

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.49:541.6:543.422.25

МОЛЕКУЛЯРНОЕ СТРОЕНИЕ ПАРАМАГНИТНЫХ БИС-ИЗОДИБУТИЛДИТИОФОСФИНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНИДОВ(III) С 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОМ В РАСТВОРЕ ПО ДАННЫМ РЕЛАКСАЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР

© 2009 С.П. Бабайлов^{1*}, В.Л. Варанд²¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск²Новосибирский государственный университет

Статья поступила 16 апреля 2008 г.

Методика релаксационной спектроскопии (РС) ЯМР использована для исследования молекулярного строения парамагнитных бис-изо-дибутилдитиофосфинатных комплексов лантанидов (на примере европия и лютеция) с 1,10-фенантролином в растворе CDCl₃. Полученные результаты согласуются с результатами исследования молекулярной структуры бис-изо-дибутилдитиофосфинатных комплексов иттрия с 1,10-фенантролином в кристаллической фазе методом РСА.

Ключевые слова: лантаниды, парамагнитные комплексы лантанидов, парамагнитные лантанид-индуцированные увеличения скоростей спин-решеточной релаксации, релаксационная спектроскопия ЯМР, молекулярное строение, люминесцентные сенсоры, хелатные лиганды, 1,10-фенантролин, неводные растворы.

В последние несколько лет наблюдается рост количества публикаций, посвященных изучению строения координационных соединений лантанидов (Ln) (см., например, [1] и весь этот номер журнала, целиком посвященный соединениям лантанидов). Информация о молекулярном строении координационных соединений редкоземельных элементов (РЗЭ) в растворах лежит в основе существующих технологий получения фоторезистов в микроэлектронике, препаратов для фотодинамической терапии, контрастных реагентов для магниторезонансной томографии, синтетических моделей для природных ионофоров и сенсоров для биологии и медицины [2, 3]. Исследование лантанид-индуцированных сдвигов в спектрах ЯМР на ядрах лигандов позволяет получать качественную и количественную информацию о молекулярном строении парамагнитных комплексов лантанидов в растворе. Другой, полностью независимый подход к определению строения парамагнитных координационных соединений основан на использовании методов релаксационной спектроскопии ЯМР (РС ЯМР), впервые разработанных для изучения структуры парамагнитных комплексов 3*d*-элементов [4—6]. Ранее этот подход был апробирован для изучения строения координационных соединений 4*f*-элементов на примере комплексов с краун-эфирами и порфиринами [2, 7, 8], однако он не использовался для изучения фосфор- и серосодержащих соединений Ln.

В настоящей работе методика РС ЯМР впервые использована для исследования молекулярного строения нового класса парамагнитных бис-изо-дибутилдитиофосфинатных комплексов лантанидов (на примере европия и лютеция) с фенантролином ([Ln(1,10-Phen)(*i*-ДБДФ)₂ × (NO₃)₃]) в растворе CDCl₃. Необходимо отметить, что ранее методом РСА было исследовано строение бис-изо-дибутилдитиофосфинатных комплексов иттрия с 1,10-фенантролином ([Y(1,10-Phen)(*i*-ДБДФ)₂(NO₃)₃]) в кристаллической фазе (см. в Кембриджском банке струк-

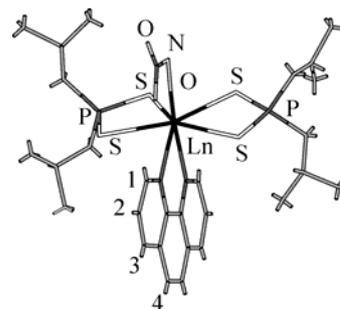
* E-mail: babailov@che.nsk.su

Молекулярное строение комплексов $[\text{Ln}(1,10\text{-Phen})(i\text{-ДБДТФ})_2(\text{NO}_3)]$

турной информации, номер проекта k82(*Pbca*)). В связи с этим представляет интерес сопоставление молекулярного строения итриевых и европиевых комплексов этого типа соответственно в кристаллической фазе и в растворе. С практической точки зрения детальное исследование комплексов $[\text{Ln}(1,10\text{-Phen})(i\text{-ДБДТФ})_2(\text{NO}_3)]$ может представлять интерес в связи с перспективой их использования в качестве люминесцентных сенсоров для биологии и медицины [1, 2, 9, 10]. Дело в том, что исследование люминесцентных свойств комплексов $\text{Eu}(\text{III})$ в кристаллической фазе показало, что в них имеется интенсивная люминесценция с максимумами излучения на длинах волн 593 нм (${}^5D_0\text{—}{}^7F_1$), 615 нм (${}^5D_0\text{—}{}^7F_2$) и 686 нм (${}^5D_0\text{—}{}^7F_4$) при световом воздействии с длиной волны 266 нм [9].

На рисунке представлена предполагаемая молекулярная структура комплексов $[\text{Ln}(1,10\text{-Phen})(i\text{-ДБДТФ})_2(\text{NO}_3)]$ в растворе. В спектре ${}^1\text{H}$ ЯМР комплексов $[\text{Eu}(1,10\text{-Phen})(i\text{-ДБДТФ})_2 \times (\text{NO}_3)]$ в растворе CDCl_3 наблюдается четыре сигнала с равной интегральной интенсивностью (с химическими сдвигами (ХС, в шкале δ), равными 5,7, 4,8, 2,8 и $-0,8$ м.д., см. таблицу), которые можно отнести к различным атомам водорода молекул 1,10-фенантролина. Кроме того, спектр содержит сигналы с ХС 3,7, 1,4 и 0,6 м.д. (соотношение интегральных интенсивностей составляет 2:12:4), которые можно соответственно отнести к атомам водорода групп CH , CH_3 и CH_2 молекул лигандов *i*-ДБДТФ. Все сигналы в спектре имеют нулевой порядок, что, видимо, обусловлено лантанид-индуцированным увеличением скоростей спин-решеточной релаксации [2]. Найденные значения парамагнитных лантанид-индуцированных увеличений скоростей спин-решеточной релаксации в парамагнитных комплексах $[\text{Eu}(1,10\text{-Phen})(i\text{-ДБДТФ})_2(\text{NO}_3)]$ представлены в таблице. Диамагнитные вклады в скорости спин-решеточной релаксации в парамагнитных комплексах европия были учтены благодаря диамагнитным комплексам $[\text{Lu}(1,10\text{-Phen})(i\text{-ДБДТФ})_2(\text{NO}_3)]$ (аналогично работам [2]).

Методика определения эффективных расстояний между катионом Ln и *i*-м ядром лигандов (r_i) методом РС ЯМР основана на анализе парамагнитного дипольного лантанид-индуциро-



Значения химического сдвига (δ , м.д.), парамагнитного лантанид-индуцированного увеличения скорости спин-решеточной релаксации (R , с^{-1}) и структурные параметры (r и r/r_0)*, найденные методом РС ЯМР в комплексах $[\text{Eu}(1,10\text{-Phen})(i\text{-ДБДТФ})_2(\text{NO}_3)]$, и РСА в модельных комплексах $[\text{Y}(1,10\text{-Phen})(i\text{-ДБДТФ})_2(\text{NO}_3)]$

Группа	δ , м.д.	R , с^{-1}	r/r_0 , РС ЯМР	r , Å, РСА*	r/r_0 , РСА	Атомы H, РСА**
Фенантролин, 4	5,70	$0,77 \pm 0,09$	$1,19 \pm 0,05$	6,668	1,19	H11F
Фенантролин, 3	4,80	$1,3 \pm 0,14$	$1,09 \pm 0,05$	6,206	1,11	H3F
CH	3,70	$2,6 \pm 0,3$	$0,97 \pm 0,05$	4,985	0,89	H211
Фенантролин, 1	2,80	$4,7 \pm 0,6$	$0,88 \pm 0,04$	3,405	0,61	H1F
CH ₃	1,40	$2,2 \pm 0,3$	$1,00 \pm 0,05$	5,606	1	H311
CH ₂	0,60	$1,8 \pm 0,2$	$1,03 \pm 0,05$	5,118	0,91	H111
Фенантролин, 2	$-0,80$	$2,5 \pm 0,3$	$0,98 \pm 0,05$	5,465	0,98	H2F

* r — эффективные расстояния от катиона Ln до различных атомов H лигандов; r_0 — эффективное расстояние от катиона Ln до атомов H групп CH_3 .

** Обозначение атомов водорода в модельных комплексах $[\text{Y}(1,10\text{-Phen})(i\text{-ДБДТФ})_2(\text{NO}_3)]$, принятое в рамках оригинального проекта k82(*Pbca*) в Кембриджском банке структурной информации.

ванного увеличения скорости спин-решеточной релаксации (R_i) [2]:

$$r_i / r_j = (R_i / R_j)^{-1/6}.$$

Экспериментальное нахождение скорости спин-решеточной релаксации на различных ядрах молекул проводили с помощью известной инверсионно-восстановительной последовательности "180°—τ—90°" [2]. Спектры ЯМР снимали на спектрометре ЯМР Bruker MSL-300 (рабочая частота на ядрах ^1H 300,038 МГц).

Как можно видеть из таблицы, найденное методом РС ЯМР отношение эффективных расстояний r/r_0 от катиона Ln до различных атомов Н лигандов комплексов $[\text{Eu}(1,10\text{-Phen}) \times (i\text{-ДБДФ})_2(\text{NO}_3)]$ хорошо согласуется для большинства атомов с соответствующими отношениями эффективных расстояний в модельных комплексах $[\text{Y}(1,10\text{-Phen})(i\text{-ДБДФ})_2(\text{NO}_3)]$ (по данным РСА). Наблюдающееся расхождение рассчитанных и экспериментальных значений в случае атомов Н, обозначенных Н1F, может быть обусловлено влиянием двух следующих факторов — тем, что катионный радиус $\text{Eu}(\text{III})$ примерно на 10 % превышает катионный радиус $\text{Y}(\text{III})$, а сольватная оболочка комплексов может исказить пространственное строение комплексов в растворе по сравнению со строением этих же комплексов в кристаллической фазе. Следует обратить внимание на то, что концентрация исследуемых комплексов не влияет на лантанид-индуцированное увеличение скорости спин-решеточной релаксации.

Необходимо отметить, что характерные размеры молекул комплексов $[\text{Eu}(1,10\text{-Phen})(i\text{-ДБДФ})_2(\text{NO}_3)]$ имеют следующие значения: максимальное расстояние между атомами водорода противоположных лигандов $i\text{-ДБДФ}$ равно 1,38 нм, а максимальное расстояние от некоординированного атома кислорода лиганда NO_3 до атомов водорода лиганда 1,10-Phen составляет 1,02 нм.

В заключение можно отметить, что методом ЯМР исследован новый тип парамагнитных комплексов лантанидов. Полученные результаты исследования молекулярного строения комплексов лантанидов методом ЯМР в растворе и аналогичных модельных комплексов иттрия методом РСА в кристаллической фазе свидетельствуют о перспективности использования методики РС ЯМР для изучения парамагнитных комплексов Ln в растворах.

Авторы выражают искреннюю благодарность С.В. Ларионову за привлечение внимания к проблеме синтеза люминесцентных агентов и обсуждение работы.

Работа выполнена при частичном финансировании по гранту № 67(2009) Президиума СО РАН и Российского фонда фундаментальных исследований (04-03-32159).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Parker D., Dickins R.S., Puschmann H. et al. // Chem. Rev. – 2002. – **102**. – P. 1977 – 2010.
2. Babailov S.P. // Progr. Nucl. Magn. Res. Spectroscop. – 2008. – **52**, N 1. – P. 1 – 21. (doi:10.1016/j.pnmrs.2007.04.002), <http://dx.doi.org/10.1016/j.pnmrs.2007.04.002>
3. Piguet C., Gerdal C.F.G.C. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. (Amsterdam: K.A. Gschneidner Jr, J.-C.G. Bünzli, V.K. Pecharsky) – Eds. Elsevier Science, 2003. – **33**. – P. 353 – 463.
4. Stepanov A.G., Nekipelov V.M., Zamaraev K.I. // J. Magn. Res. – 1986. – **68**. – P. 30 – 39.
5. Воронов В.К. Метод парамагнитных добавок в спектроскопии ЯМР. – Новосибирск: Наука, 1989.
6. Zaev E.E., Voronov V.K., Molin Yu.N. // Tetrahedron Lett. – 1968. – **5**. – P. 617 – 621.
7. Babailov S.P., Coutsolelos A.G., Dikiy A., Spyroulias G.A. // Europ. J. Inorg. Chem. – 2001. – **1**. – P. 303 – 306.
8. Бабайлов С.П., Кригер Ю.Г. // Журн. структур. химии. – 2000. – **41**, N 3. – С. 657 – 659.
9. Варанд В.Л., Усков Е.М., Корольков И.В., Ларионов С.В. // Журн. общей химии. – 2009. – (в печати).
10. Borisov S.M., Wolfbais O.S. // Chem. Rev. – 2008. – **108**. – P. 423 – 461.