Каряка Наталія Сергіївна. Назва дисертаційної роботи: "КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ ЛАНТАНОЇДІВ З ЛІГАНДАМИ КАРБАЦИЛАМІДОФОСФАТНОГО ТИПУ – СЕНСИБІЛІЗАТОРАМИ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ"

Міністерство освіти і науки України

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Хімічний факультет

Кафедра неорганічної хімії

На правах рукопису

Каряка Наталія Сергіївна

УДК 546.65+541.49+539.26+535.37

КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ ЛАНТАНОЇДІВ З ЛІГАНДАМИ

КАРБАЦИЛАМІДОФОСФАТНОГО ТИПУ –

СЕНСИБІЛІЗАТОРАМИ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ

02.00.01 – неорганічна хімія

Дисертація

на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Науковий керівник –

доктор хімічних наук,

професор Амірханов В.М.

Київ – 2016

2

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ......................................................................................... 4

ВСТУП .............................................................................................................................. 5

РОЗДІЛ 1. ............................................................................................................................ 10

1.1 Люмінесценція тризарядних іонів лантаноїдів: природа спектрів та практичне

значення. ..................................................................................................................................... 10

1.2 Механізм люмінесценції координаційних сполук лантаноїдів та шляхи

покращення її ефективності...................................................................................................... 16

1.3 Фотолюмінесценція координаційних сполук Eu(ІІІ) та Tb(ІІІ) на основі βдикетонів та їх структурних гетероаналогів. .......................................................................... 21

1.4 Основні типи координаційних сполук лантаноїдів з лігандами

карбациламідофосфатного типу............................................................................................... 30

Короткі висновки. ...................................................................................................................... 38

РОЗДІЛ 2. СИНТЕЗ КАФ ЛІГАНДІВ, СОЛЕЙ ЛУЖНИХ МЕТАЛІВ ТА

КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК ЛАНТАНОЇДІВ НА ЇХ ОСНОВІ..................................... 40

2.1 Вихідні речовини ............................................................................................................ 40

2.2 Методи дослідження синтезованих сполук ................................................................. 40

2.3 Синтез лігандів................................................................................................................ 43

2.4 Синтез солей лужних металів на основі карбациламідофосфатів ............................. 46

2.5 Синтез координаційних сполук лантаноїдів ................................................................ 47

2.5.1 Синтез координаційних сполук типу LnL3Dipy та LnL3Phen.................................. 48

2.5.2 Синтез координаційних сполук LnL3·nSolv............................................................... 49

2.5.3 Синтез тетракіс-комплексів лантаноїдів ................................................................. 52

2.5.4 Синтез комплексів складу Ln5L

1

10(OH)5 .................................................................... 54

2.5.5 Синтез координаційних сполук складу Ln(HL2

)3(NO3)3 .......................................... 55

Короткі висновки ....................................................................................................................... 56

РОЗДІЛ 3. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ, БІОЛОГІЧНІ ТА СТРУКТУРНІ ДОСЛІДЖЕННЯ

КАРБАЦИЛАМІДОФОСФАТІВ ТА СОЛЕЙ ЛУЖНИХ МЕТАЛІВ НА ЇХ ОСНОВІ...... 57

3.1 ІЧ та ЯМР спектральні дослідження синтезованих КАФ-лігандів та солей

лужних металів на їх основі...................................................................................................... 57

3.2 Рентгеноструктурні дослідження N-(дифенілфосфорил)бензаміду (HL2

).................. 60

3.3 Рентгеноструктурні дослідження NaL1

........................................................................ 62

3

3.4 Рентгеноструктурні дослідження дифеніл-N-бензоїламідофосфату (HL3

) .............. 66

3.5 Вплив ліганду HL1

на показники життєздатності пухлинних клітин (лейкоз

L1210) in vitro ............................................................................................................................. 67

3.6 Порівняльні характеристики лігандів карбациламідофосфатного типу ................... 70

Короткі висновки ....................................................................................................................... 73

РОЗДІЛ 4. КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ ЛАНТАНОЇДІВ З ЛІГАНДАМИ

КАРБАЦИЛАМІДОФОСФАТНОГО ТИПУ .......................................................................... 74

4.1 ІЧ та ЯМР спектральні дослідження синтезованих координаційних сполук........... 74

4.2 Рентгеноструктурні дослідження синтезованих координаційних сполук ................ 79

4.2.1 Молекулярна будова комплексів LnL1

3Dipy (Ln = Pr, Yb) ...................................... 80

4.2.2 Молекулярна будова комплексів LnL1

3Phen (Ln = La, Nd, Eu, Gd, Yb) ................. 81

4.2.3 Будова тетракіс-комплексів Cs[LnL1

4] (Ln = Nd, Yb) ............................................ 83

4.2.4 Будова тетракіс-комплексу NEt4[NdL1

4] ................................................................. 85

4.2.5 Структурні дослідження поліядерних комплексів складу Ln5L

1

10(OH)5 (Ln =

Nd, Eu, Gd, Er, Yb) ..................................................................................................................... 86

4.2.6 Молекулярна будова комплексів EuL3

3Dipy та EuL3

3Phen ...................................... 88

4.2.7 Будова тетракіс-комплексу PPh4[GdL

3

4] ................................................................. 89

4.3 Електронні спектри дифузного відбиття та спектри поглинання синтезованих

комплексів неодиму................................................................................................................... 91

4.4 Термічна стійкість деяких синтезованих комплексів ............................................... 101

4.5 Люмінесцентні властивості координаційних сполук європію, гадолінію та

тербію........................................................................................................................................ 110

4.5.1 Дослідження фосфоресценції комплексів гадолінію. ............................................ 111

4.5.2 Люмінесцентні дослідження комплексів європію.................................................. 113

4.5.3 Люмінесцентні дослідження комплексів тербію. ................................................... 123

Короткі висновки ..................................................................................................................... 127

ВИСНОВКИ .......................................................................................................................... 129

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ................................................................................ 131

ДОДАТКИ 155

4

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

РЗЕ рідкісноземельні елементи

КАФ карбациламідофосфати

САФ сульфоніламідофосфати

КМ кетон Міхлера

LMCT перенос заряду з ліганду на метал

КС координаційні сполуки

КЧ координаційне число

КА квадратна антипризма

КП координаційний поліедр

ДТП двошапкова тригональна призма

ЦА центральний атом

ІЧ інфрачервоний

ЯМР ядерний магнітний резонанс

РСтА рентгеноструктурний аналіз

i-PrOH 2-пропанол

ЕСП електронні спектри поглинання

ТГА термогравіметричний аналіз

ЕЛП електролюмінесцентні пристрої

УФ ультрафіолетовий

СКП середньоквадратична площина

OLED органічні люмінесцентні електродіоди

CCDC Cambridge Crystallographic Data Centre

5

ВСТУП

Актуальність теми. Останні десятиріччя координаційні сполуки

лантаноїдів знаходяться у центрі уваги багатьох дослідницьких груп по всьому

світу, що спричинено перспективністю їх практичного застосування у сучасних

технологіях. Особлива увага приділяється дослідженням, спрямованим на

пошук люмінесцентних матеріалів. З цієї точки зору комплекси

рідкісноземельних елементів (РЗЕ) привертають увагу перш за все специфікою

механізму люмінесценції, обумовленою f-f–переходами, яка дозволяє отримати

монохроматичне випромінювання, що є нехарактерним для люмінофорів чисто

органічної природи. Люмінесценція тризарядних іонів лантаноїдів є предметом

досліджень багатьох наукових галузей від лазерної фізики до молекулярної

біології, що обумовлено інтересом не тільки з фундаментальної точки зору, а і з

точку зору можливості практичного застосування в генераторах світла,

сенсорах, оптичних підсилювачах, лазерах, пласких дисплеях,

флуоресцентному освітленні, медичній діагностиці.

Проблема низької поглинаючої здатності f-f–переходів лантаноїдів в

координаційних сполуках вирішується підбором органічних лігандів, що здатні

сенсибілізувати емісію лантаноїдів шляхом передачі на метал поглинутої ними

енергії, а також частковим зняттям заборони по парності на переходи всередині

f-оболонки. Тому, пошук нових лігандів – сенсибілізаторів емісії лантаноїдів,

синтез та дослідження комплексних сполук РЗЕ на їх основі є актуальним

завданням сучасної координаційної хімії. Зважаючи на значну кількість

успішних досліджень люмінесцентних комплексів лантаноїдів на основі -

дикетонатних лігандів, слід відмітити, що перспективними але недостатньо

вивченими в цьому напрямку, є комплекси РЗЕ із гетерозаміщеними

структурними аналогами β-дикетонів – карбациламідофосфатами (КАФ -

лігандами) – сполуками, що містять хелатуючий фрагмент C(O)N(H)P(O).

Можливість утворення ацидоформ КАФ лігандів за рахунок відщеплення при

комплексоутворенні амідного протону та наявність PO- функціональної групи,

6

що має вищу, ніж карбонільна, спорідненість до іонів лантаноїдів, дозволяють

отримувати міцні внутрішньокомплексні сполуки РЗЕ. Наявність у складі КАФ

лігандів атома фосфору надає додаткові синтетичні можливості (в порівнянні з

β-дикетонами) для введення функціональних груп – «антен», здатних

транспортувати енергію світла у збудження електронів f-підрівня центрального

атома.

Зв’язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконана на кафедрі неорганічної хімії Київського

національного університету імені Тараса Шевченка в рамках науково-дослідної

держбюджетної теми "Синтез неорганічних та координаційних сполук для

створення нових функціоналізованих матеріалів" (номер державної реєстрації

0111U005046).

Мета і задачі дослідження.

Мета: пошук КАФ-лігандів – фотосенсибілізаторів люмінесценції

лантаноїдів (ІІІ); синтез, встановлення будови та вивчення фізико-хімічних

властивостей координаційних сполук лантаноїдів на основі синтезованих КАФ

лігандів; оцінка перспектив практичного використання одержаних сполук.

Для досягнення поставленої мети було необхідно вирішити такі задачі:

синтезувати ліганди КАФ типу, що містять ароматичні замісники; дослідити їх

координаційно-хімічні властивості по відношенню до іонів лантаноїдів (ІІІ);

дослідити протипухлинну дію диметил-N-бензоїламідофосфату на за умов in

vitro; на основі синтезованих лігандів одержати нові координаційні сполуки

лантаноїдів (ІІІ) та оптимізувати методики їх отримання; встановити

кристалічну та молекулярну будову синтезованих сполук; дослідити термічні

властивості одержаних комплексів; вивчити спектральні властивості

синтезованих координаційних сполук та проаналізувати їх взаємозв’язок з

будовою комплексів; визначити положення триплетних рівнів лігандів у складі

одержаних комплексів; дослідити та проаналізувати фотолюмінесцентні

властивості комплексів Eu(ІІІ) та Tb(ІІІ) та оцінити сенсибілізуючу здатність

обраних лігандів щодо їх метал-центрованої емісії.

7

Об’єкт дослідження – координаційні сполуки лантаноїдів на основі

лігандів карбациламідофосфатного типу.

Предмет дослідження: умови утворення, будова та властивості КАФ

лігандів та координаційних сполук лантаноїдів на їх основі.

Методи дослідження. ІЧ-, ЯМР- (

1Н та 31Р), електронна та люмінесцентна

спектроскопія, елементний аналіз, термогравіметрія, рентгеноструктурний

аналіз.

Наукова новизна одержаних результатів. Синтезовано та виділено в

індивідуальному стані 113 нових координаційних сполук.

Вперше отримані та спектрально і структурно охарактеризовані

п’ятиядерні координаційні сполуки лантаноїдів на основі лігандів КАФ типу.

Показано, що N-(дифенілфосфорил)бензамід може бути координованим

до іону лантаноїду як в ацидо- так і в молекулярній формі.

Знайдено, що положення триплетних рівнів фенілвмісних КАФ лігандів у

складі координаційних сполук є достатньо високими для ефективної

сенсибілізації 4f-емісії як Eu(III) так і Tb(III), а остання характеризується

високими значеннями внутрішніх квантових виходів та часу життя збудженого

стану (до 3.2 мс).

Виявлено, що 4-f люмінесценція Eu(ІІІ) у трис-комплексах на основі

КАФ лігандів може бути сенсибілізована кетоном Міхлера (КМ) у розчині та у

плівках, одержаних методом спін-коатингу.

Вперше зафіксована триболюмінесценція координаційних сполук Eu(ІІІ)

та Tb(ІІІ) на основі КАФ лігандів.

Для диметил-N-бензоїламідофосфату продемонстровано часо- та

дозозалежний цитотоксичний ефект щодо клітин лейкозу L1210.

Практичне значення одержаних результатів. Одержані результати

поглиблюють, систематизують дані та сприяють подальшому вивченню

бідентатно-хелатуючих лігандів фосфорильного типу та комплексів на їх

основі, придатних для практичного застосування; можуть бути використані при

підготовці практикумів та навчальних посібників з координаційної хімії.

8

Люмінесцентні дослідження комплексних сполук європію та тербію на основі

лігандів диметил-N-бензоїламідофосфату, N-(дифенілфосфорил)бензаміду та

дифеніл-N-бензоїламідофосфату виявили ефективну метал-центровану,

сенсибілізовану лігандами люмінесценцію, що вказує на перспективність

використання даних сполук для створення люмінофорних матеріалів. Показано,

що методом випаровування у вакуумі комплексів складу TbL2

3Phen, TbL1

3Phen,

TbL2

3 та TbL2

3Dipy вдається одержати тонкі однорідні плівки з люмінофорними

властивостями, що можна використати для розробки сендвічевих

електролюмінофорних пристроїв. Спрогнозований за комп’ютерними

розрахунками широкий спектр біологічної активності та експериментально

знайдений цитотоксичний ефект HL1 щодо клітин лейкозу L1210 вказує на

перспективність подальшого дослідження біологічної дії КАФ сполук, а також

координаційних сполук на їх основі.

Особистий внесок здобувача. Основний обсяг експериментальних

досліджень, обробка та інтерпретація одержаних результатів виконані

здобувачем особисто. Вибір напрямку досліджень, постановка мети та задач,

обговорення та заключний аналіз одержаних результатів виконані спільно з

науковим керівником, д.х.н., проф. В. М. Амірхановим. Синтез органічних

лігандів проведено за участю ст.н.с. В. О. Труша (Київський національний

університет імені Тараса Шевченка, хімічний факультет, кафедра неорганічної

хімії). Люмінесцентні дослідження координаційних сполук проведені разом із

науковими групами д.х.н. Н. В. Русакової (Фізико-хімічний інститут імені О.В.

Богатського) та д.х.н. П. Гавришевської (хімічний факультет Вроцлавського

університету, Польша). Рентгеноструктурні дослідження проведено у співпраці

з науковою групою професора О. В. Шишкіна (НТК “Інститут монокристалів”

НАН України, м. Харків). Дослідження біологічної активності лігандів

проводились спільно зі ст.н.с. І. І. Гринюк та ст.н.с. С. В. Прилуцькою

(Київський національний університет імені Тараса Шевченка, хімічний

факультет, кафедра неорганічної хімії). В окремих дослідженях брали участь

м.н.с. О. О. Ліціс, ст.н.с. К. О. Знов’як, ст.н.с. Т. Ю. Слива (Київський

9

національний університет імені Тараса Шевченка, хімічний факультет), ст.н.с.

Ю. В. Коломзаров (Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН

України) та пров.н.с. В. В. Трачевський (Інститут металофізики НАН України).

Апробація роботи. Результати дисертаційної роботи були представлені

на таких конференціях: V Всероссийская конференция студентов и аспирантов

с международным участием «Химия в современном мире» (м. СанктПетербург, 18-22 квітня 2011 р.); Дванадцята Всеукраїнська наукова

конференція студентів та аспірантів "Сучасні проблеми хімії" (м. Київ,

18-20 травня 2011 р.); Тринадцята Всеукраїнська конференція з міжнародною

участю студентів та аспірантів "Сучасні проблеми хімії" (м. Київ, 25-27 квітня

2012 р.); Річна сесія наукової ради з проблемами «аналітична хімія» НАН

України (м. Гурзуф, 3-10 червня 2012 р.); Конференція молодих вчених з фізики

напівпровідників з міжнародною участю «Лашкарьовські читання – 2013»,

(м. Київ, 2-4 квітня 2013 р.); VIIth International chemistry conference “KyivToulouse”, (Київ, 2-7 червня 2013); XVI Конференція молодих вчених і

студентів-хіміків південного регіону України з міжнародною участю (м. Одеса,

28-30 квітня 2014 р.), 17th International сonference on luminescence of сondesed

matter, (м. Вроцлав, 13-18 липня 2014 р.); XIX Українська конференція

неорганічної хімії за участю закордонних учених (м. Одеса, 7-11 вересня

2014 р.); VIII

th International chemistry conference “Kyiv-Toulouse” (м. Тулуза, 1-4

Червня 2015 p.).

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 8 статей і

тези 12 доповідей на вітчизняних та міжнародних конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу,

чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел (206 найменувань)

та 10 додатків. Загальний обсяг дисертації становить 154 сторінки друкованого

тексту та містить 57 рисунків і 24 таблиці.

ВИСНОВКИ

НаосновілігандівКАФтипущомістятьфенільнізамісники





та



впершесинтезованотавиділеновіндивідуальномустані

солілужнихметалівтакоординаційнихсполуклантаноїдівзагального

складу



∙







та





















Напідставіпроведенихдослідженьвстановленощо

КАФлігандфосфінамідноготипу

координуєтьсядоіонулантаноїдуякв

ацидотаківмолекулярнійформіаленеутворюєтетракіскомплексів

длялігандівестерноготипу



можливістьутвореннятетракіскомплексів

залежитьвідприродитарозмірузовнішньосферного

катіону



















длядиметилбензоїламідофосфатуможливимєутворенняп’ятиядерних

гідроксокомплексів



попринципусамозбіркищовхіміїКАФсполук

зафіксовановперше

РентгеноструктурнідослідженнядвохКАФлігандів

та

координаційнихсполукпоказалищо

для



та

реалізуютьсяполімернатадимернакристалічнабудова

відповідно

маєланцюговубудовузавдякимістковобідентатнійфункціїкарбонільної

татридентатнійфункціїфосфорильноїгрупліганду

аніоннітетракіскомплексиіззовнішньосфернимкатіоном

мають

полімернубудовуадлятетракіскомплексівщомістятьякзовнішньосферний

катіонметалоподібнугрупу







реалізуєтьсяіоннакристалічнагратка

молекулярнабудоваполіядернихкомплексів



характеризується

наявністюкаркасуувиглядіквадратноїпірамідивершиниякоїзаймаютьп’ять

металічнихцентрівлантаноїдівз’єднанихміжсобоюзадопомогоюмісткових

лігандівμКАФμНтаμН



укристалічнійбудовіусіхдослідженихсполукприсутнічисельніслабкі

міжмолекулярнітавнутрішньомолекулярніконтактивтомучислізаучастю

атомівхелатнихметалоциклів

Спектральнідослідженняодержанихкоординаційнихсполукдозволили

зазначеннямиспіввідношенняінтенсивностейнадчутливоготамагнітнодипольногопереходівуспектрахлюмінесценціїкомплексівєвропію

встановитинизькусиметріюоточенняЦАдляодержанихкомплексів

запараметрамиСінхазробитивисновокпропереважноіоннийхарактерзв’язків

лігандувсіходержанихсполукахокрімтрискомплексів





якіхарактеризуютьсяпомітноюковалентноюскладовоюзв’язкуметалліганд

визначитищорізницяміженергієютриплетнихрівнівдослідженихлігандіву

складікоординаційнихсполуктавипромінюючимирівнямитає

достатньовисокоюдлязабезпеченняефективноїсенсибілізаціїемісії

показатищоодержаніКСІІІтаІІІхарактеризуютьсяінтенсивним

випромінюваннямувидимійобластізвисокимизначеннямичасужиття

збудженогостанумсквантоваефективністькоординаційнихсполук

європіюстановитьаефективністьсенсибілізаціїлігандамиемісії

європію–вмежах

ДослідженотермічнівластивостісинтезованихкомплексівІІІтаІІІі

знайденорядтермостабільнихсполукпочатокрозкладувищеºСщоробить

їхперспективнимидляпрактичноговикористаннявтехнології

електролюмінісцентнихдіодівПоказанощометодомвипаровуванняувакуумі

комплексівтербію

та

вдаєтьсяодержатитонкі

однорідніплівкизлюмінофорнимивластивостямипридатнідлярозробки

металоорганічнихпланарнихсвітлодіоднихгетероструктур

Продемонстрованочасотадозозалежнийцитотоксичнийефектсполуки

щодоклітинлейкозу