

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА



Хімічний факультет
Кафедра неорганічної хімії

Кваліфікаційна робота
Климовича Дениса Миколайовича

**СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ КОМПЛЕКСІВ ЛАНТАНОЇДІВ З
ДИМЕТИЛ(3-НІТРО-4-ХЛОРОБЕНЗОЇЛ)АМІДОФОСФАТОМ СКЛАДУ
(NEt₄)[LnL₄]**

на здобуття освітнього ступеня «бакалавр»

спеціальність 102 «Хімія»

спеціалізація «Неорганічна хімія»

галузь знань 10 «Природничі науки»

Науковий керівник:

д.х.н., проф. Амірханов В.М.

Допустити до захисту:

д.х.н., проф. Слободяник М.С.

Климовича Д.М.

“ ___ ” _____ 2021 р.

Київ – 2021

Зміст

Перелік умовних скорочень.....	3
Вступ.....	4
Розділ 1. Огляд літератури.....	5
1.1 Електронна будова йонів лантаноїдів(III) та її вплив на люмінесцентні властивості.....	5
1.2 Координаційні сполуки лантаноїдів (III) з люмінесцентними властивостями...7	
1.3 Тетракіс комплекси лантаноїдів (III) з лігандами різної природи.....	11
1.4 Висновки	15
Розділ 2. Експериментальна частина.....	16
2.1 Методи дослідження та чистота вихідних речовин.....	16
2.2 Синтез диметил(3-нітро-4-хлоробензоїл)амідофосфату (HL).....	16
2.3 Синтез натрієвої солі диметил(3-нітро-4-хлоробензоїл)амідофосфату(NaL)...17	
2.4 Синтез тетракіс комплексів складу $NEt_4[LnL_4]$	18
Розділ 3. Обговорення експериментальних даних.....	20
3.1 Результати ЯМР спектрів.....	20
3.2 Результати ІЧ спектрів.....	20
3.3 Результати термогравіметричного аналізу.....	22
3.4 Спектри поглинання.....	24
Висновки.....	27
Список літератури.....	28
Додатки.....	30

Перелік умовних скорочень

РЗЕ – Рідкоземельні елементи

OLED - Organic light emitting diodes (органічні світлодіоди)

MOLED – Metalorganic light emitting diodes (металоорганічні світлодіоди)

КАФ – Карбациламідфосфат

САФ – Сульфоніламідфосфат

Віру – Біпіридил

ТГФ – Тетрагідрофуран

ТГА – Термогравіметричний аналіз

ДТА – Диференційний термічний аналіз

ОЕФ – Триетилотроформіат

Вступ

РЗЕ мають доволі широкий спектр використання: магніти, каталізатори, сплави. Станом на 2009 рік, 7% лантаноїдів використовувалися як люмінофори (в основному Ce, Eu, Tb, Nd та Gd) і ця цифра постійно зростає[1]. Використання люмінофорів на основі лантаноїдів має дуже широкі межі – світлодіодні лампи (OLED), люмінесцентні мітки, захист цінних паперів, фотосенсори[2].

Основна проблема використання лантаноїдів – це низька інтенсивність люмінесценції, через що популярним стало використання лігандів, які дають «ефект антени», тобто підсилюють люмінесценцію певних іонів РЗЕ. Добре вивченими є комплекси, де в ролі лігандів виступають β-дикетони. Перспективними як ліганди є також карбациламідифосфати КАФ-типу, оскільки вони мають схожу до β-дикетонів структуру, а наявність в їх хелатуючому вузлі Р=О групи збільшує їх спорідненість до іонів лантаноїдів. Крім того, попередні дослідження показали, що КАФ демонструють дуже хороші показники переносу енергії з ліганду на іон металу. Використання таких лігандів зумовлене не тільки їх гарним ефектом антени, а й наявністю у їх структурі пептидного зв'язку та фосфорильної групи, через що вони можуть проявляти біологічну активність[3]. З урахуванням вищезгаданого, стає зрозумілим, що пошук, синтез нових комплексів та дослідження властивостей, з урахуванням можливості їх застосування, є перспективним напрямом дослідження.

Дана робота присвячена одержанню та дослідженню нового карбациламідифосфату - диметил(3-нітро-4-хлоробензоїл)амідифосфату (НЛ) та комплексів лантаноїдів(III) складу (NEt₄)[LnL₄] на його основі.

Розділ 1. Огляд літератури

1.1 Електронна будова йонів лантаноїдів(III) та її вплив на люмінесцентні властивості

Будова електронних оболонок йонів лантаноїдів(III) може бути описана такою конфігурацією: $[\text{Xe}]4f^n$, де $n = 1 - 14$. Якщо розглядати люмінесцентні властивості трьохвалентних йонів РЗЕ, то вони зумовлені або міжконфігураційні $d \rightarrow f$ переходами (характерні для Ce^{3+}), або внутрішньоконфігураційними $f \rightarrow f$ переходами. Сигнали міжконфігураційних переходів, як правило, характеризуються високим значенням молярного коефіцієнта екстинції, але також мають велику напівширину. Смуги внутрішньоконфігураційних переходів малоінтенсивні (оскільки такі переходи заборонені по Лапорту), проте, за рахунок екранування 4f-електронів 5d-електронами, випромінення при $f \rightarrow f$ переходах відбувається у вузькому діапазоні, що дозволяє ідентифікувати йон лантаноїду (дуже корисно при створенні люмінесцентних міток) та отримувати чисті кольори (корисно при створенні MOLED-пристроїв).

Внутрішньоконфігураційні переходи зумовлені переходами між термами йонів лантаноїдів(III). Початково електрони знаходяться на термі основного стану, значення якого може бути знайдено із електронної конфігурації йонів. Після поглинання кванту світла (у випадку фотолюмінесценції), електрони з терму основного стану переходять на терми збудженого стану, із яких потім релаксують до найнижчого за енергією терму збудженого стану (його називають випромінювальним рівнем), звідки переходять в один із термів, які нижчі за енергією, випромінюючи при цьому електромагнітне випромінення, зазвичай оптичного або ІЧ діапазону.

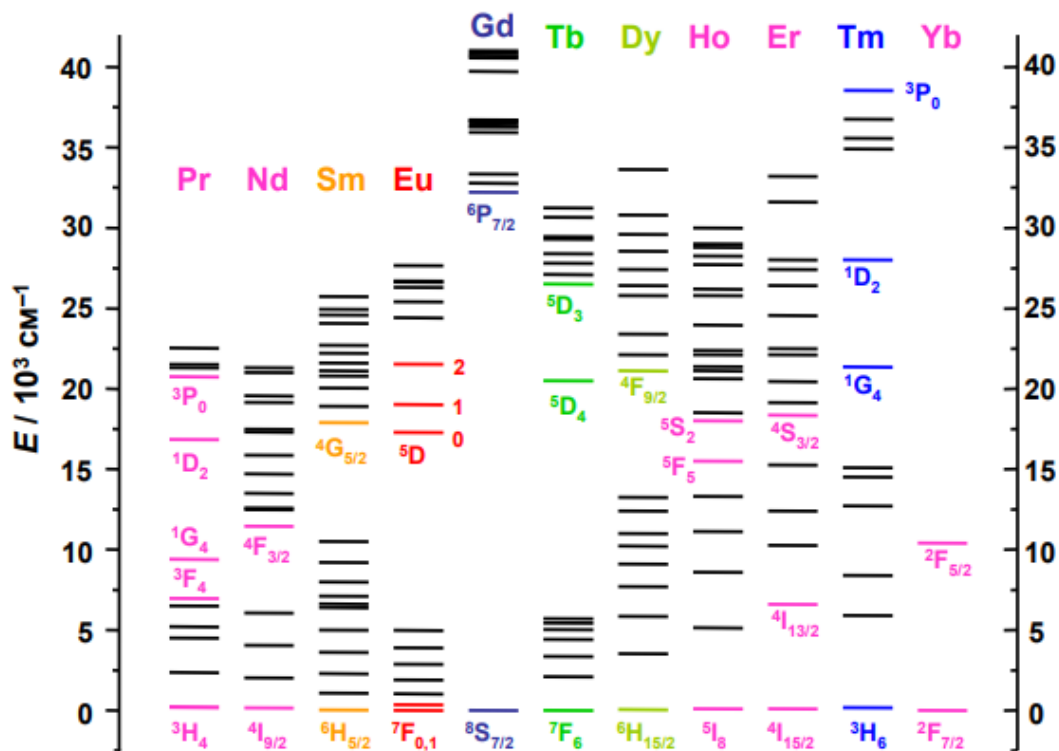
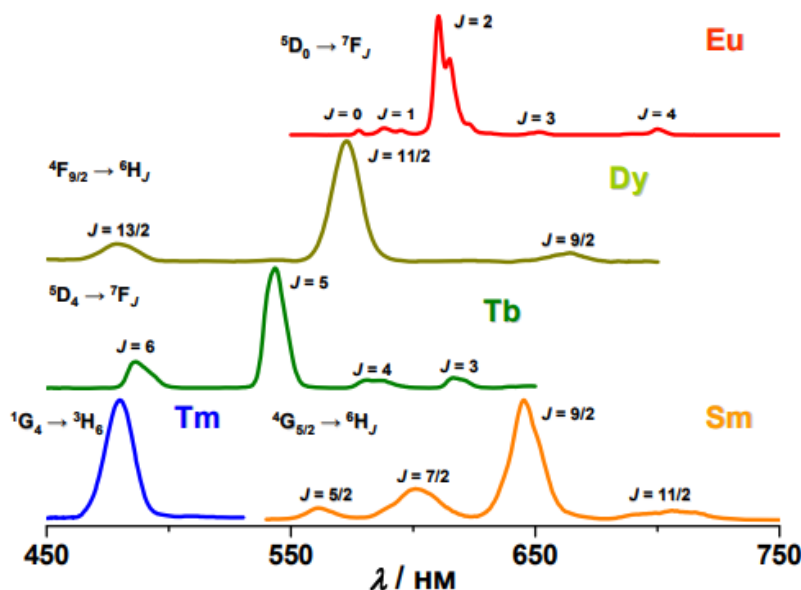


Рис. 1. Діаграми енергетичних станів (термів) акваїонів трьохвалентних лантаноїдів[4].

Приведена на рисунку 1 діаграма показує, що різниця між енергетичними рівнями суттєво змінюється в ряду РЗЕ, що відповідає різним діапазонам довжин хвиль люмінесценції і, як наслідок, різним кольорам люмінесценції певних йонів. На рисунку 2 представлені типові спектри люмінесценції йонів РЗЕ(III) із відповідними кольорами випромінення.



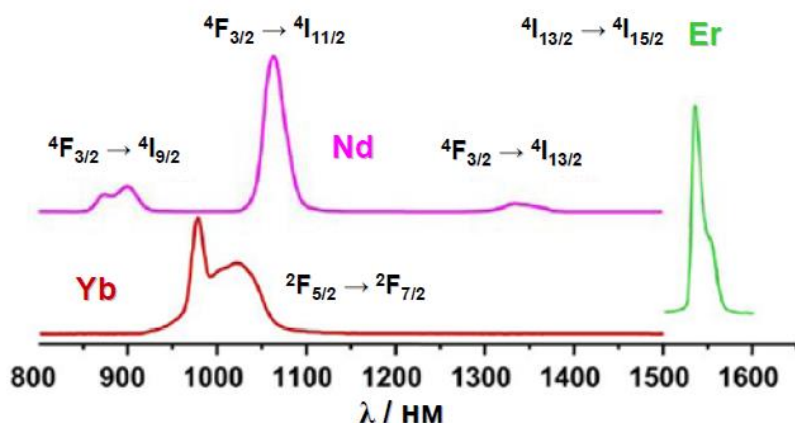


Рис. 2. Типові спектри люмінесценції йонів лантаноїдів(III). Колір спектру відповідає кольору люмінесценції даного йону (крім Nd^{3+} , Yb^{3+} та Er^{3+} - їх випромінювання знаходиться в ІЧ-діапазоні)[5].

1.2 Координаційні сполуки лантаноїдів (III) з люмінесцентними властивостями

Більшість лігандів, які використовують при синтезі координаційних сполук лантаноїдів, мають високі коефіцієнти молярної екстинції та енергія їх триплетних рівнів вища, ніж енергія випромінювального рівня йону лантаноїду. Такі характеристики важливі для створення «ефекту антени», який необхідний для створення матеріалів на основі РЗЕ. Суть ефекту полягає в поглинанні лігандом квантів світла, перехід електрона із синглетного в триплетний стан з подальшою передачею цієї енергії йону лантаноїду (рис. 3). Самі лантаноїди погано поглинають кванти світла через низьку екстинцію внутрішньоконфігураційних переходів.

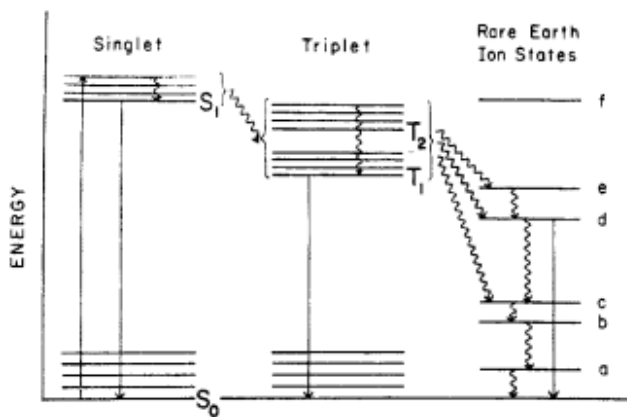
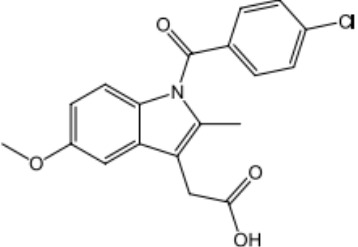
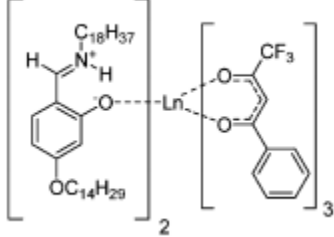
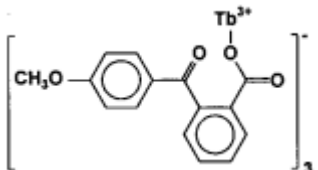
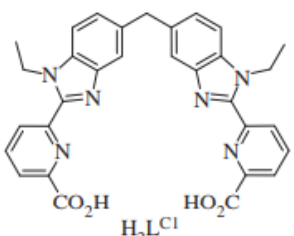
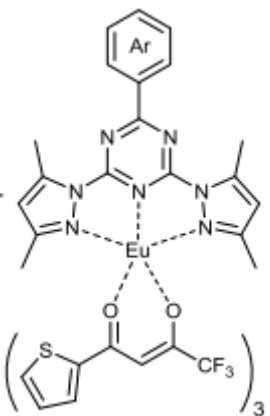


Рис. 3. Діаграма енергетичних рівнів ліганду (синглетний стан – ліворуч, триплетний – по середині) та йону РЗЕ (праворуч)[6].

Фактично, на люмінесцентні властивості координаційної сполуки на основі лантаноїдів впливає саме характеристики ліганду: тип донорних атомів, дентатність, величина π -спряження. Найкращими антенами є ліганди із високою екстинцією, такі ліганди повинні мати, відповідну до випромінювального рівня йону лантаноїду, енергію триплетного рівня та малу кількість груп із високою енергією коливань (O-H, N-H, C-H), щоб мінімізувати безвипромінювальні переходи та втрати енергії. Характеристики люмінесценції (час життя збудженого стану (τ), квантовий вихід (Q) та ефективність сенсibiliзації (η)) наведе в таблиці 1.

Таблиця 1. Характеристика деяких комплексів лантаноїдів(III). Дані отримані для розчинів.

№	Формула комплексу	τ , μs	Q, %	η , %
1a	$\text{Eu}(\text{indo})_3(\text{bipy})$ indo = 	1700 (T = 298 K)	-	62

2a	<p style="text-align: center;">$[\text{Eu}(\text{bta})_3\text{L}_2]$</p> 	495 (T = 283 K)*	29±2*	-
3a	<p style="text-align: center;">$[\text{Tb}(\text{MeOBB})_3]$</p> 	743±10 (T = 297 K)	27±3	-
4a	<p style="text-align: center;">$[\text{Eu}_2(\text{L}^{\text{Cl}})_3]$</p> 	2400±10	24±2	-
5a	<p style="text-align: center;">$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{LPh})]$</p> 	528±10,56 600±12**	30±10 34±10**	-

*дані отримані для рідкокристалічного стану

**дані отримані для твердого тіла

Комплекс **1a** може бути потенційно використаний для аналітичного визначення препаратів, аналізу їх фармакодинаміки, оскільки як ліганд використовують індометацин – нестероїдний протизапальний препарат (теоретично сам комплекс може проявляти протиракову активність, але на даному етапі, серед лантаноїдів таку активність проявляють комплекси із похідними кумарину[7]). Комплекс отримували змішуванням біпіридилу із розчином $\text{Eu}(\text{indo})_3(\text{H}_2\text{O})_x$ в ацетилацетаті (який також отримали змішуванням хлориду європію(III) з індиметацином у водному розчині NaOH , аби депротонувати ліганд) з подальшим осадженням комплексу. Дані з ІЧ показують, що європей координується бідентатно через карбоксильну групу[8].

Комплекс **2a** – рідкокристалічний люмінофор, чия температура переходу в рідкокристалічну фазу знаходиться в межах кімнатної температури, що дозволяє йому бути потенційним матеріалом для створення різноманітних рідкокристалічних дисплеїв та засобів освітлення. Комплекс синтезований із відповідного аквакомплексу ($[\text{Eu}(\text{bta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$) прикапуванням ліганду в сухому толуолі при температурі $50\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 3 годин[9].

Комплекс **3a** може бути потенційним світлодіодним матеріалом, особливо зважаючи на його термічну стійкість (температура розкладу порядку $450\text{ }^\circ\text{C}$). Крім фотолюмінесценції, проявляє гарну електролюмінесценцію. Комплекс отримали змішуванням водного розчину хлориду тербію(III) із сіллю ліганду з подальшим відділенням та промиванням осаду[10].

Комплекс **4a** – дуже перспективний люмінофор, який показав себе як гарна люмінесцентна мітка. Переваги цього комплексу: відсутня цитотоксичність (WST-тестом було перевірено, що в цитотоксичність відсутня до концентрації $125\text{ }\mu\text{M}$, а більше комплекс не може розчинитися у воді, див. рис. 4), водорозчинний та синтезується методом самозбірки: два йони європію(III) містково зв'язані трьома лігандами таким чином, що координаційне число європію досягається 9 – кожен йон європію оточений 6 атомами нітрогена та 3 атомами кисню, таким чином ліганди гексадентатні.

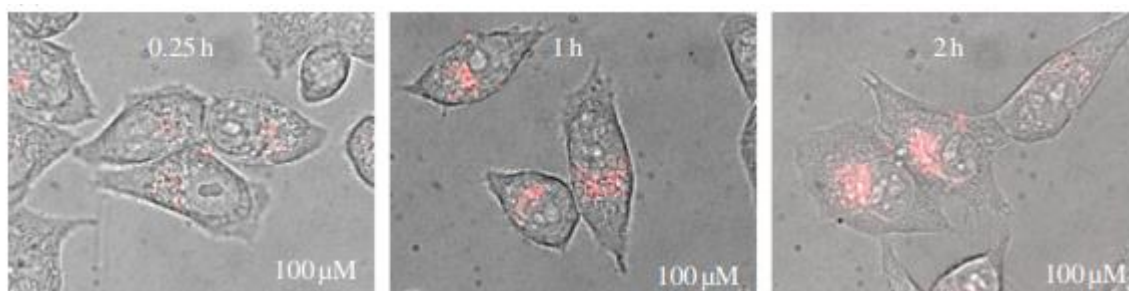
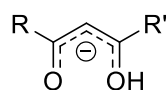


Рис. 4. Мікроскопія з розділенням в часі для вивчення цитотоксичності комплексу на HeLa[11].

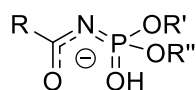
Комплекс **5a** має високі квантові виходи (як в твердому, так і у рідкому стані), через що також може стати перспективним світлодіодним матеріалом. Також для цього типу комплексів був досліджений вплив на квантові виходи типу замісника в пара-положенні фенільної групи: введення в це положення електрон-донорної групи $-OCH_3$ зменшує квантовий вихід до 32% у твердому стані та збільшує квантовий вихід до 35% в розчині толуолу. Комплекс синтезований змішуванням розчину $[Eu(tta)_3 \cdot 3H_2O]$ у ТГФ та розчину ліганду у ТГФ. Реакційну суміш перемішували 15 хвилин при кімнатній температурі, після чого розчинник упарили[12].

Попри різну природу лігандів, різні квантові виходи та різні галузі використання, більшість представлених комплексів мають, як додатковий ліганд, β -дикетони, оскільки вони зарекомендували себе, як ліганди, що ефективно передають енергію на метал і є найбільш дослідженими лігандами, що при використовуються для одержання комплексів із люмінесцентними властивостями. Звідси логічним є синтез та дослідження комплексів із структурними аналогами β -дикетонів – карбациламідифосфатів (КАФ) та сульфоніламідифосфатів (САФ) (Рис. 5).

beta dicetonate



CAPH



SAPH

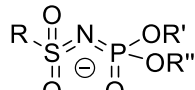
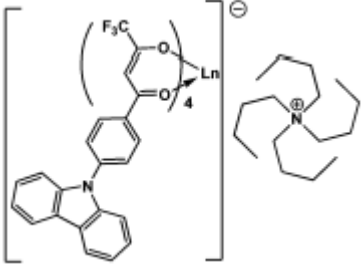


Рис. 5. Загальна формула β -дикетонів, КАФ та САФ.

1.3 Тетракіс комплекси лантанодів (III) з лігандами різної природи

Тетракіс комплекси лантанодів(III), як правило, представлені бідентатними лігандами, оскільки типове координаційне число для йону лантаноду(III) – це 8. Синтезувати сполуки із бідентатними лігандами простіше через хелатний ефект. Найбільш вивченим є комплекси із β-дикетонатами. Серед переваг цих речовин як лігандів можна виділити відносно високі квантові виходи комплексних сполук лантанодів(III) на їх основі, дешевизну та легкість синтезу. Характеристика типових тетракіс комплексів лантанодів(III) з β-дикетонатами наведена в таблиці 2.

Таблиця 2. Характеристика люмінесценції деяких тетракіс комплексів лантанодів(III) із β-дикетонатами (отримані для твердого стану) при кімнатній температурі.

№	Формула комплексу	τ, μс	Q, %
16	$\text{Na}[\text{Eu}(\text{tfac})_4]$ $\text{Htfac} = \text{F}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$	852 449*	24 6*
26	$(\text{NBu}_4)[\text{EuL}^1_4]$ 	780±6 796±6**	80±8 85±9**

*дані отримані для розчину

**дані отримані для ПММА плівки

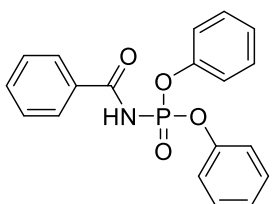
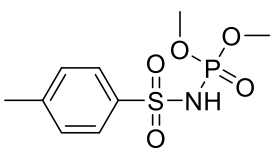
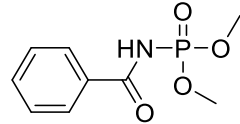
Комплекс **16** синтезували розчиненням хлориду європію в метанолі з додаванням протонowanego ліганду. Після цього в реакційну суміш додавали NaOH, щоб депротонувати ліганд, поки не утворилося нейтральне середовище.

Реакційну суміш залишили перемішуватися на 24 години при кімнатній температурі. Після цього реакційну суміш залишили на 72 години для кристалізації при повільному випаровуванні розчинника. Очищували перекристалізацією з метанолу. Комплекс полімерної будови: йони натрію координують оксигени лігандів різних координаційних поліедрів, тим самим утворюючи одновимірну полімерну структуру. Має перспективи у використанні в якості температурного сенсора, який працює у фізіологічному інтервалі температур (ТГА проводився для діапазону 20 – 1000 °С)[13].

Комплекс **26** було синтезовано по наступній методиці: змішали суспензію HL^1 в етанолі та водний розчин NaOH і перемішували при кімнатній температурі до повного розчинення HL^1 . Після цього повільно додавали нітрат європію(III), після чого реакційну суміш залишили перемішуватися при кімнатній температурі 6 годин. Потім до суміші додали водний розчин NBU_4Br , після чого випав жовтий осад, суміш залишили перемішуватися при кімнатній температурі ще протягом 6 годин. Осад відфільтрували, промили холодним етанолом та висушили. Очистку проводили перекристалізацією із CH_2Cl_2 [14]. ТГА показав, що комплекс розкладається в два етапи: перший настає біля температури 190-200 °С, а другий – біля температури 450-600 °С (втрати маси близько 12-15%), що робить цей комплекс перспективним люмінофором для OLED пристроїв[15].

Високі квантові виходи, відносно висока термічна стабільність тетракіс комплексів лантаноїдів(III) із β -дикетонатами пояснюють інтерес дослідників до цих сполук. Саме структура цих лігандів дає такі результати, тому логічним є інтерес до вивчення властивостей комплексів лантаноїдів(III) із структурними аналогами β -дикетонатів. Перспективними сполуками такої структури є КАФ та САФ ліганди. Як вже зазначалося, ці ліганди також дають високі квантові виходи та утворюють термічно стабільні комплекси РЗЕ(III). Крім цього, наявність фрагменту $\text{P}=\text{O}$ імітує деякі біологічні системи, що дозволяє їм виявляти біологічну активність. В Таблиці 3 наведені характеристики люмінесценції деяких тетракіс комплексів із КАФ або САФ в якості лігандів.

Таблиця 3. Характеристика люмінесценції деяких тетракіс комплексів лантанюїдів(III) із лігандами КАФ та САФ типу. Дані наведені для кристалічних зразків при температурі 298 К

№	Формула комплексу	τ , μs	Q, %
1в	$(\text{PPh}_4)[\text{EuL}^2_4]$ HL= 	1400	56±15
2в	$\text{Na}[\text{TbL}^3_4]$ HL= 	2780	36±10
3в	$\text{Cs}[\text{EuL}^4_4]$ HL = 	3200	37±15

Комплекс **1в** було синтезовано по такій методиці: хлорид европію розчинили в ізопропанолі в присутності ортоетилформіату (ОЕФ) в якості водовідбираючого агента. Цей розчин додали до розчин NaL^2 в ацетоні, після чого цю суміш додали до розчину тетрафенілфосфоній броміду в ацетоні. Кінцеву суміш довели до температури кипіння, залишили охолоджуватися до кімнатної температури, закоркували та залишили на ніч. Чистий розчин декантували та залишили над CaCl_2 для повільного випаровування розчинника. Одержаний кристалічний осад відфільтрували, промили холодним ізопропіловим спиртом та залишили сушитися на повітрі. Комплекс термічно стабільний до температури

240 °С, після чого починає швидко втрачати масу до 600 °С (втрати маси складають 71,1%).[16]

Комплекс **2в** синтезували по методиці: розчин нітрату європію(III) в ацетоні в присутності ОЕФ. Потім додали розчин NaL^3 в ацетоні (співвідношення нітрат європію:сіль ліганду – 1:4). По проходженню 30 хвилин, відфільтрували осад нітрату натрію. До фільтрату додали ізопропанол та залишили на повітрі для повільного випаровування розчинника. Кристали, які утворилися впродовж 2 днів, відфільтрували, промили холодним ізопропанолом та залишили висихати на повітрі.[17] Як і аналогічний тетракіс комплекс β -дикетонатів із натрієм в якості протийону, даний комплекс має полімерну будову у зв'язку із координацією йонами натрію координаційних поліедрів через атоми кисню САФ ліганду.[18]

Комплекс **3в** одержано змішуванням розчину хлориду європію в ацетоні (в присутності ОЕФ) із розчином NaL^4 в ацетоні та розчином CsL^4 в ацетоні (CsL^4 отримували виходячи із HL^4 та цезій карбонату). Кінцева суміш була доведена до кипіння та охолоджена до кімнатної температури. Осад NaCl відфільтрували, а фільтрат залишили в ексікаторі над CaCl_2 . Одержані кристали комплексу відфільтрували, промивали та сушили на повітрі. Термогравіметричні дані показують, що комплекс стабільний до температури 240 °С. Далі комплекс одностадійно розкладається із сумарною втратою маси 53,8%. Координаційні поліедри утворюють полімерний ланцюг, з'єднаний йонами церію.[19]

1.4 Висновки

Люмінесценція лантаноїдів знаходить широке практичне застосування. Одним із найбільш досліджених є комплекси на основі β -дикетонатів в якості лігандів, що пов'язано із «ефектом антени», без якого неможливо отримати сполуки з ефективною люмінесценцією йонів лантаноїдів(III). Гарними кандидатами на роль лігандів-антен є КАФ та САФ сполуки, які є структурними аналогами β -дикетонатів. Здатність даних лігандів бідентратно координуватися обумовлює можливість одержання аніонних комплексів $[\text{LnL}_4]^-$. Велику роль в синтезі тетракіс комплексів грає протийон. Комплекси із лужними металами в

якості протийонів (Na^+ , Cs^+) зазвичай утворюють полімерні ланцюги із координаційних поліедрів, в той час як з катіонами органічних сполук (PPh_4^+ , NEt_4^+) – частіше утворюють ізольовані комплекси. Таким чином, змінюючи природу замісників в молекулах КАФ та САФ, природу протийону, можна корегувати та прогнозувати майбутню екстинцію, квантові виходи та структуру комплексів.

Досліджуючи літературні дані, було вирішено зробити модифікацію ліганду HL^4 за рахунок введення в ароматичне кільце нітрогрупи та хлору. Іон хлору планується ввести, аби в майбутньому спробувати одержати біядерні комплекси, заміщуючи цей хлор на іншу комплексну сполуку та задля збільшення люмінесценції тріс- та тетракіскомплексів (за рахунок метода введення важкого атома). Нітрогрупа необхідна, щоб активувати хлор для полегшення його заміщення; зсунути спектр поглинання ліганду у видиму область; а також, щоб спробувати відновити її до аміногрупи задля полімеризації цих комплексів (полімерні комплекси легше наносити у вигляді тонкої плівки).

Розділ 2. Експериментальна частина

2.1 Методи дослідження та чистота вихідних речовин

Для синтезу комплексних сполук використовували нітрати лантаноїдів(III) кваліфікації ч.д.а та х.ч. Кількість води в нітратах була визначена методом трилонометричного титрування. Для синтезу ліганду та комплексів були використані розчинники: дихлорметан, ТГФ, метанол, ізопропанол, ацетон кваліфікації ч.д.а.

ІЧ спектри синтезованих сполук в області 400-4000 cm^{-1} записували у таблетках в KBr на приладі Perkin Elmer ВХ-II фірми Bruker. Для ліганду, натрієвої солі та всіх комплексів були записані ІЧ спектри.

ЯМР спектри ^1H були записані на імпульсному радіоспектрометрі WR-400 "Bruker". Запис здійснювався при кімнатній температурі. Для запису спектрів комплексних сполук як розчинник використовували DMSO-d6. Для ліганду, натрієвої солі, комплексу лантану та ітрію були записані ЯМР спектри на ядрах ^1H .

Термогравіметричні дані були отримані на приладі Shimadzu DTG-60H. Температурний діапазон – 0 – 600°C. В якості стандарту використовувався кристалічний порошок Al_2O_3 . Для комплексів церію та гадолінію були записані термограми.

Спектри поглинання в УФ та видимій області були записані на спектрофотометрі КСВУ-23 "ЛОМО" та спектрофотометрі Varian Cary 50 в діапазоні довжин хвиль 200-800 нм. Для ліганду та комплексу тулію були записані спектри поглинання в УФ та видимому діапазонах. Для натрієвої солі був записаний спектр поглинання у видимому діапазоні.

2.2 Синтез диметил(3-нітро-4-хлоробензоїл)амідофосфату (НЛ)

Синтез сполуки диметил(3-нітро-4-хлоробензоїл)амідофосфат (далі, НЛ) показаний на даній схемі (Рис. 6).

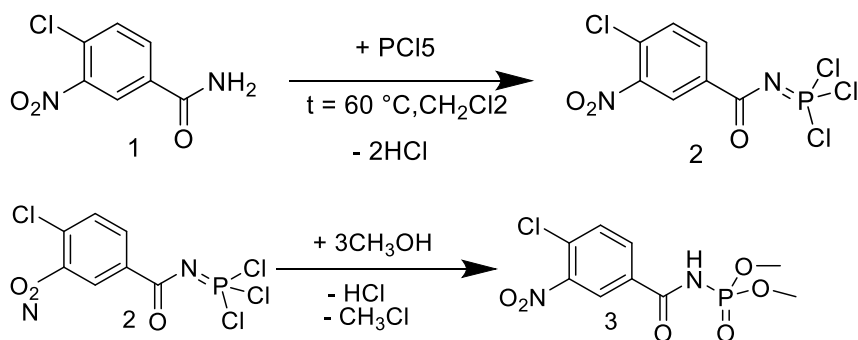


Рис. 6. Схема синтезу сполуки HL(3).

Ароматичний амід **1** масою 24 г (0,12 моль) змішали з розтертим PCl_5 масою 26,5 г (0,13 моль) у CH_2Cl_2 об'ємом 20 мл в круглодонній колбі ємністю 100 мл. Колбу, оснащену зворотнім холодильником та лічильником бульбашок, ставили на магнітну мішалку. Суміш перемішувалася при $t = 60\text{ }^\circ\text{C}$ до повного проходження реакції (до моменту припинення виділення газу, що склало близько 1 години). Після проходження реакції дана суміш піддавалася вакуумній перегонці, задля очищення від летких домішок. Отриману сполуку **2** розчиняли в 150 мл ТГФ, перенесли у крапельну воронку та прикапували до метанолу (300 мл) у круглодонну колбу та охолоджену до близько $0\text{ }^\circ\text{C}$. Швидкість прикапування регулювали так, щоб температура реакційної суміші не піднімалася вище $5\text{ }^\circ\text{C}$ (аби не відбулося нуклеофільне ароматичне заміщення хлору на OMe). Після прикапування всього реагенту, реакційну суміш залишили на 2 години перемішуватися при кімнатній температурі. Кінцеву суміш упарили, а продукт очистили перегонкою. Кінцевий продукт **3** – аморфний, жовтувато-білий порошок. Його вихід становив 59% (21,64 г).

2.3 Синтез натрієвої солі диметил(3-нітро-4-хлоробензоїл)амідофосфату(NaL)

Оскільки ліганд – слабка кислота, його попередньо депротонували за схемою, показаною на Рис. 7.

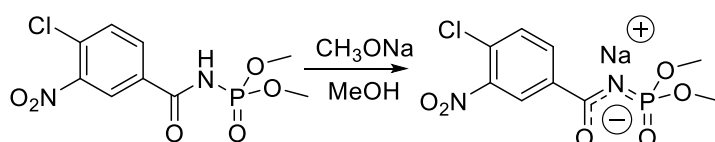


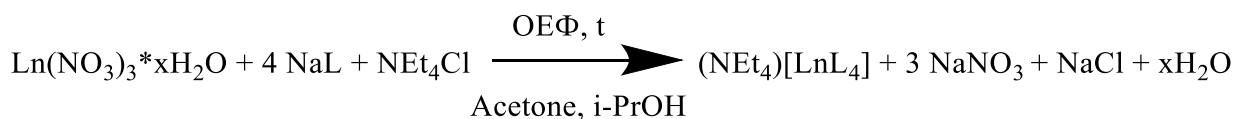
Рис. 7. Схема синтезу натрієвої солі ліганду (NaL)

В круглодонну колбу об'ємом 100 мл додали метанол об'ємом 25 мл. До метанолу додали натрій масою 0,19 г (0,008 моль) і помішували до його повного розчинення. Суміші дали охолонути до кімнатної температури, після чого додавали наважку HL 2,5 г (0,008 моль) і помішували до повного розчинення ліганду. Кінцеву суміш упарили у вакуумі досуха, а продукт очистили вакуумною перегонкою.

Натрієва сіль – аморфний порошок жовтого кольору (забарвлення більш інтенсивне, ніж в ліганду HL). Вихід NaL склав 88% (2,36 г).

2.4 Синтез тетракіс комплексів складу $\text{NEt}_4[\text{LnL}_4]$

Синтез комплексних сполук лантаноїдів(III) проводили за наведеною схемою (Рис. 8).



$\text{Ln} = \text{La}-\text{Yb}$ (крім Pm), Y.

Рис. 8. Схема синтезу тетракіс комплексів лантаноїдів(III).

До гідрату нітрату лантаноїду кількістю 0,00014 моль (наважка близько 0,06-0,08 г) додали, в мінімальній кількості, ацетон (об'ємом 10 мл) в присутності триетилортоформіату (ОЕФ), якого було взято у еквівалентній, по відношенню до води, кількості (ОЕФ додається задля видалення хімічно зв'язаної із нітратом лантаноїду(III) води; процес наведений на Рис. 9). Суміш помішували при кип'ятінні до повного розчинення нітрату.

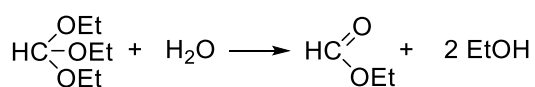


Рис. 9. Дія ОЕФ на хімічно зв'язану воду.

До натрієвої солі кількістю 0,00056 моль (близько 0,185 г) додали, в мінімальній кількості, ізопропіловий спирт (об'ємом 10 мл). Розчин довели до кипіння і помішували до розчинення солі. До тетраетиламоній хлориду кількістю 0,00014 моль (близько 0,023 г) додавали, в мінімальній кількості, ацетон (об'ємом 5 мл) та розчиняли при помішуванні. Розчин натрієвої солі змішали із розчином тетраетиламоній хлориду, після чого цю суміш додали до розчину нітрату лантаноїду(III). Кінцеву суміш залишили на 15 хвилин, до максимального випадіння осаду хлориду та нітрату натрію. Осад відфільтрували, а фільтрат залишили на ніч для кристалізації. На наступний день випадали кристали комплексу. Розчин декантували, кристали промивали холодним ізопропанолом та залишали сушитися на повітрі.

За даною методикою була отриманий ряд комплексів складу $(NEt_4)[LnL_4]$, де $Ln = La - Yb$ (крім Pm), Y.

Розділ 3. Обговорення експериментальних даних

3.1 Результати ЯМР спектрів

За даними ЯМР спектрів ми намагалися визначити склад та чистоту сполук та закономірність зсуву сигналів в залежності від введених замісників.

Дані ^1H -ЯМР спектру ліганду (HL):

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 10.37 (s, 1H), 8.62 (s, 1H), 8.20 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 7.92 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 3.74 (d, $J = 11.7$ Hz, 6H).

Дані ^1H -ЯМР спектру натрієвої солі ліганду (NaL):

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 8.49 (s, 1H), 8.21 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 7.70 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 3.51 (d, $J = 10.8$ Hz, 6H).

Дані ^1H -ЯМР спектру комплексу лантану ($\text{NEt}_4[\text{LaL}_4]$):

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 8.39 (s, 4H), 8.15 (d, $J = 8.6$ Hz, 4H), 7.66 (d, $J = 8.2$ Hz, 4H), 3.54 (d, $J = 11.0$ Hz, 24H), 3.17 (q, $J = 7.0$ Hz, 8H), 1.13 (t, $J = 6.9$ Hz, 12H).

ЯМР спектр комплексу ітрію складу $\text{NEt}_4[\text{YL}_4]$ аналогічний відповідному спектру комплексу лантану.

В спектрі ліганду наявні всі необхідні сигнали: сигнал одного амідного протона (δ 10,37), трьох ароматичних протонів (δ 8,62, 8,20, 7,92) та шести протонів двох еквівалентних метильних груп (δ 3,74).

В спектрі натрієвої солі ліганду відсутній сигнал амідного протону та спостерігається невеликий зсув в сильне поле всіх інших сигналів, порівняно зі спектром HL (близько на 0,1-0,2 м.д).

В спектрі комплексу лантану співвідношення інтегральних інтенсивностей сигналів протонів тетраетиламонію та аніонів ліганду відповідає співвідношенню $\text{NEt}_4^+:\text{L}^- = 1:4$.

3.2 Результати ІЧ спектрів

Характеристичними смугами в спектрах КАФ є сигнали N-H зв'язку, карбонільної та фосфорильної груп. По їх наявності та зсувам можна ідентифікувати спосіб координації ліганду до йону металу. Для сполуки HL

характеристичними також є смуги нітрогрупи та зв'язку C-Cl. Відповідні положення смуг в ІЧ спектрі ліганду:

$\nu(\text{N-H}) = 3140 \text{ см}^{-1}$, $\nu(\text{C=O}) = 1690 \text{ см}^{-1}$, $\nu(\text{P=O}) = 1240 \text{ см}^{-1}$, $\nu(\text{NO}_2)_{\text{as}} = 1535 \text{ см}^{-1}$, $\nu(\text{NO}_2)_{\text{s}} = 1345 \text{ см}^{-1}$, $\delta(\text{POC}) = 1050$, $\nu(\text{P-N}) = 860 \text{ см}^{-1}$. Всі спектри всіх одержаних комплексів лантанної іди схожі між собою, для прикладу на рисунку 8 наведений ІЧ спектр комплексу європію. У спектрах натрієвої солі та комплексів відбувається зсув сигналів карбонільної та фосфорильної груп в сторону нижчих хвильових чисел, а також зникнення смуги валентних коливань NH групи (Рис. 9 та Таблиця 4).

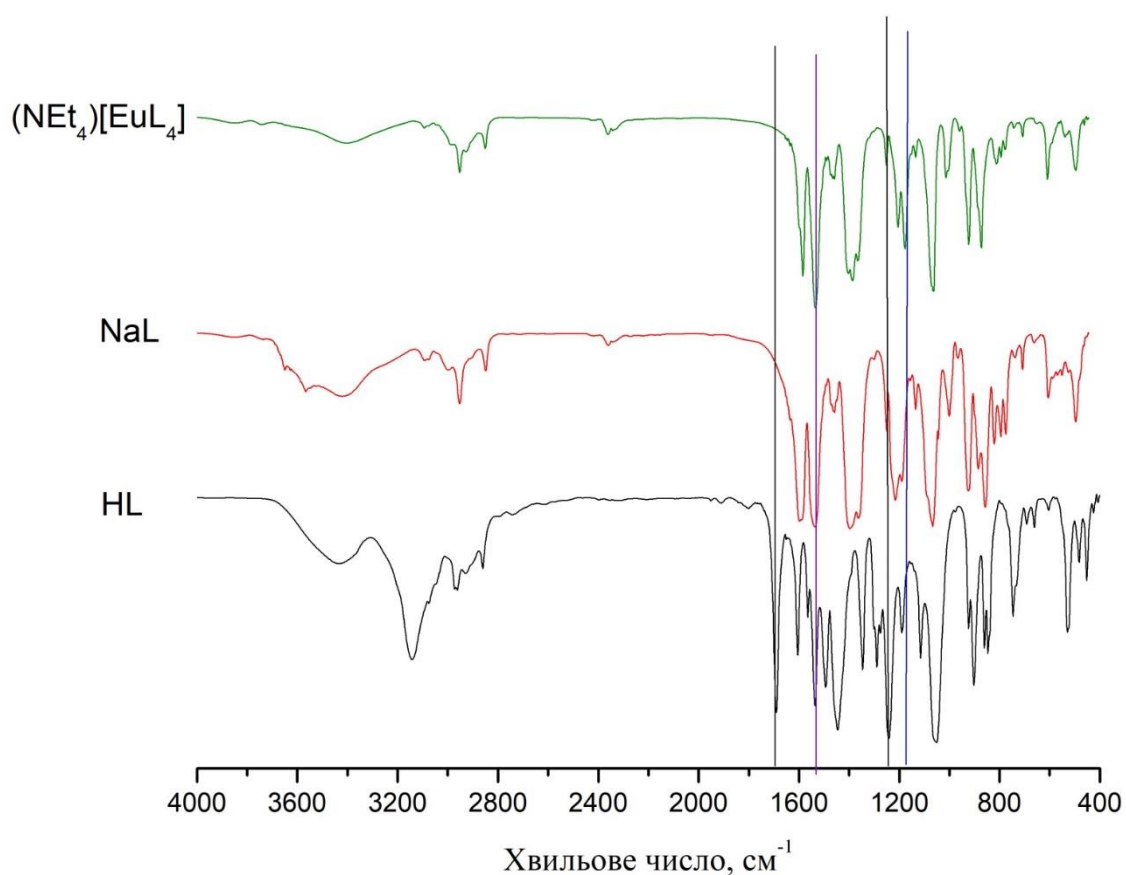


Рис. 9. Порівняння ІЧ спектрів ліганду, натрієвої солі та комплексу європію.

Таблиця 4. Порівняння положення смуг поглинання валентних коливань карбонільної та фосфорильної груп в ІЧ спектрах одержаних сполук.

Сполука	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{P}=\text{O})$
HL	1690	1240
NaL	1538	1170
$\text{NEt}_4[\text{EuL}_4]$	1530-1535	1150-1155

Зсув карбонільної групи склав приблизно 160 cm^{-1} , а фосфорильної – 90 cm^{-1} . Це дозволяє припустити, що ліганд бідентатно координується до йону лантанноїду(III) через атоми оксигену карбонільної та фосфорильної груп (Рис. 10). Оскільки, по даним ЯМР, ми маємо чотири ліганди, можна припустити, що реалізується координаційне число 8 – типове для більшості РЗЕ(III).

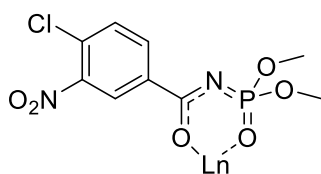


Рис. 10. Спосіб координації ліганду до йону лантанноїду(III).

3.3 Результати термогравіметричного аналізу

Синтезовані комплекси мають бути термічно стабільними до температури $200 \text{ }^\circ\text{C}$ задля їх використання в якості MOLED пристроїв, тому вони були дослідженні за допомогою ТГА.

Термограма комплексу церію (Рис. 11) показує, що комплекс є термічно стабільним до температури $200 \text{ }^\circ\text{C}$, після чого починається різка втрата маси. При $600 \text{ }^\circ\text{C}$ вона склала приблизно 59%. ДТА показує, що комплекс церію плавиться при $181 \text{ }^\circ\text{C}$, а процес розкладу супроводжується трьома екзотермічними процесами при $236, 287$ та $575 \text{ }^\circ\text{C}$.

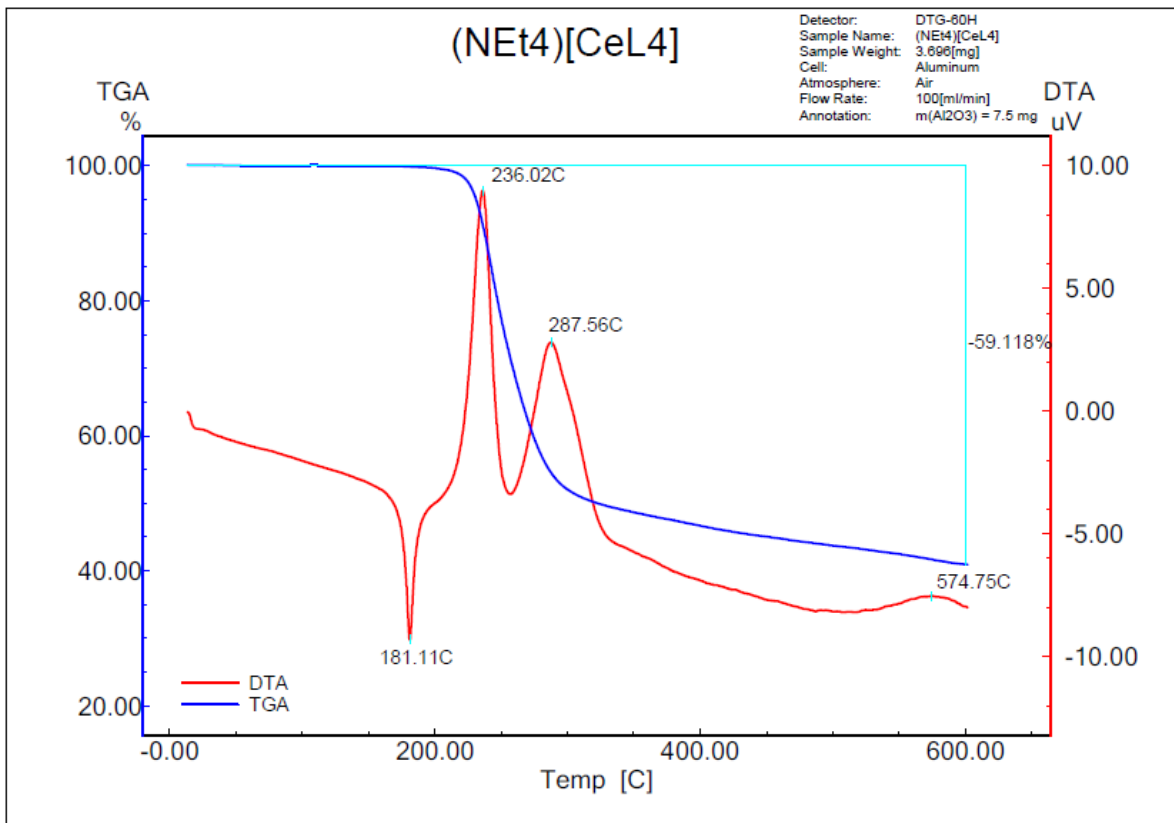


Рис. 11. Термогравіграма комплексу церію(III).

Термограма комплексу гадолінію (Рис. 12) показує, що цей комплекс також стабільний до температури 200 °С. С цього моменту починається втрата маси, яка при 600 °С становить близько 73 %. На ДТА видно, що комплекс плавиться при 155 °С, а процес розкладу супроводжується екзотермічними ефектами при близько 230 та 290 °С.

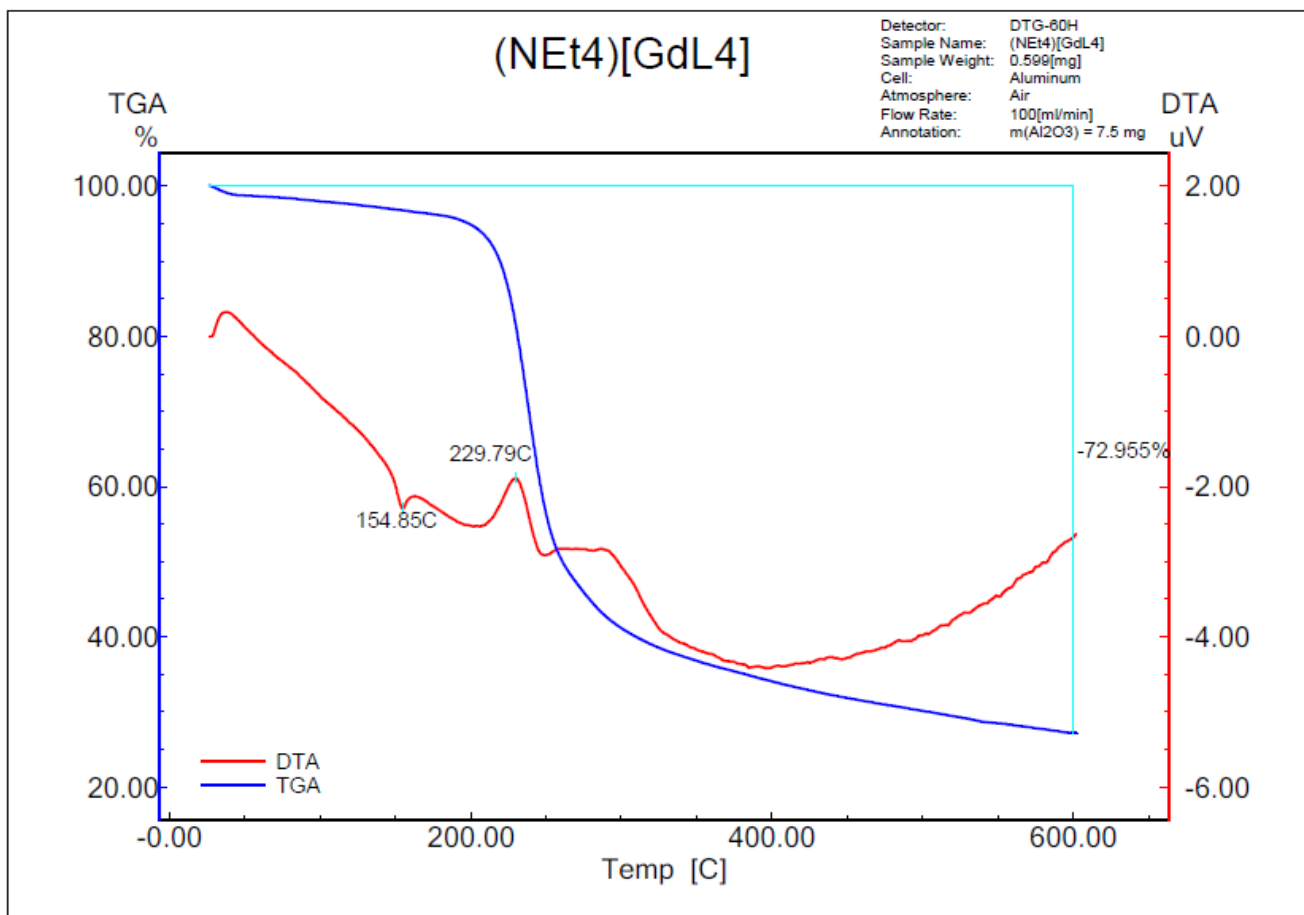


Рис. 12. Термогравіграма комплексу гадолінію(III).

3.4 Спектри поглинання

Як зазначалося, від ліганду антени потребується висока екстинція смуг поглинання, щоб ефективно передавати велику кількість енергії на комплекс, тому були отримані спектри поглинання ліганду, солі та комплексу тулію для дослідження інтенсивності та діапазону поглинання.

У спектрах поглинання ліганду та комплексу тулію (Рис. 13) наявні широкі смуги в діапазоні 215-320, характерні для $\pi \rightarrow \pi^*$ переходів.

У видимій області (350 – 700 нм) спектру ліганду наявний сигнал біля 400 нм, а в спектрі натрієвої солі – біля 410 нм. Поглинання фіолетового світла обумовлює жовте забарвлення одержаних сполук (Рис. 14). Інтенсивність даної смуги набагато менша, ніж інтенсивність відповідної смуги в УФ діапазоні.

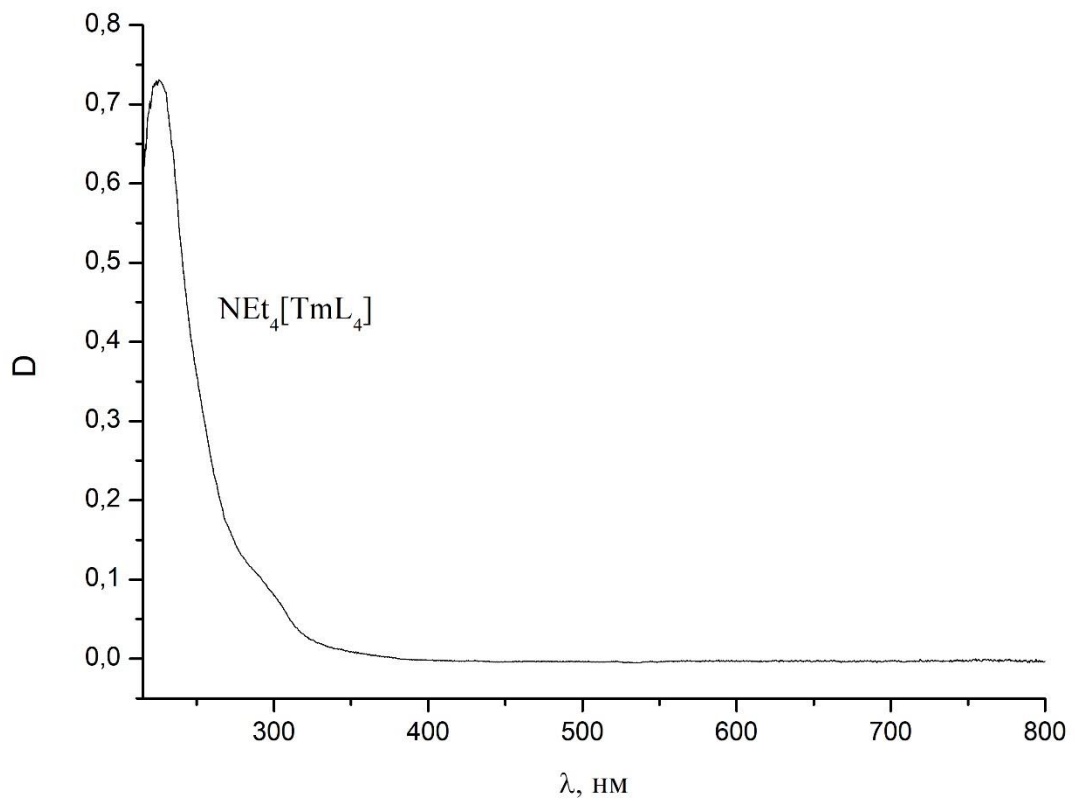
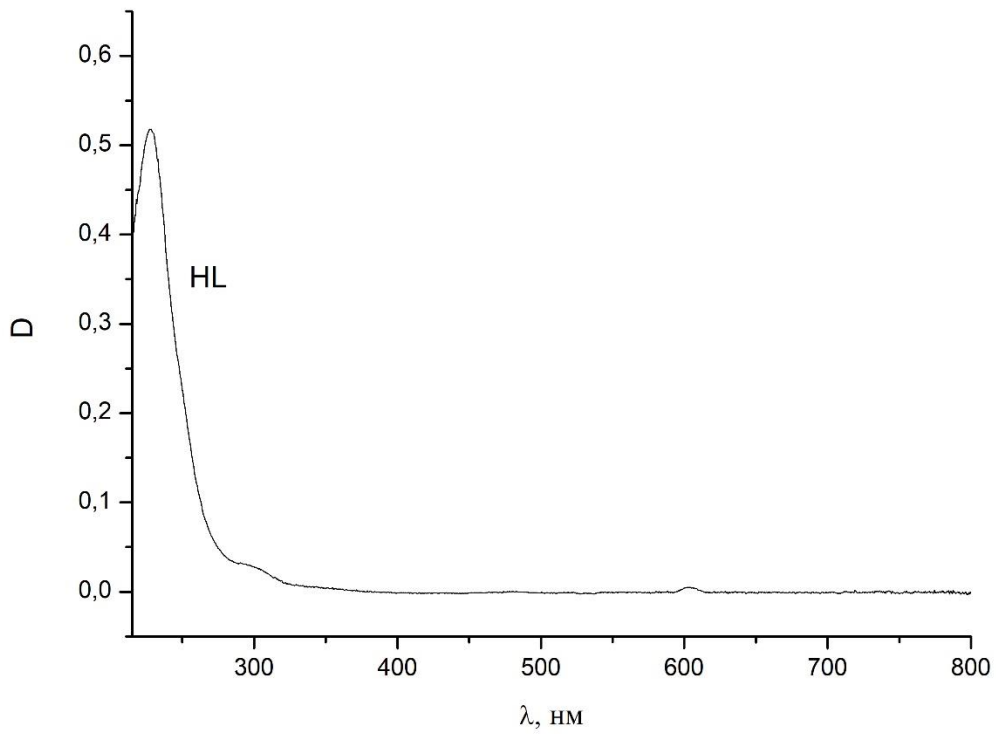


Рис. 13. Спектри поглинання ліганду та комплексу тулію в діапазоні 215-800 нм. Спектри записані в метанолі.

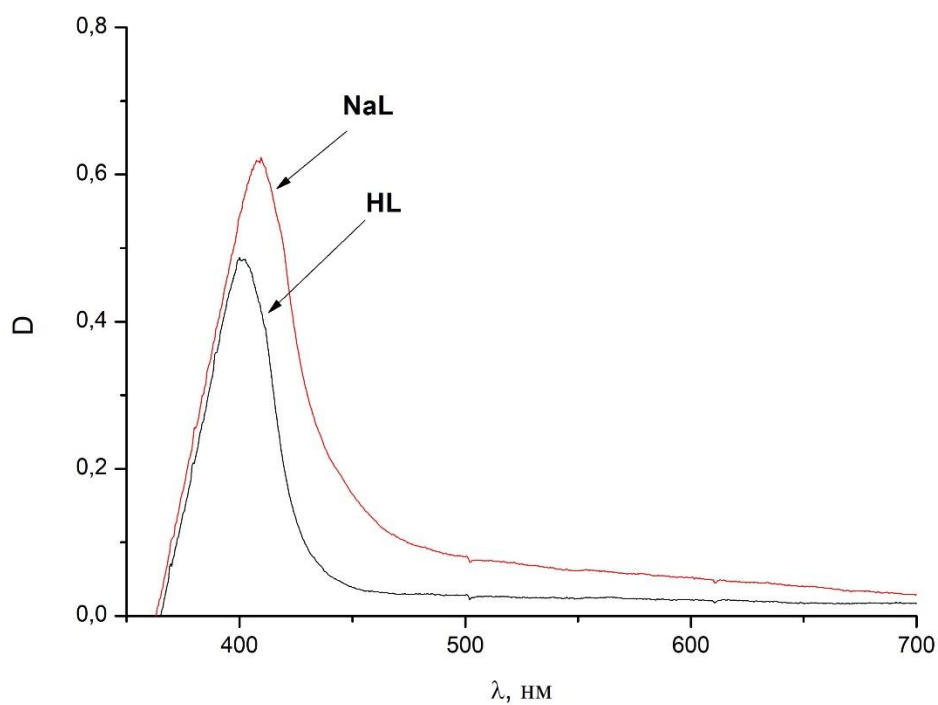


Рис. 14. Спектри поглинання у видимій області (350 – 700 нм) для ліганду та натрієвої солі для концентрований розчинів (записані в ацетоні).

Таким чином, внаслідок проведеної роботи, був синтезований новий ліганд КАФ типу та низка комплексів. Індивідуальність та склад сполук було підтверджено відповідним дослідженнями.

Висновки

Синтезовано новий карбациламідофосфат диметил(3-нітро-4-хлоробензоїл)амідофосфат та одержано його натрієву сіль та ряд аніонних комплексів лантаноїдів на його основі складу $(\text{NEt}_4)[\text{LnL}_4]$, де $\text{Ln} = \text{La} - \text{Yb}$ (крім Pm), Y

- Склад одержаних комплексів підтверджено за допомогою ^1H ЯМР спектроскопії;
- Бідентатна координація лігандів до йону лантаноїду(III) підтверджена за допомогою ІЧ-спектроскопії за рахунок дослідження зсуву карбонільної та фосфорильної груп;
- Термічна стабільність комплексів церію та гадолінію до $200\text{ }^\circ\text{C}$ була підтверджена за допомогою термогравіметричного аналізу, що дозволяє використовувати дані сполуки для створення MOLED пристроїв;
- За допомогою електронної спектроскопії встановлено, що НЛ характеризується інтенсивною смугою поглинання в УФ діапазоні (215-320 нм), а також малоінтенсивною смугою поглинання у видимому діапазоні (близько 400 нм). Тобто шляхом введенням замісників (хлору та нітро-групи) до ароматичного кільця ліганду вдалося змістити спектр його поглинання у видимий діапазон.

Список літератури

1. Eliseeva S.V., Bünzli J.-C.G. Rare earths: jewels for functional materials of the future // *New J. Chem.*– 2011.– Vol. 35, № 6.– P. 1165.
2. Eliseeva S.V., Bünzli J.-C.G. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences // *Chem Soc Rev.*– 2010.– Vol. 39, № 1.– P. 189–227.
3. Amirkhanov V, Ovchynnikov V, Trush V, Gawryszewska P, Jerzykiewicz L, Gawryszewska P (ed). Powerful new ligand systems: carbacylamidophosphates (CAPH) and sulfonylamidophosphates (SAPH). In *Ligands. Synthesis, Characterization and Role in Biotechnology*; P.Gawryszewska, P.Smolenski, Eds.; NOVA Publishers, New York, 2014, Chapter 7, pp.199 – 248.
4. Bünzli J.-C.G., Piguet C. Taking advantage of luminescent lanthanide ions // *Chem. Soc. Rev.*– 2005.– Vol. 34, № 12.– P. 1048.
5. Bünzli J.-C.G. Lanthanide Luminescence for Biomedical Analyses and Imaging // *Chem. Rev.*– 2010.– Vol. 110, № 5.– P. 2729–2755.
6. Crosby R.G.A., Whan E. SPFICTROSCOPIC STUDIES OF RARE EARTH CHELATES.– P. 7.
7. Kostova I. Lanthanides as Anticancer Agents // *Curr. Med. Chem.-Anti-Cancer Agents.*– 2005.– Vol. 5, № 6.– P. 591–602.
8. Resende Filho J., Santos P., Vale J., Faustino W., Farias D., Brito H., Felinto M., Teotonio E. Rare Earth-Indomethacinate Complexes with Heterocyclic Ligands: Synthesis and Photoluminescence Properties // *J. Braz. Chem. Soc.*– 2017.
9. Yang Y., Driesen K., Nockemann P., Van Hecke K., Van Meervelt L., Binnemans K. Lanthanide-Containing Metallomesogens with Low Transition Temperatures // *Chem. Mater.*– 2006.– Vol. 18, № 16.– P. 3698–3704.
10. Edwards A., Claude C., Sokolik I., Chu T.Y., Okamoto Y., Dorsinville R. Photoluminescence and electroluminescence of new lanthanide-(methoxybenzoyl)benzoate complexes // *J. Appl. Phys.*– 1997.– Vol. 82, № 4.– P. 1841–1846.
11. Bünzli J.-C.G. Lighting up cells with lanthanide self-assembled helicates // *Interface Focus.*– 2013.– Vol. 3, № 5.– P. 20130032.
12. Karimi Behzad S., Amini M.M., Ghanbari M., Janghour M., Anzenbacher P., Ng S.W. Synthesis, Structure, Photoluminescence, and Electroluminescence of Four Europium Complexes: Fabrication of Pure Red Organic Light-Emitting Diodes from Europium Complexes: Synthesis, Structure, Photoluminescence, and Electroluminescence of Four Europium Complexes: Fabrication of Pure Red Organic Light-Emitting Diodes fro // *Eur. J. Inorg. Chem.*– 2017.– Vol. 2017, № 30.– P. 3644–3654.
13. Mara D., Artizzu F., Laforce B., Vincze L., Van Hecke K., Van Deun R., Kaczmarek A.M. Novel tetrakis lanthanide β -diketonate complexes: Structural study, luminescence properties and temperature sensing // *J. Lumin.*– 2019.– Vol. 213.– P. 343–355.
14. Biju S., Xu L.-J., Sun C.-Z., Chen Z.-N. White OLEDs based on a novel Eu^{III} - tetrakis- β -diketonate doped into 4,4'-N,N'-dicarbazolebiphenyl as emitting material // *J. Mater. Chem. C.*– 2015.– Vol. 3, № 22.– P. 5775–5782.

15. Biju S., Xu L.-J., Hora Alves M.A., Freire R.O., Chen Z.-N. Bright orange and red light-emitting diodes of new visible light excitable tetrakis-Ln- β -diketonate (Ln = Sm³⁺, Eu³⁺) complexes // *New J. Chem.*– 2017.– Vol. 41, № 4.– P. 1687–1695.
16. Kariaka N.S., Trush V.A., Smola S.S., Fadieiev Ye.M., Dyakonenko V.V., Shishkina S.V., Sliva T.Y., Amirkhanov V.M. Highly luminescent diphenyl-N-benzoylamidophosphate based lanthanide tetrakis-complexes // *J. Lumin.*– 2018.– Vol. 194.– P. 108–115.
17. Kasprzycka E., Trush V.A., Jerzykiewicz L., Amirkhanov V.M., Gawryszewska P. Structural and spectroscopic properties of Nd complexes with sulfonylamidophosphate type ligands // *J. Lumin.*– 2016.– Vol. 170.– P. 348–356.
18. Kasprzycka E., Trush V.A., Amirkhanov V.M., Jerzykiewicz L., Malta O.L., Legendziewicz J., Gawryszewska P. Contribution of Energy Transfer from the Singlet State to the Sensitization of Eu³⁺ and Tb³⁺ Luminescence by Sulfonylamidophosphates // *Chem. - Eur. J.*– 2017.– Vol. 23, № 6.– P. 1318–1330.
19. Kariaka N.S., Trush V.A., Medviediev V.V., Dyakonenko V.V., Shishkin O.V., Smola S.S., Fadeyev E.M., Rusakova N.V., Amirkhanov V.M. Coordination compounds based on CAPH type ligand: synthesis, structural characteristics and luminescence properties of tetrakis-complexes CsLnL₄ with dimethylbenzoylamidophosphate // *J. Coord. Chem.*– 2016.– Vol. 69, № 1.– P. 123–134.

Додатки

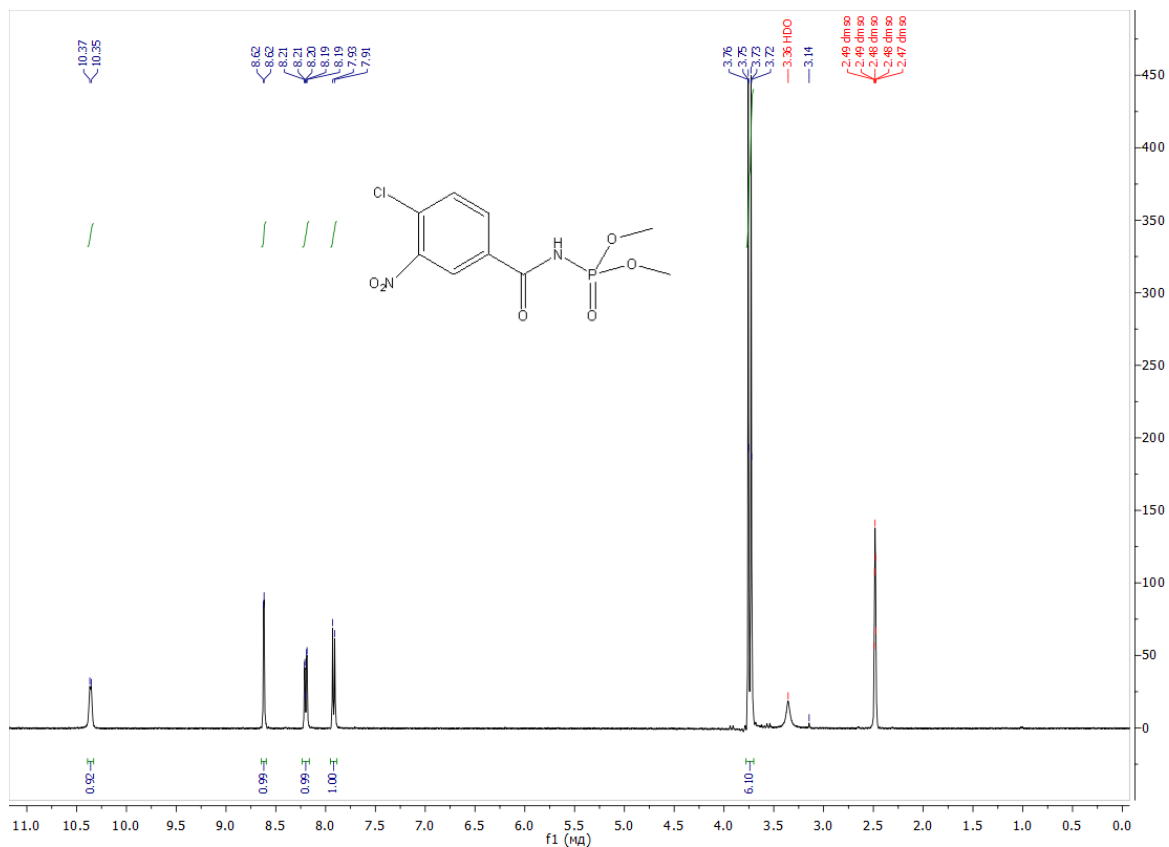


Рис. 15. ^1H -ЯМР спектр ліганду.

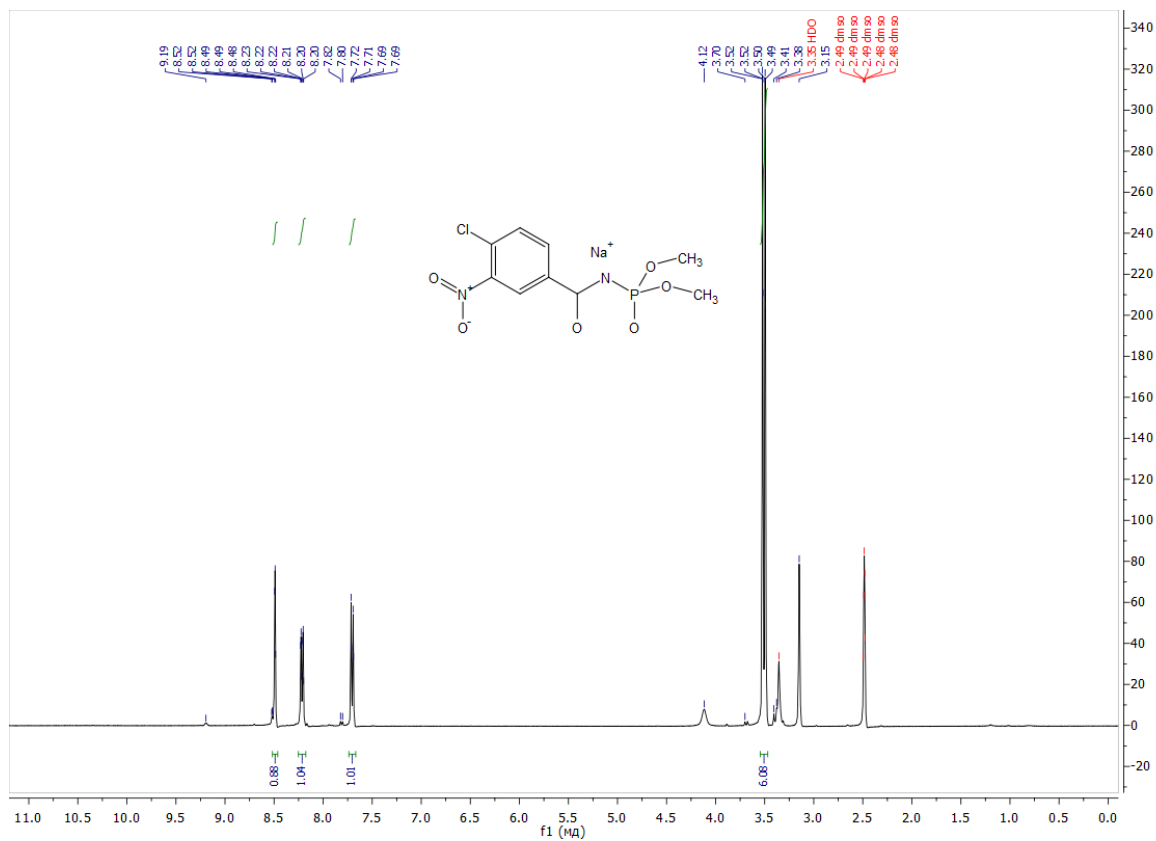


Рис. 16. ^1H -ЯМР спектр натрієвої солі ліганду

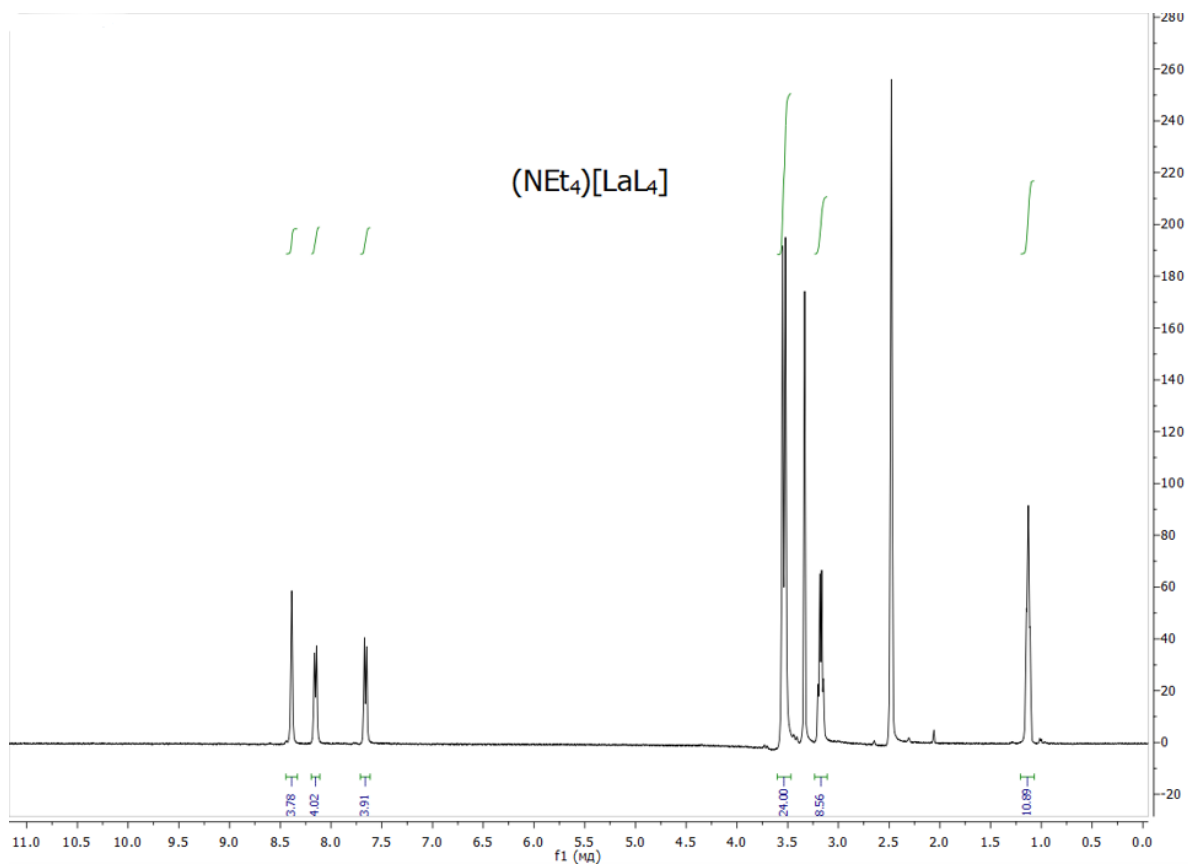


Рис. 17. ¹H-ЯМР спектр комплексу лантану(III).