простору в координаційній сфері. [20] Полідентантні краун-етери також можуть виступати як ліганди для висококоординованих комплексів. Приклади комплексів з  $\text{КЧ} = 10$ :  $(\text{Ph}_4\text{As})_2[\text{Eu}(\text{NO}_3)_5]$ ,  $\text{Ln}(\text{bipy})_2(\text{NO}_3)_3$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}, \text{Y}$ ). [21] Приклади комплексів з  $\text{КЧ} = 11$ :  $\text{Eu}(\text{15-краун-5})(\text{NO}_3)_3$  ( $\text{Ln} = \text{Nd} - \text{Lu}$ ). Приклади комплексів з  $\text{КЧ} = 12$ :  $\text{Ln}(\text{18-краун-6})(\text{NO}_3)_3$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{La}$ );  $[\text{Pr}(\text{naph})_6](\text{ClO}_4)_3$ ,  $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$  іони ( $\text{Ln} = \text{La} (8), \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ). [22]

### 1.3 Люмінесцентні властивості сполук лантаноїдів

Люмінесцентні комплекси лантаноїдів широко досліджувались як світловипромінюючі матеріали в біологічній візуалізації та зондуванні, світлодіодному освітленні, плівках для перетворення світла завдяки їх характерним фотофізичним властивостям, включаючи великий зсув Стокса,

тривалий час життя та виразний спектр випромінювання, що виникає внаслідок сенсibilізованих f-f-переходів.[5]

Діапазон довжин хвилі люмінесценції йонів лантаноїдів поширюється від УФ-діапазону до інфрачервоного, багато іонів лантаноїдів мають унікальні спектральні характеристики у видимій області спектру, що також надає їм характерних люмінесцентних кольорів. [24]

Оскільки механізм люмінесценції координаційних сполук лантаноїдів полягає в поглинанні світла лігандом і передачі енергії через свій триплетний рівень йону лантаноїду, який випромінює енергію у вигляді електромагнітної хвилі, то молекулярний дизайн люмінофорів на основі цих сполук зводиться до пошуку відповідних пар ліганд - лантаноїд, що утворюють стабільні координаційні сполуки і мають оптимальний триплетний рівень ліганду для порушення відповідного резонансного рівня іона лантаноїду[4]. Велика частина люмінесцентних сполуки лантаноїдів - комплекси лантаноїдів, де ліганди - це органічні молекули. Причина в тому, що органічні молекули можуть бути дуже хорошими світлопоглинаючими сполуками, коли самі центральні йони – не такі[25].

Квантовий вихід, колір випромінювання та тривалість життя - найбільш обговорювані параметри для люмінесцентних матеріалів. Загальний квантовий вихід визначається як відношення випромінюваних фотонів іоном лантаноїду та поглинених фотонів[31].

Одним з можливих застосувань комплексів лантаноїдів є використання в OLED-дивайсах. Пристрій OLED складається з безлічі функціональних органічних шарів, включаючи дірковий транспортний шар, світловипромінюючий шар і електронний транспортний шар, і всі ці шари розташовані між анодом і катодом. В OLED-пристрої світловипромінюючий шар збуджується енергією рекомбінації електронів від катода і дірок від анода, а потім світловипромінюючий шар випромінює світло при поверненні в

основний стан[32]. Один з електродів складається з прозорого матеріалу для випромінювання світла з випромінювального шару[30].

Європій, безумовно, є найбільш універсальним лантаноїдом з точки зору люмінесценції. Його люмінесценцію можна використовувати для відтворення синього кольору ( $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ ), зеленого ( $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ ) або червоного (будь-який сенсibilізований комплекс  $\text{Eu}^{3+}$ ). Щодо люмінесценції тризарядного іона, видимий спектр випромінювання від  $\text{Eu}^{3+}$  складається  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ . Особливо корисними є три переходи:  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ,  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ ,  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ [26].

Так званий гіперчутливий перехід ( ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ) знайдений приблизно при 615 нм дозволяє виявити зміни в координаційній сфері. Це зміни можуть бути спричинені додаванням іншої молекули (наприклад, конкурентного ліганду ліганд) шляхом варіювання іонної сили розчину (додавання солі), шляхом зміни полярності розчинника (додавання іншого розчинника), або шляхом зміни значення рН розчину (додавання кислоти або основи) під час роботи у водних розчинах. Суто магнітний дипольний перехід ( ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ ) має інтенсивність, яка практично не залежить від хімічного середовища[27].

Крім того, співвідношення між інтенсивність  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  та  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  – це хороший індикатор результуючого кольору емісії[28]. Чим інтенсивніше  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  по відношенню до  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ , тим більше помаранчевою є люмінесценція[29]. Найчистіша червона емісія досягається при максимальній інтенсивності  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  переходу. Однак це співвідношення не є показником квантового виходу. Внутрішній квантовий вихід також залежить від тривалістю життя.

### 1.3 Висновки з літературного огляду

Дослідження координаційних сполук лантаноїдів з сульфоніламідифосфатами є перспективним напрямком координаційної хімії. Дані комплекси можуть знайти своє застосування у різних галузях науки і

техніки, для створення люмінесцентних, оптичних, полімерних матеріалів тощо. Особливо важливим є дослідження біядерних тетракіс комплексів через високий квантовий вихід люмінесценції, що від них очікується.

Сульфоніламідфосфати – це великий клас амполідентатних лігандів.

Модифікуючи замісники біля фосфорильної та сульфурильної групи в складі САФ ліганду можна націлено впливати на ту чи іншу властивість комплексів на їх основі.

Мета дослідження:

- Синтезувати координаційні сполуки лантаноїдів з сульфоніламідфосфатами
- Вивчити будову отриманих сполук за допомогою фізичних методів дослідження
- Проаналізувати перспективи практичного застосування отриманих координаційних сполук

## **2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА**

### **2.1 Вихідні речовини та дослідження отриманих речовин**

Під час синтезу та виділення сполук використовувалися абсолютизовані органічні розчинники: метанол та ізопропіловий спирт кваліфікацій “х.ч.”. У роботі було використано промислові препарати нітратів рідкісноземельних елементів кваліфікації х.ч. та ч.д.а. Кількість молекул води в складі солі лантаноїду визначали методом трилонометричного титрування на йони лантаноїдів.

Склад та будову одержаних координаційних досліджували методами елементного та термогравіметричного аналізу, інфрачервоної, електронної, ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопії, було одержано спектри люмінесценції.

Електронні спектри поглинання розчинів координаційних сполук в області 320-800 нм записували на приладі MDR-23 "ЛОМО", адаптованому для IBM PC при

кімнатній температурі з використанням абсолютизованих органічних розчинників.

## 2.2 Синтез лігандів

Ліганди:

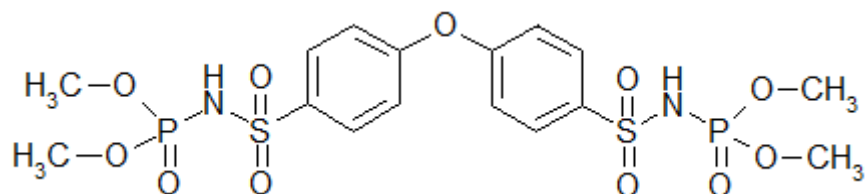


Рис.1 Тетраметил[оксібіфеніл-4,4'-диїлди(сульфоніл)]діамідофосфат ( $L^1$ )

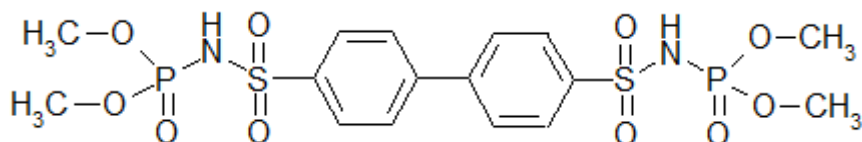


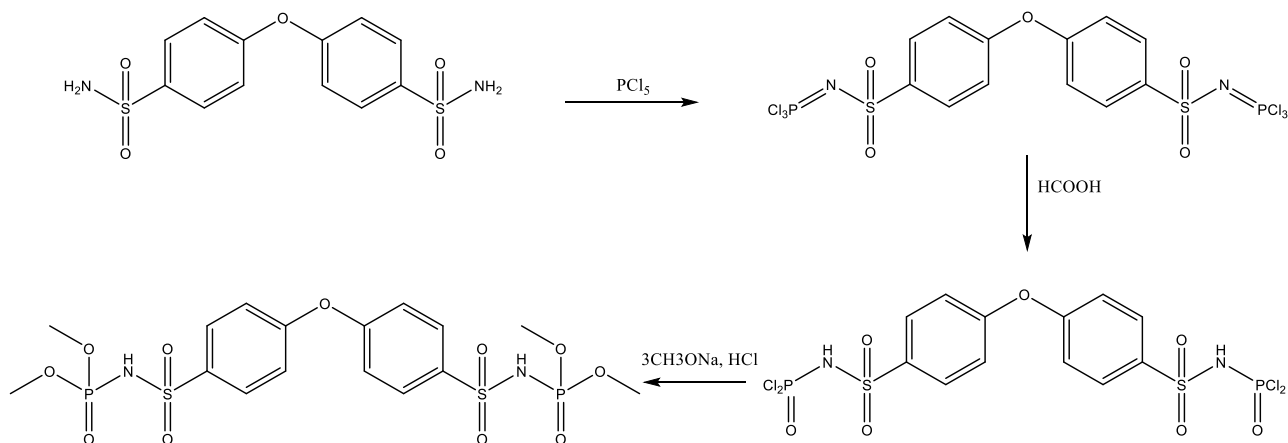
Рис.2 Тетраметил[біфеніл-4,4'-диїлди(сульфоніл)]діамідофосфат ( $L^2$ )

Фосфорильовані сульфаміди (САФ ліганди), що мають загальну формулу  $RSO_2NHPO(R')_2$

Можуть бути розглянуті як дизаміщені структурні аналоги  $\beta$ -дикетонів, які виступаючи як ліганди у комплексних сполуках можуть, в присутності певних замісників, виконувати роль “антен” і сприяти ефективному перенесенню енергії від джерела випромінювання на центр люмінесценції, в якості якого висутпає йон лантаноїду.

Ліганди сульфаниламідфосфатного типу було синтезовано з використанням стандартних методик синтезу фосфорильованих сульфамідів з використанням фосфазореакції – взаємодії сульфамідів з пентахлоридом фосфору.

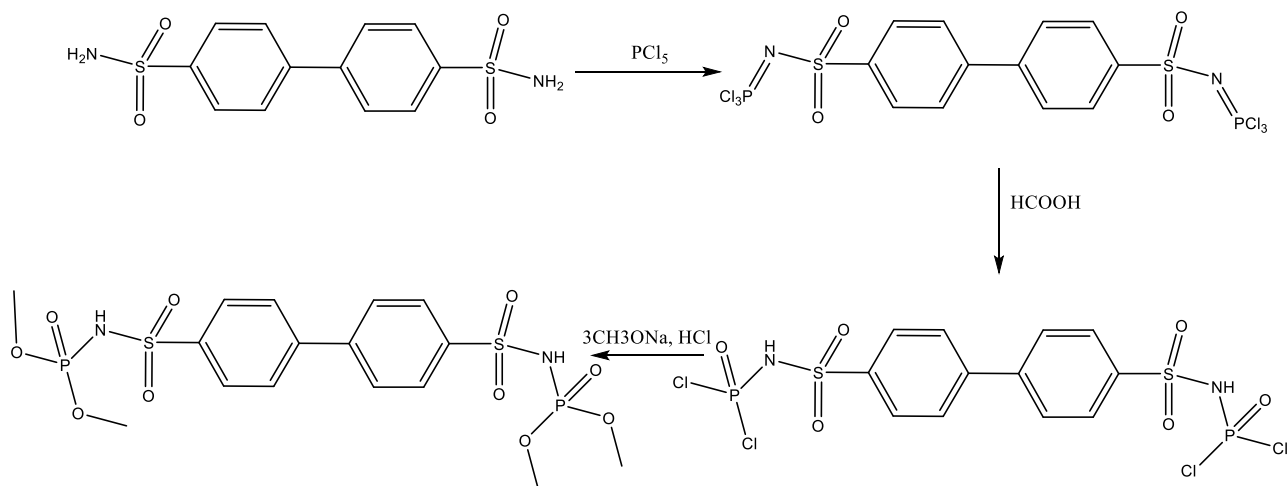
Рис.3 Синтез тетраметил[оксібіфеніл-4,4'-диїлди(сульфоніл)]діамідофосфату



Як вихідні речовини використовувалися оксібiфенiл-4,4'-дисульфонамiд. Сульфамiд розчинили в дiоксанi, додали  $\text{PCl}_5$ , прокип'ятили до припинення видiлення  $\text{HCl}$ , пiсля чого дiоксан було видiлено з реакцiйної сумiшi шляхом упарювання при пониженому тиску. Одержаний гексахлорид  $\text{O}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NPCl}_2)_2$  пiддали дiї формiатної кислоти та отримали осад  $\text{O}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHPOCl}_2)_2$ . Далi до розчину метаноляту натрiю 0.04 моль (2.161 г) в метанолi (20 мл) при  $0^\circ\text{C}$  прикапували розчин 0.01 моль [бiфенiл-4,4'-диiлди(сульфонiл)]бiс(фосфорамiд дихлориду)  $\text{O}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHPOCl}_2)_2$  в дiоксанi (10 мл), вимiшали 2 години. Утворений осад  $\text{NaCl}$  вiдфiльтрували, промили метанолом, фiльтрат упарили при пониженому тиску. Отриманий осад розчиняли у водi (30 мл) i сумiш пiдкислювали хлоридною кислотою до досягнення  $\text{pH}=2$ . Осад  $\text{H}_2\text{L}^1$  видiлили та провели перекристалiзацiю iз системи метанол:ДМФ (5:1). Речовину отримано iз виходом 85%. Сполука добре розчиняється в метанолi, диметилсульфоксидi, при пiдвищеннi температури розчиняється в ацетонi, iзопропанолi та дiоксанi, майже не розчиняється у неполярних органiчних розчинниках та водi.

Синтез *тетраметил[бiфенiл-4,4'-диiлди(сульфонiл)]дiамiдофосфату* ( $\text{H}_2\text{L}^2$ ) здiйснювали аналогiчно до синтезу  $\text{H}_2\text{L}^1$ , для синтезу використовували бiфенiл-4,4'-дисульфонамiд ( $\text{p-C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$ )<sub>2</sub>.

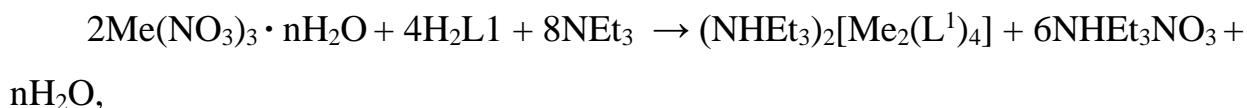
Рис.4 Загальна схема синтезу ліганду



Сульфамід 0.01 моль (3.120 г) розчинили в діоксані, додали  $\text{PCl}_5$  0.02 моль (4.165 г)  $\text{PCl}_5$ , прокип'ятили до припинення виділення  $\text{HCl}$ , після чого діоксан було виділено з реакційної суміші шляхом упарювання при пониженому тиску. До одержаного [біфеніл-4,4'-диілди(сульфоніл)]біс(фосфорімідтрихлориду) ( $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NPCl}_3$ )<sub>2</sub> додали форміатну кислоту та отримали осад ( $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHPOCl}_2$ )<sub>2</sub>. Потім метанолят натрію 0.04 моль (2.161 г) розчинили у невеликій кількості метанолу, при 0°C прикапували розчин 0.01 моль [біфеніл-4,4'-диілди-(сульфоніл)]біс(фосфорамід дихлориду) ( $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHPOCl}_2$ )<sub>2</sub> в невеликій кількості діоксану, вимішали 2 години.. Утворений осад  $\text{NaCl}$  відфільтрували, промили метанолом, фільтрат упарили при пониженому тиску. Отриманий осад розчиняли у воді (30 мл) і розчин підкислили хлоридною кислотою до досягнення  $\text{pH}=2$ .  $\text{H}_2\text{L}^2$  осадили у вигляді білих дрібних кристалів. Речовину отримано із виходом 85%. Речовина розчиняється в диметилсульфоксиді, при підвищенні температури також розчиняється в метанолі та діоксані, погано розчинна в ІПС, ацетоні, практично нерозчинна у неполярних органічних розчинниках та воді.

### 2.3 Синтез координаційних сполук з фосфорильованими сульфамідами

Координаційні сполуки одержували у відповідності з наступними схемами:



де Me = Nd, La, Eu, Tb, Gd

0,046 ммоль  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  розчиняли у 10 мл метилового спирту, у присутності триетилортоформіату, у еквімолярній кількості до кількості кристалізаційної води. Триетилортоформіат застосовували для того, щоб вибити воду з координаційної сфери. Одержаний розчин нагріли до 65<sup>o</sup> і кип'ятили впродовж 1 хв, потім охолоджували до кімнатної температури, після чого виливали у метанольний розчин (8 мл) 0,092 ммоль (0,05г)  $\text{H}_2\text{L}^1$  та 0,187 ммоль триетиламіну. Триетиламін використовували як основу для депротонування атомів Нітрогену ліганду. В результаті спостерігалось інтенсивне випадення дрібнокристалічного осаду продукту, забарвлення якого відповідало аквайону даного лантаноїду. Потім осад фільтрували від розчинників. Вихід координаційних сполук складає для  $(\text{NH}(\text{Et})_3)_2[\text{Eu}_2(\text{L}^1)_4]$  - 71% (0,04 г, 0,016 ммоль), для  $(\text{NH}(\text{Et})_3)_2[\text{Gd}_2(\text{L}^1)_4]$  - 68% (0,042 г, 0,0156 ммоль), для  $(\text{NH}(\text{Et})_3)_2[\text{Nd}_2(\text{L}^1)_4]$  - 82% (0,05 г, 0,0188 ммоль),  $(\text{NH}(\text{Et})_3)_2[\text{La}_2(\text{L}^1)_4]$  - 79%, (0,048 г, 0,018 ммоль)

Одержані сполуки являють собою аморфні порошки, які практично не розчиняються у більшості полярних (окрім ДМФА та ДМСО) та неполярних розчинників. Забарвлення комплексів відповідає такому для гідратованих йонів лантаноїдів.

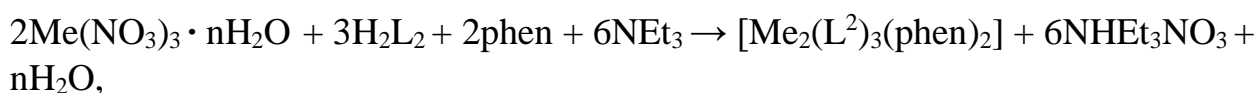
$(\text{NHEt}_3)_2[\text{La}_2(\text{L}^1)_4]$  - білий драглистий осад

$(\text{NHEt}_3)_2[\text{Nd}_2(\text{L}^1)_4]$  - ліловий драглистий осад

$(\text{NHEt}_3)_2[\text{Eu}_2(\text{L}^1)_4]$  - білий драглистий осад

$(\text{NHEt}_3)_2[\text{Gd}_2(\text{L}^1)_4]$  - білий драглистий осад

$(\text{NHEt}_3)_2[\text{Tb}_2(\text{L}^1)_4]$  - білий драглистий осад



де Me = Nd, La, Eu, Tb, Gd

Деяку кількість  $\text{Me}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  розчиняли у метанолі у присутності триетилортоформіату. Отриманий розчин витримували при температурі  $65^\circ\text{C}$  одну хвилину. Після охолодження розчину до  $20^\circ\text{C}$  долили розчин 1,10-фенантроліну і суміш  $\text{H}_2\text{L}^2$  та триетиламіну в метанолі. Розчин залишили на деякий час доки осад повністю не осяде та декантували. Осад висушили на повітрі.

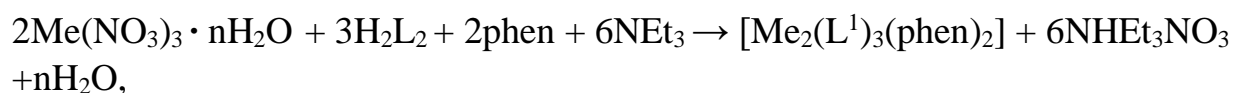
$[\text{La}_2(\text{L}^2)_3(\text{phen})_2]$  – білий драглистий осад

$[\text{Nd}_2(\text{L}^2)_3(\text{phen})_2]$  - ліловий драглистий осад

$[\text{Eu}_2(\text{L}^2)_3(\text{phen})_2]$  - білий драглистий осад

$[\text{Gd}_2(\text{L}^2)_3(\text{phen})_2]$  – білий пухнастий осад

$[\text{Tb}_2(\text{L}^2)_3(\text{phen})_2]$  - білий драглистий осад



де Me = La, Nd, Eu, Tb

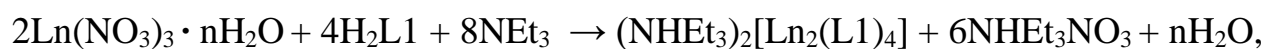
Деяку кількість  $\text{Me}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  розчиняли у метанолі у присутності триетилортоформіату. Отриманий розчин витримували при температурі  $65^\circ\text{C}$  одну хвилину. Після охолодження розчину до  $20^\circ\text{C}$  долили розчин 1,10-фенантроліну і суміш  $\text{H}_2\text{L}^1$  та триетиламіну в метанолі. В результаті випав драглистий осад координаційної сполуки, коліру, що відповідає забарвленню аквайонів відповідних лантаноїдів. Розчин залишили на деякий час доки осад повністю не осяде та декантували. Осад висушили на повітрі.

$[\text{La}_2(\text{L}^1)_3(\text{phen})_2]$  – випав білий драглистий осад

$[\text{Nd}_2(\text{L}^1)_3(\text{phen})_2]$  – випав ліловий кристалічний осад

$[\text{Eu}_2(\text{L}^1)_3(\text{phen})_2]$  – випав червонуватий драглистий осад

$[\text{Tb}_2(\text{L}^1)_3(\text{phen})_2]$  – випав білий драглистий осад



де Ln = La, Nd, Eu, Tb

Наважку  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  розчиняли метанолі, у присутності триетилортоформіату. Отриманий розчин витримували при температурі  $65^\circ\text{C}$

одну хвилину, потім охолоджували до 20°C, згодом долили розчин  $\text{H}_2\text{L}^2$  у метанолі та триетиламіну.

$(\text{NHEt}_3)_2[\text{La}_2(\text{L}^2)_4]$  – білий драглистий осад, затирала з ізопропілового спирту

$(\text{NHEt}_3)_2[\text{Nd}_2(\text{L}^2)_4]$  – ліловий драглистий осад

$(\text{NHEt}_3)_2[\text{Eu}_2(\text{L}^2)_4]$  – білий драглистий осад

$(\text{NHEt}_3)_2[\text{Tb}_2(\text{L}^2)_4]$  – білий драглистий осад

Температури плавлення комплексів:

Для  $(\text{NH}(\text{Et})_3)_2[\text{Eu}_2(\text{L}^1)_4] = 181^\circ\text{C}$

Для  $(\text{NH}(\text{Et})_3)_2[\text{Gd}_2(\text{L}^1)_4] = 185^\circ\text{C}$

Для  $(\text{NH}(\text{Et})_3)_2[\text{Nd}_2(\text{L}^1)_4] = 178^\circ\text{C}$

Для  $(\text{NH}(\text{Et})_3)_2[\text{La}_2(\text{L}^1)_4] = 183^\circ\text{C}$

Вихід координаційних сполук складає ~70 %.

### 3 ДОСЛІДЖЕННЯ ОТРИМАНИХ СПОЛУК ЗА ДОПОМОГОЮ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ МЕТОДІВ

Ліганди та отримані комплекси були досліджені методами ІЧ-спектроскопії, ЯМР-спектроскопії (комплекси лантану), методом електронної спектроскопії (комплекси неодиму) та були отримані спектри збудження люмінесценції.

Таблиця 2 Дані ІЧ-спектрів комплексів

Сполука	Частота коливання ( $\text{cm}^{-1}$ )		
	$\nu_s(\text{SO})$	$\nu_{as}(\text{SO})$	$\nu(\text{PO})$
$\text{Na}_2\text{L}^1$	1272	1130	1187
$\text{Cs}_2\text{L}^1$	1268	1130	1186
$(\text{NHEt}_3)_2[\text{La}_2(\text{L}^1)_4]$	1251	1122	1173
$(\text{NHEt}_3)_2[\text{Nd}_2(\text{L}^1)_4]$	1251	1122	1172
$(\text{NHEt}_3)_2[\text{Eu}_2(\text{L}^1)_4]$	1251	1126	1176
$(\text{NHEt}_3)_2[\text{Gd}_2(\text{L}^1)_4]$	1252	1123	1175
$(\text{NHEt}_3)_2[\text{Tb}_2(\text{L}^1)_4]$	1252	1122	1173
$\text{Cs}_2\text{L}^2$	1270	1130	1185
$(\text{NHEt}_3)_2\text{L}^2$	1268	1131	1195
$[\text{La}_2(\text{L}^2)_3\text{phen}_2]$	1250	1126	1175

$[\text{Nd}_2(\text{L}^2)_3\text{phen}_2]$	1251	1125	1173
$[\text{Eu}_2(\text{L}^2)_3\text{phen}_2]$	1250	1125	1173
$[\text{Gd}_2(\text{L}^2)_3\text{phen}_2]$	1250	1127	1172
$[\text{Tb}_2(\text{L}^2)_3\text{phen}_2]$	1252	1126	1173
$[\text{La}_2(\text{L}^1)_3\text{phen}_2]$	1252	1126	1175
$[\text{Nd}_2(\text{L}^1)_3\text{phen}_2]$	1250	1125	1173
$[\text{Eu}_2(\text{L}^1)_3\text{phen}_2]$	1250	1125	1173
$[\text{Tb}_2(\text{L}^1)_3\text{phen}_2]$	1252	1126	1173
$(\text{NH}_4)_2[\text{La}_2(\text{L}^2)_4]$	1252	1122	1174
$(\text{NH}_4)_2[\text{Nd}_2(\text{L}^2)_4]$	1251	1123	1172
$(\text{NH}_4)_2[\text{Eu}_2(\text{L}^2)_4]$	1250	1126	1176
$(\text{NH}_4)_2[\text{Tb}_2(\text{L}^2)_4]$	1252	1122	1173

З даних ІЧ-спектрів видно, що у спектрах координаційних сполук, порівняно із спектрами лігандів, спостерігається низькочастотний зсув  $\nu(\text{SO}_2)$  та  $\nu(\text{PO})$ , що пояснюється зменшенням кратності зв'язків S=O та P=O, внаслідок координації лігандів. Ці зсуви є ІЧ-спектральними характеристиками бідентантної координації сульфорильної та фосфорильної групи через атом

оксигену.

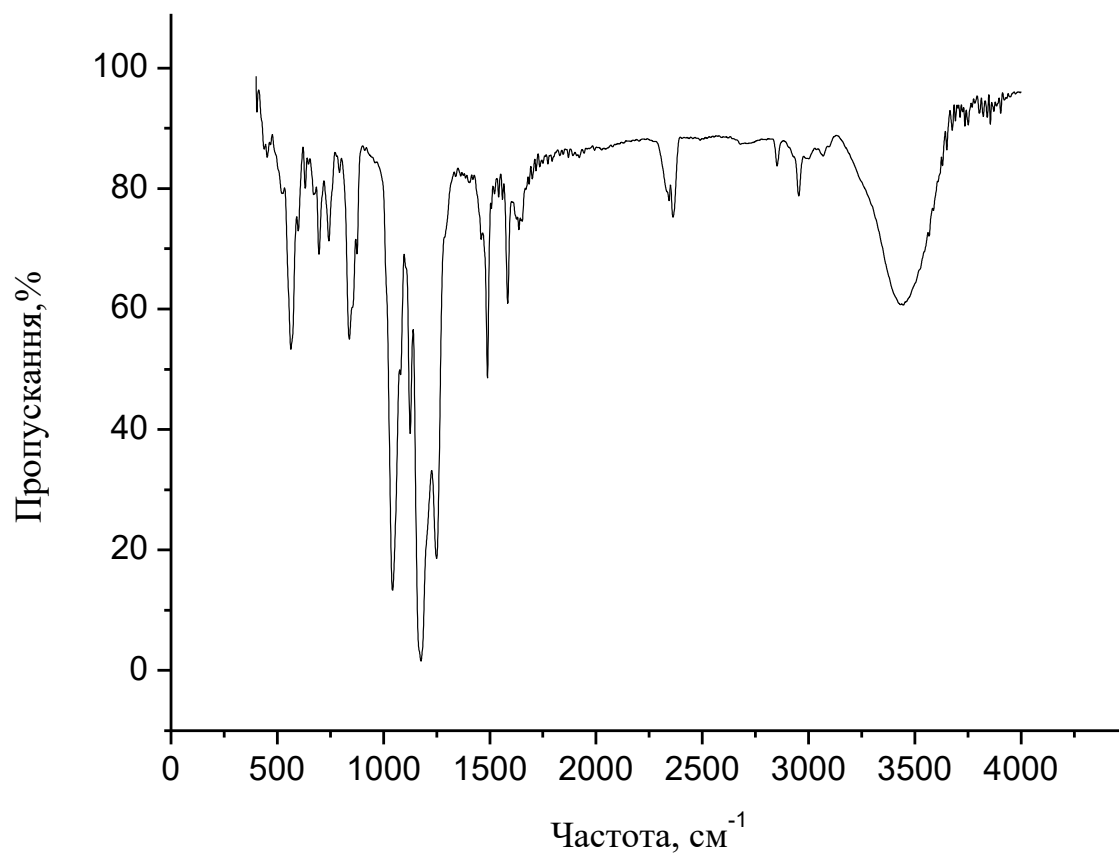


Рис.5 ІЧ-спектр  $(NH(Et)_3)_2[Eu_2(L^1)_4]$

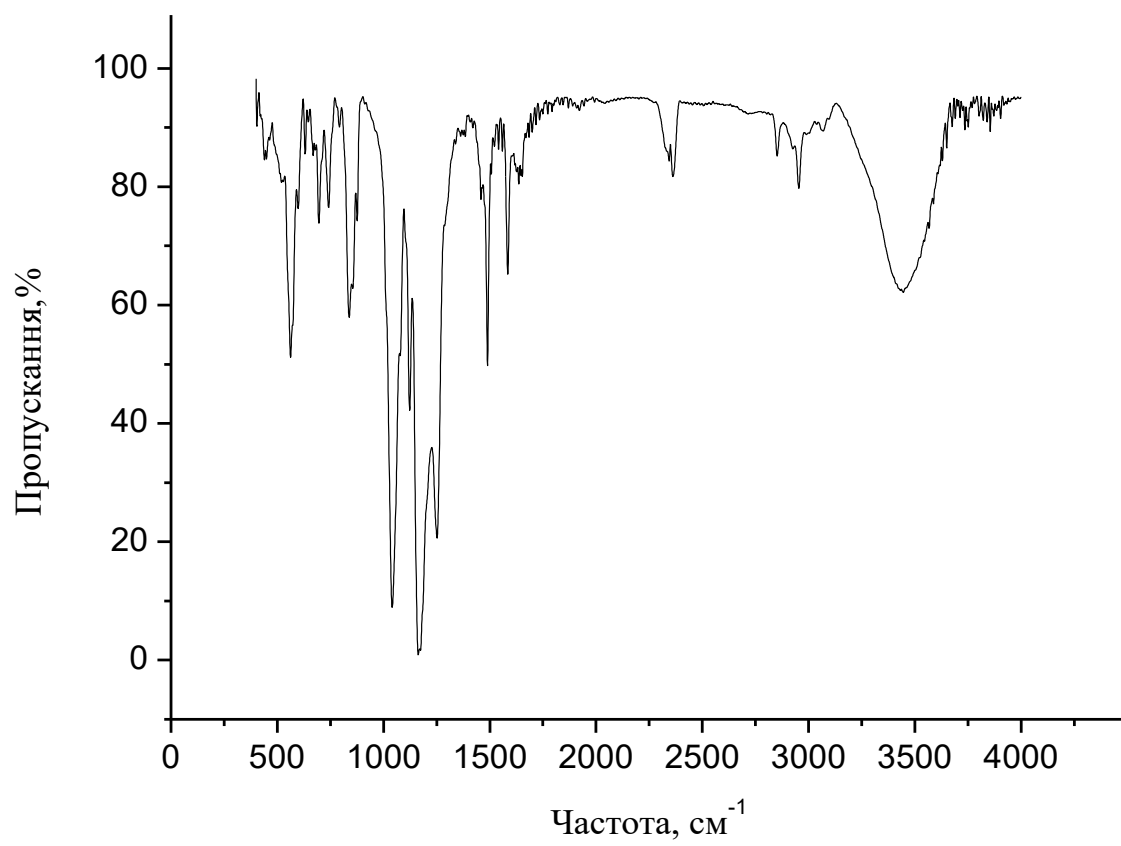


Рис.6 ІЧ-спектр  $(NH(Et)_3)_2[Nd_2(L^1)_4]$

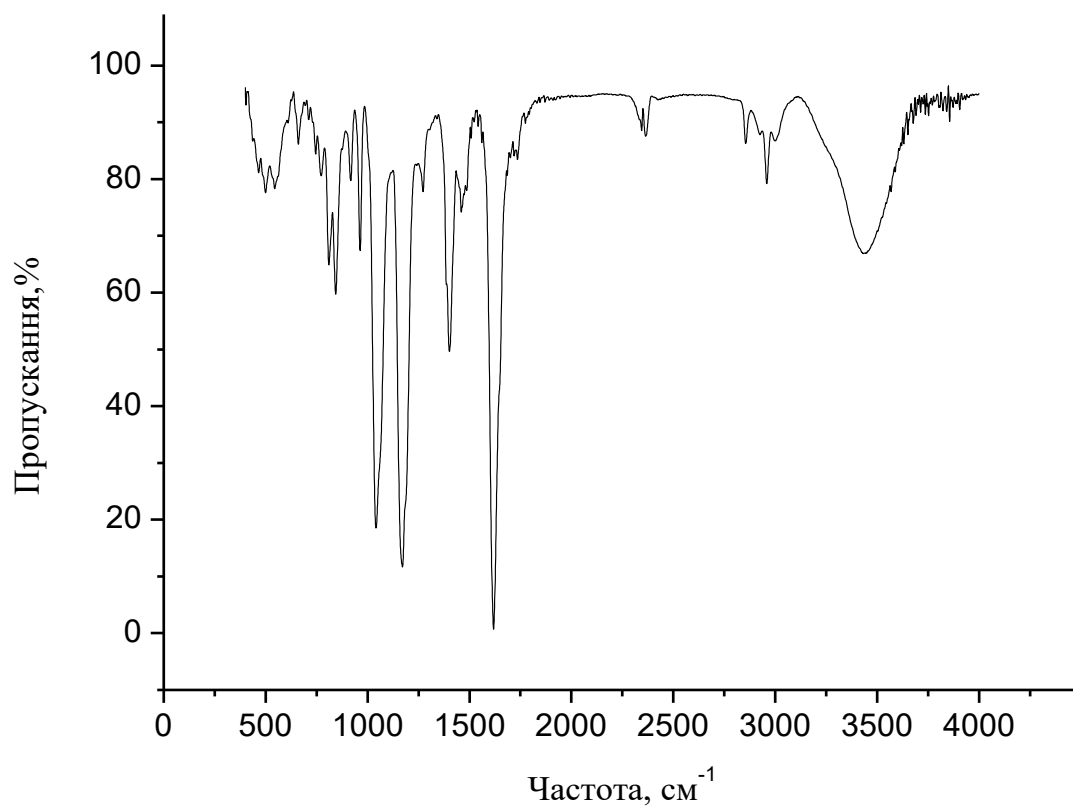


Рис.7 ІЧ-спектр  $(NH(Et)_3)_2[Gd_2(L^1)_4]$

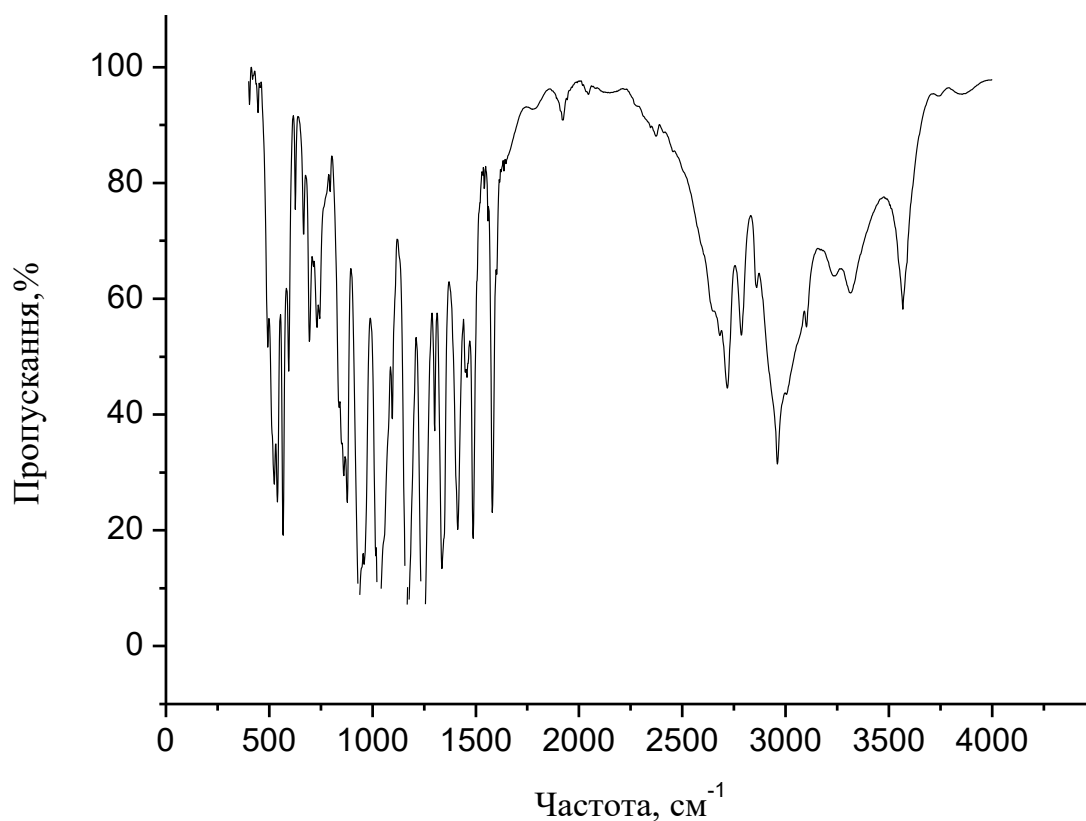


Рис.8 ІЧ-спектр L1

### 3.1 Дослідження сполук методом ЯМР-спектроскопії

Для підтвердження координації було знято ПМР спектри (для комплексів лантану). В  $^1\text{H}$  ЯМР спектрі лігандів та отриманих комплексів в дейтерованому диметилсульфоксиді спостерігаються сигнали протонів метокси груп, ароматичних ядер ліганду та фенантроліну. В ПМР спектрі координаційних сполук спостерігається незначний зсув сигналів у бік слабкого поля порівняно з сигналами відповідних протонів в ПМР-спектрі ліганду. Це обумовлено явищем магнітного дезекранування ядер як наслідок делокалізації електронів та появою  $\pi$ -спряження в утвореному шестичленному циклі. Окрім цього про депротонування лігандів в складі отриманих комплексів свідчить зникнення сигналу від амідного протону. Співвідношення інтегральних інтенсивностей сигналів свідчить про мольне співвідношення (L)- : phen 3 : 2 і відповідає передбаченому складу комплексів.

**Таблиця 3** Значення хімічних зсувів у ЯМР спектрах синтезованих сполук

Речовина	
CsL <sup>1</sup>	<sup>1</sup> H, δ, м.ч: (L <sup>1</sup> ) <sup>-</sup> : CH <sub>3</sub> :(с, 6H) 3.40, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> :(м, 2H <sub>β</sub> +1H <sub>γ</sub> ) 7.38, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> :(м, 2H <sub>α</sub> )7.83
Cs[La(L <sup>1</sup> ) <sub>4</sub> ]	<sup>1</sup> H, δ, м.ч: (L <sup>1</sup> ) <sup>-</sup> : CH <sub>3</sub> : (с, 24H) 3.53, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> : (м, 12H) 7.39, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> : (м, 8 H <sub>α</sub> ) 7.88
NEt <sub>4</sub> [La(L <sup>1</sup> ) <sub>4</sub> ]	<sup>1</sup> H, δ, м.ч: (L <sup>1</sup> ) <sup>-</sup> : CH <sub>3</sub> : (с, 24H) 3.49, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> : (м, 8H <sub>β</sub> +4H <sub>γ</sub> ) 7.39, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> : (м, 8H <sub>α</sub> ) 7.88; NEt <sub>4</sub> <sup>+</sup> : CH <sub>3</sub> : (т, 12H) 1.20; CH <sub>2</sub> : (кв, 8H) 3.23
NaL <sup>2</sup>	<sup>1</sup> H, δ, м.ч: (L <sup>2</sup> ) <sup>-</sup> : CH <sub>3</sub> Ar: (с, 3H) 2.31, CH <sub>3</sub> : (с, 6H) 3.35, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> : (д, 2H <sub>β</sub> ) 7.20, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> : (м, 2H <sub>α</sub> ) 7.67; <sup>13</sup> C, δ, м.ч: 144, 140, 128, 125, 52
CsL <sup>2</sup>	<sup>1</sup> H, δ, м.ч: (L <sup>2</sup> ) <sup>-</sup> : CH <sub>3</sub> Ar: (с, 3H) 2.46, CH <sub>3</sub> : (с, 6H) 3.26, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> : (д, 2H <sub>β</sub> ) 7.13, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> : (м, 2H <sub>α</sub> ) 7.78
Cs[La(L <sup>2</sup> ) <sub>4</sub> ]	<sup>1</sup> H, δ, м.ч: (L <sup>2</sup> ) <sup>-</sup> : CH <sub>3</sub> Ar: (с, 12H) 2.49; CH <sub>3</sub> : (с, 24H) 3.32, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> : (д, 8H <sub>β</sub> )7.14, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> : (м, 8H <sub>α</sub> ) 7.79
NEt <sub>4</sub> [La(L <sup>2</sup> ) <sub>4</sub> ]	<sup>1</sup> H, δ, м.ч: (L <sup>2</sup> ) <sup>-</sup> : CH <sub>3</sub> Ar: (с, 12H) 2.50, CH <sub>3</sub> : (с, 24H) 3.37, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> : (д, 8H <sub>β</sub> ) 7.13, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> : (д, 8H <sub>α</sub> ) 7.78; NEt <sub>4</sub> <sup>+</sup> : CH <sub>3</sub> : (т, 12H) 1.35, CH <sub>2</sub> : (кв, 8H) 3.23 <sup>13</sup> C, δ, м.ч: (L <sup>2</sup> ) <sup>-</sup> : 144, 139, 128, 125, 52 NEt <sub>4</sub> <sup>+</sup> : 51; 7
Na <sub>2</sub> L <sup>3</sup>	<sup>1</sup> H, δ, м.ч: (L <sup>3</sup> ) <sup>-</sup> : CH <sub>3</sub> : (д, 6H) 3.40, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> : (д, 2H <sub>β</sub> ) 7.01, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> : (д, 2H <sub>α</sub> ) 7.79 <sup>13</sup> C, δ, м.ч: 157, 148, 128, 118, 52; <sup>31</sup> P, δ, м.ч:; 0,15 (с.).
Cs <sub>2</sub> L <sup>3</sup>	<sup>1</sup> H, δ, м.ч: (L <sup>3</sup> ) <sup>-</sup> : CH <sub>3</sub> : (д, 6H) 3.36, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> : (д, 2H <sub>β</sub> ) 7.12, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> : (д, 2H <sub>α</sub> ) 7.81
(NHET <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> [La <sub>2</sub> (L <sup>1</sup> ) <sub>4</sub> ]	<sup>1</sup> H, δ, м.ч: (L <sup>3</sup> ) <sup>-</sup> : CH <sub>3</sub> : (д, 6H) 3.47, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> : (д, 2H <sub>β</sub> ) 7.08, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> : (д, 2H <sub>α</sub> ) 7.83; NHET <sub>3</sub> <sup>+</sup> : CH <sub>3</sub> : (т, 12H) 0.93, CH <sub>2</sub> : (кв, 8H) 2.42, NH: (2H) 9.31
Cs <sub>2</sub> L <sub>2</sub>	<sup>1</sup> H, δ, м.ч: (L <sub>2</sub> ) <sup>-</sup> : CH <sub>3</sub> : (д, 6H) 3.39, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> : (д, 2H <sub>β</sub> ) 7.70, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> : (д, 2H <sub>α</sub> ) 7.81
(NHET <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> L <sub>2</sub>	<sup>1</sup> H, δ, м.ч: (L <sub>2</sub> ) <sup>-</sup> : CH <sub>3</sub> : (д, 6H) 3.41, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> : (д, 2H <sub>β</sub> ) 7.73, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> : (д, 2H <sub>α</sub> ) 7.84 NHET <sub>3</sub> <sup>+</sup> : CH <sub>3</sub> : (т, 18H) 1.16, CH <sub>2</sub> : (кв, 12H) 3.04, NH: (2H) 9.33; <sup>31</sup> P, δ, м.ч:; 0.86 (с.).
[La <sub>2</sub> (L <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> phen <sub>2</sub> ]	<sup>1</sup> H, δ, м.ч: (L <sub>2</sub> ) <sup>-</sup> : CH <sub>3</sub> : (д, 18H) 3.41, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> : (д, 6H <sub>β</sub> ) 7.72, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> : (д, 6H <sub>α</sub> ) 7.86 phen: 7.71 (дд, 4H), 7.89 (с, 24H), 8.42 (д, 4H), 9.10 (д, 4H).

### 3.2 Спектри збудження люмінесценції

Спектри збудження люмінесценції комплексів  $(\text{NHEt}_3)_2[\text{Ln}_2(\text{L}^1)_4]$  та  $[\text{Ln}_2(\text{L}^2)_3\text{phen}_2]$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$ ), отримані для кристалічних зразків при температурі 298К, наведені нижче.

Спектри збудження емісії комплексів європію (рис. ) в інтервалі 300 – 600 нм мають кілька вузьких слабоінтенсивних смуг, що відповідають  $f-f$  переходам електронів у йоні  $\text{Eu}^{3+}$ , та широку смугу в області 240 – 280 нм, що говорить про ефективну сенсibilізацію люмінесценції лантаноїдів відповідними лігандами.

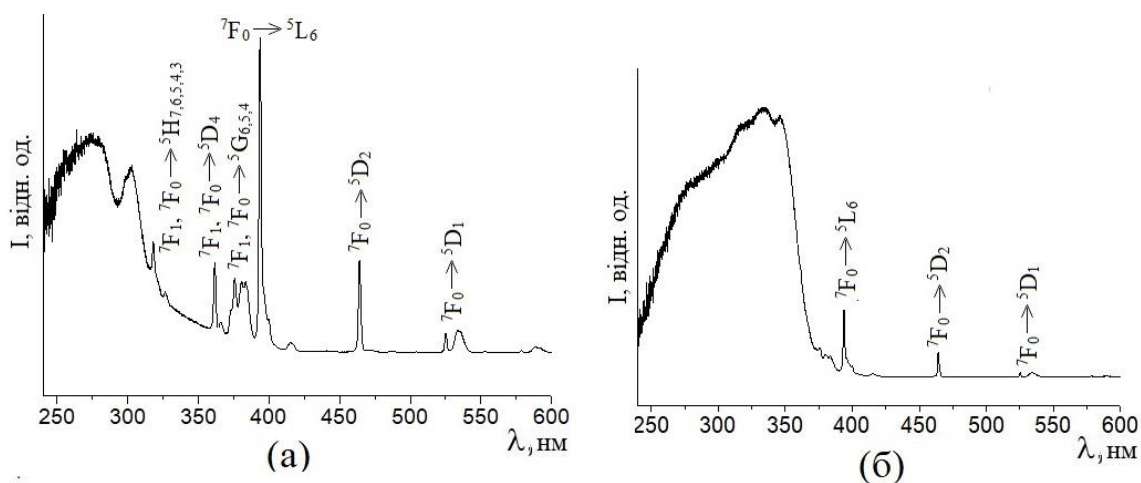


Рис.9 Спектри збудження люмінесценції комплексів  $(\text{NHEt}_3)_2[\text{Eu}_2(\text{L}^1)_4]$  (а) та  $[\text{Eu}_2(\text{L}^2)_3\text{phen}_2]$  (б) у кристалічному стані при 298 К

Спектри люмінесценції досліджуваних координаційних сполук отримували для кристалічних зразків при 298 К і 77 К. При збудженні на довжині хвилі максимуму поглинання синглетного стану сульфоніламідодифосфату ( $\lambda_{36} = 270 - 290$  нм) при 298 К та 77 К спектри комплексів європію складаються з вузьких смуг випромінювання, що відповідають переходам  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J = 0 - 4$ ) в йоні  $\text{Eu}^{3+}$ . Перспектива використання комплексів європію та тербію спричинена великими квантовими виходами емісії у діапазоні довжин хвиль, що відповідають видимому спектру.

### 3.3 Дослідження комплексу неодиму методом електронної спектроскопії

Комплекс неодиму був досліджений методом електронної спектроскопії. Вигляд тонкої структури надчутливих переходів в електронному спектрі координаційної сполуки неодиму є характерним для восьмикоординованого

стану. Одна смуга поглинання в області переходу  $4I_{9/2} \rightarrow 2P_{1/2}$  (425 – 435 нм) є доказом присутності в розчині координаційних сполук одного типу.

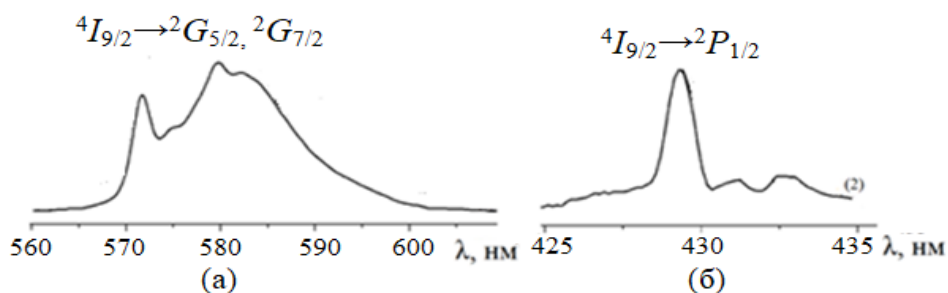


Рис. 10 Електронні спектри поглинання розчину комплексу  $[Nd_2L^2phen_2]$

### 3.4 Значення вибраних довжин зв'язків (Å) та кутів (°) для сполуки $(NH_4)_2[Nd_2(L^1)_4]$

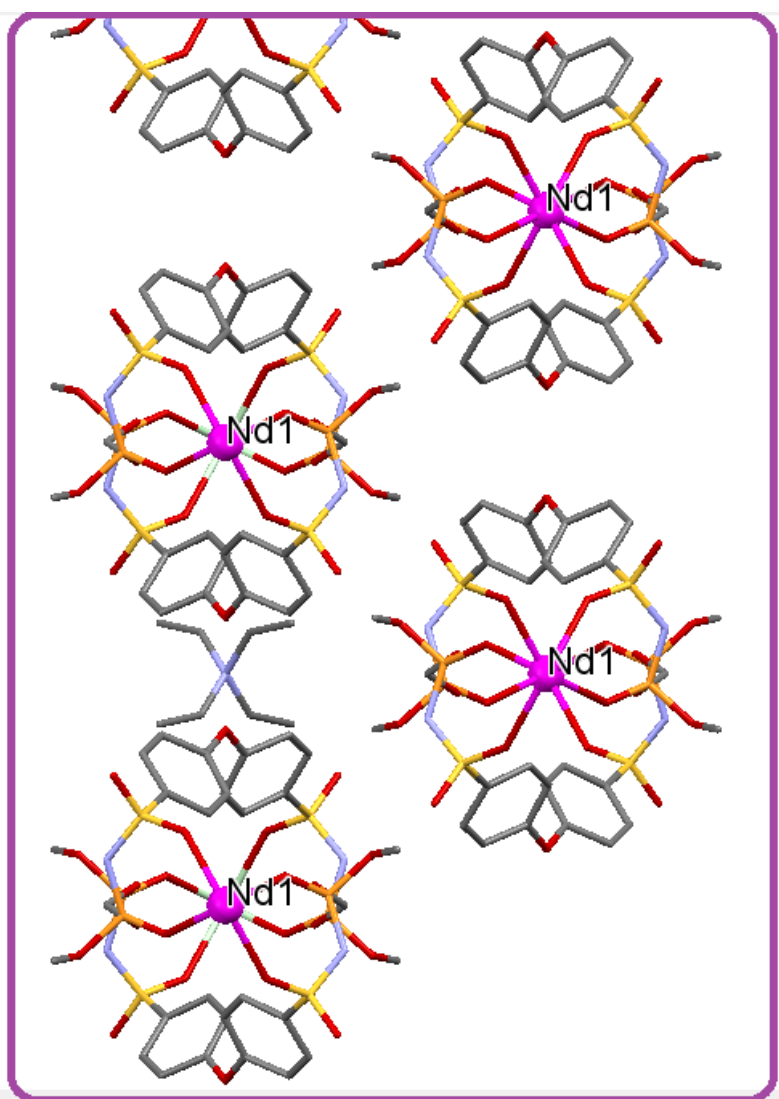
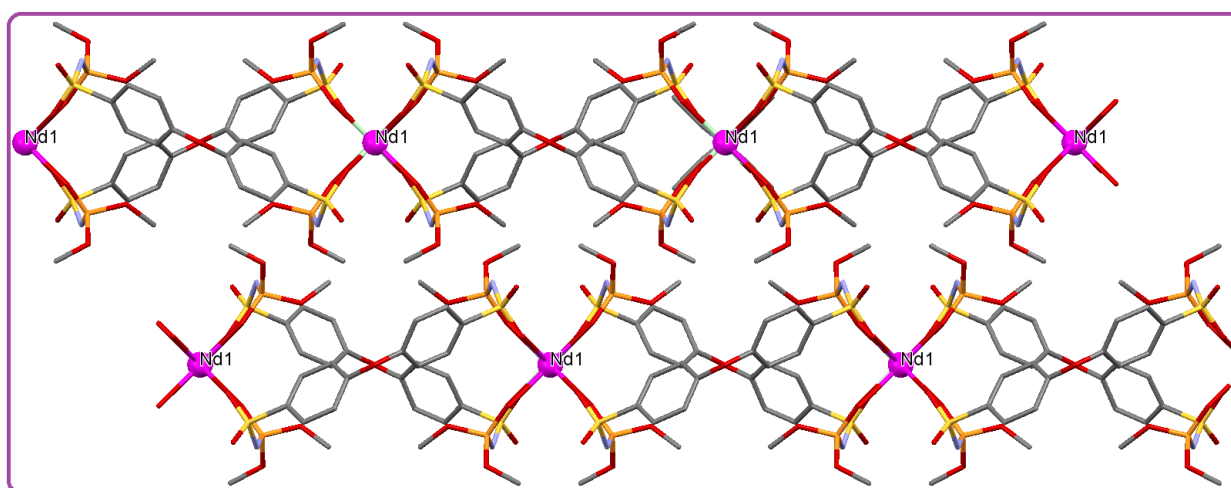
Комплекс неодиму є біядерним, неодим координується бідентантно до атомів сульфуру та фосфору сульфорильної і фосфорильної груп відповідно. Сполука кристалізується в орторомбічній сингонії.

Таблиця 4 Значення довжин зв'язків та кутів для комплексу неодиму

$(NH_4)_2[Nd_2(L^1)_4]$			
Nd1–O1(P)	2.354(4)	O1–Nd1–O2	75.08(13)
Nd1–O1 <sup>i</sup> (P)	2.354(4)	Nd1–O2–S1	142.9(2)
Nd1–O1 <sup>ii</sup> (P)	2.354(4)	O2–S1–N1	113.0(3)
Nd1–O1 <sup>iii</sup> (P)	2.354(4)	S1–N1–P1	124.4(3)
Nd1–O2(S)	2.465(4)	N1–P1–O1	118.4(3)
Nd1–O2 <sup>i</sup> (S)	2.465(4)	P1–O1–Nd1	139.9(2)
Nd1–O2 <sup>ii</sup> (S)	2.465(4)	<i>Nd</i> ··· <i>Nd</i>	13.438
Nd1–O2 <sup>iii</sup> (S)	2.465(4)		
S1–O2	1.453(4)	P1–N1	1.575(6)
S1–N1	1.550(6)	P1–O1	1.475(4)
Операції симетрії для еквівалентних атомів:			
$i = 1.5-x, \frac{1}{2}+y, z;$			
$ii = x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-z;$			
$iii = 1.5-x, y, \frac{1}{2}-z;$			

### 3.5 Будо́ва аніонної частини координаційної сполуки $(\text{NHEt}_3)_2[\text{Nd}_2(\text{L}^1)_4]$

Рис.11 Будо́ва аніонної частини координаційної сполуки  $(\text{NHEt}_3)_2[\text{Nd}_2(\text{L}^1)_4]$



Кристалографічні дані та основні параметри уточнення структур

Сполука	$(\text{NHEt}_3)_2[\text{Nd}_2(\text{L}^1)_4]$
Формула	$\text{C}_{76}\text{H}_{111}\text{Nd}_2\text{N}_{10}\text{O}_{44}\text{P}_8\text{S}_8$
Молекулярна маса	2678.26
Температура (К)	293

Довжина хвилі (Å)	0.71073 (Mo)
Сингонія	орторомбічна
Просторова група	P nnn (#48)
Параметри елементарної комірки	
<i>a</i> (Å)	12.4076(4)
<i>b</i> (Å)	13.5140(4)
<i>c</i> (Å)	17.1850(5)
$\alpha$ (°)	90.00
$\beta$ (°)	90.00
$\gamma$ (°)	90.00
об'єм комірки (Å <sup>3</sup> )	2881.52(15)
<i>Z</i>	2
<i>D</i> <sub>calc</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	1.559
Коеф. абс.. $\mu$ (мм <sup>-1</sup> )	1.435
F(000)	1362
Діапазон $\theta$ (°)	3.63-23.90
Індекси:	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 13
	-17 ≤ <i>k</i> ≤ 17
	-18 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Кількість рефлексів	16663
Незалежні рефлекси	3277
Рефлекси з $I > 2\sigma(I)$	2578
GoF ( $F^2$ )	1.142
Фінальні R індекси [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0598$
	$wR_2 = 0.1519$
R індекси (всі дані)	$R_1 = 0.0764$
	$wR_2 = 0.1641$

### 3.6 Будова комплексу (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Eu<sub>2</sub>(L<sup>1</sup>)<sub>4</sub>]

Монокристали (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Eu<sub>2</sub>(L<sup>1</sup>)<sub>4</sub>] для структурних досліджень отримано шляхом кристалізації сполуки з метанолу при кімнатній температурі.

Комплекс кристалізується в орторомбічній сингонії просторової групи *Pnnn*. Внутрішня координаційна сфера утворює 1D-полімерні ланцюги гелікатного типу. Будову комплексного аніона [Eu<sub>2</sub>(L<sup>1</sup>)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> та частину будови (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Eu<sub>2</sub>(L<sup>1</sup>)<sub>4</sub>] зображено на рис. 12.

Комплекс (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Eu<sub>2</sub>(L<sup>1</sup>)<sub>4</sub>] є двоядерним гомотопним насиченим гелікатом (рис.), що утворюється при бідентатно-хелатній координації чотирьох САФ лігандів до двох йонів Eu<sup>3+</sup>, що є кристалографічно еквівалентними.

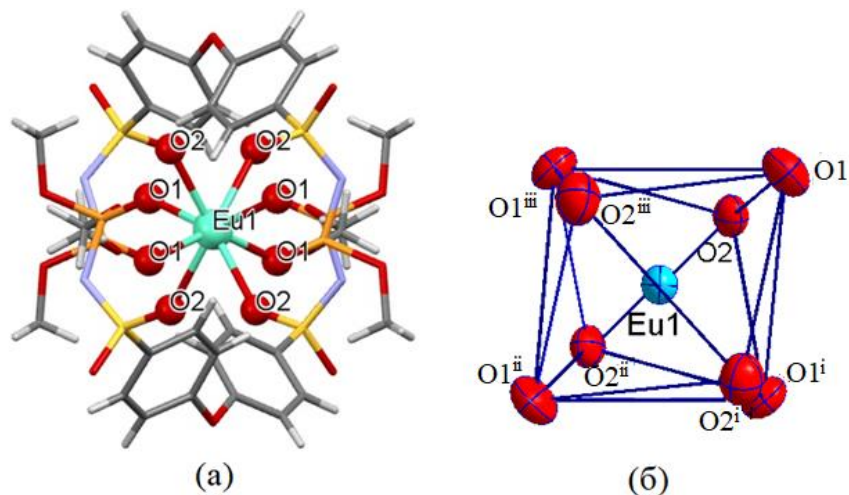


Рис.12 Будова  $(NH_4)_2[Eu_2(L^1)_4]$  (а) та координаційного поліедру йона європію (б). (Операції симетрії для еквівалентних атомів:  $i = 1.5-x, 1/2-y, z$ ;  $ii = x, 1/2-y, 1/2-z$ ;  $iii = 1.5-x, y, 1/2-z$ )

Йон європію в синтезованих координаційних сполуках має координаційне число 8. Координаційний поліедр  $Eu^{3+}$  можна інтерпретувати як додекаедр (рис.). Кожен з сульфоніламідфосфатних лігандів, що координувалися є містковими та знаходяться між йонами  $Eu^{3+}$ , формуючи завдяки цьому біля координаційних центрів подвійну спіраль вздовж гелікатної осі другого порядку. Кожна спіраль містить два нееквівалентні типи ланцюгів: один закручений за годинниковою стрілкою, один - проти годинникової стрілки. Самі гелікати в кристалі зміщені один відносно одного на  $\frac{1}{2} d(Eu \cdots Eu)$  та характеризуються кроком  $L = 26.876 \text{ \AA}$ .

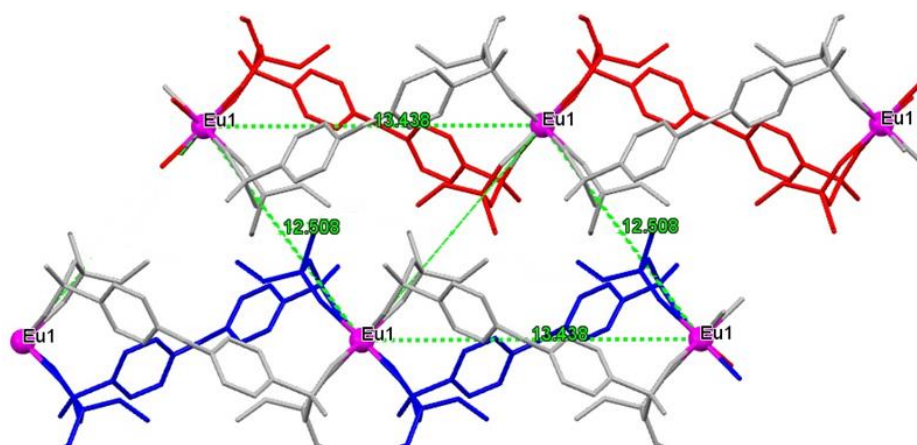
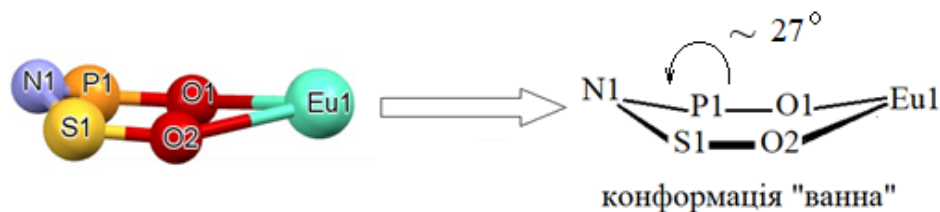


Рис.13 Фрагмент гелікатної будови координаційної сполуки  $(NH_4)_2[Eu_2(L^1)_4]$ . Триетиламоній катіони не показані для зручності

Ліганди зв'язані з йоном лантаноїду бідентатно через атоми оксигену сульфонільної та фосфорильної груп. Довжина зв'язків  $Eu-O$  з оксигеном

фосфорильних груп становить 2.354(4) Å, довжина зв'язків Eu–O з оксигеном сульфонільних груп – 2.465(4) Å. Чотири металоцикли існують у формі конформації «ванна». Відхилення йона Eu<sup>3+</sup> та атома N від площини O1P1S1O2 становлять 0.3539 Å та 0.3363 Å відповідно.



*Рис.14 Конформація металоциклу за участі Європію*

Гелікатні ланцюги зв'язані міжмолекулярними взаємодіями між протонами фенільних груп і атомами нітрогену амідних груп  $d(\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}\cdots\text{N}) = 2.635 \text{ \AA}$ . Окрім електростатичного притягування між катіонами та аніонами триетиламонієвий катіон додатково зв'язує два гелікатні фрагменти через міжмолекулярні взаємодії  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$  між протонами  $\text{CH}_3$ -груп катіона та метокси-оксигенами САФ-ліганду, протонами катіону  $\text{HNEt}_3^+$  та некоординованими атомами оксигену сульфонільних груп  $d(\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}(\text{S})) = 2.673 \text{ \AA}$ .

## **Висновки**

- Синтезовано та виділено в індивідуальному стані 18 координаційних сполук із тетрадентантними бісхелатуючими лігандами - сульфоніламідодосфатами
- Будову та склад координаційних сполук було встановлено за допомогою ІЧ-спектроскопії, ЯМР-спектроскопії, електронної спектроскопії та було знято спектри люмінесценції, дослідження показали, що ліганди координуються бідентантно
- Висновок, що ліганди координувалися саме бідентантно через атоми оксигену сульфонільної та фосфорильної груп отримано на основі даних ІЧ\_спектрів та підтверджено даними ЯМР-спектроскопії
- На основі досліджень методом електронної спектроскопії координаційної сполуки неодиму визначено, що координаційне число комплексоутворювача в досліджуваній координаційній сполуці становить 8.

## Список використаних джерел

1. Kolokolov, V.T. Panyushkin<sup>1</sup>, I.E. Mikhailov, G.A. Dushenko (2016) LUMINESCENT COMPLEXES OF LANTHANIDES WITH CARBOXYL LIGANDS F.A.
2. Wei, C., Ma, L., Wei, H. et al. (2018) Advances in luminescent lanthanide complexes and applications. *Sci. China Technol. Sci.*
3. J. Autschbach, S. Siekierski, M. Seth, P. Schwerdtfeger, and W. H. E. Schwarz (2002) *J. Comput. Chem.*
4. E. J. Baerends, W. H. E. Schwarz, P. Schwerdtfeger, and J. G. Snijders, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 1990
5. E. Diemann, *Prax. Naturwiss. Chem.*, 1994
6. M. R. Norman and D. D. Koelling, in 'Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths', eds. Karl A. Gschneidner Jr., Gregory R. Choppin, and LeRoy Eyring, Elsevier, Amsterdam, 1993
7. K. A. Gschneidner Jr., *J. Less-Common Met.*, 1971
8. R. E. Connick, *J. Chem. Soc.*, 1949, S235. DOI:10.1039/jr949000s235
9. N. B. Mikheev, S. A. Kulyukhin, A. N. Kamenskaya, I. A. Rumer, and N. A. Konovalova, *Radiochemistry*, 2004
10. S. A. Cotton, 'Lanthanide and Actinide Chemistry', John Wiley & Sons, Chichester
11. P. L. Arnold and I. J. Casely, *Chem. Rev.*, 2009
12. D. Avignant, E. Largeau, V. Gaumet, P. Dugat, and M. El-Ghozzi, *J. Alloys Compd.*, 1998
13. S. A. Cotton, 'Lanthanide and Actinide Chemistry', Wiley-VCH: Chichester, 2006
14. Scott R. Daly, Paula M. B. Piccoli, Arthur J. Schultz, Tanya K. Todorova, Laura Gagliardi, and Gregory S. Girolami (2010), Synthesis and Properties of a Fifteen-Coordinate Complex: The Thorium Aminodiboranate [Th(H<sub>3</sub>BNMe<sub>2</sub>BH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]

15. T. J. Boyle, L. A. M. Ottley, S. D. Daniel-Taylor, L. J. Tribby, S. D. Bunge, A. L. Costello, T. M. Alam, J. C. Gordon, and T. M. McCleskey, *Inorg. Chem.*, 2007
16. S. V. Eliseeva and J. C. G. Bünzli, *Chem. Soc. Rev.*, 2010
17. C. J. Kepert, W. M. Lu, B. W. Skelton, and A. H. White, *Aust. J. Chem.*, 1994
18. N. J. Hill, W. Levason, M. C. Popham, G. Reid, and M. Webster, *Polyhedron*, 2002
19. J. Fawcett, A. W. G. Platt, and D. R. Russell, *Polyhedron*, 2002
20. P. Lindqvist-Reis, J. Näslund, I. Persson, and M. Sandström, *Dalton Trans.*, 2000
21. D. Lundberg, I. Persson, L. Eriksson, P. D'Angelo, and S. De Panfilis, *Inorg. Chem.*, 2010
22. M. J. Glazier, W. Levason, M. L. Matthews, P. L. Thornton, and M. Webster, *Inorg. Chim. Acta*, 2004
23. E. Brunet, O. Juanes, R. Sedano, and J.-C. Rodríguez-Ubis, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2002
24. R. Jacobson, *Color. Technol.*, 2003
25. W. Davis and Y. Ohno, *Opt. Eng. (Bellingham, WA)*, 2010
26. F. Auzel, *Chem. Rev. (Washington, DC)*, 2004
27. G. S. He, L. S. Tan, Q. Zheng, and P. N. Prasad, *Chem. Rev. (Washington, DC)*, 2008
28. J. Andres and A.-S. Chauvin, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2010
29. C. Andraud and O. Maury, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2009
30. N. M. Shavaleev, S. V. Eliseeva, R. Scopelliti, and J.-C. G. Bünzli, *Chem.—Eur. J.*, 2009
31. H. Uh and S. Petoud, *C. R. Chim.*, 2010
32. Bernanose, A. & Vouaux, P. (1955). "Relation between organic electroluminescence and concentration of active product"

