

УДК 535.372:541.49:546.65:546.87

**С. С. Смола, В. К. Витильская, Н. В. Русакова, Ю. В. Коровин**Физико-химический институт им. А. В. Богатского НАН Украины,  
отдел химии лантанидов,  
Люстдорфская дорога, 86, Одесса, 65080, Украина**ГЕТЕРОЯДЕРНЫЕ АМИНОПОЛИКАРБОКСИЛАТЫ ЛАНТАНИДОВ (III)  
И ВИСМУТА (III)**

Проведено сравнение двух методик синтеза гетероядерных комплексов  $\text{Vi(III)}$  на основе аминокликарбоновых кислот различного строения с неодимом и тербием. Идентификация полученных комплексов осуществлена методами элементного анализа, ИК- и ПМР-спектроскопии. Проведен теоретический анализ геометрии полученных соединений с использованием метода молекулярной механики. Во всех гетероядерных комплексах наблюдается 4f-люминесценция  $\text{Tb(III)}$ .

Ключевые слова: гетероядерные комплексы, неодим, тербий, висмут, люминесценция.

Повышенный интерес к гетероядерным комплексам лантанидов обусловлен как разнообразием образуемых структур, так и характерными спектральными и магнитными свойствами, по своим характеристикам в ряде случаев превосходящими гомоядерные комплексы. Известно, что для синтеза полиядерных координационных соединений металлов, и в частности, лантанидов используют два синтетических подхода:

- применение полинуклеативных лигандов, содержащих несколько отдельных донорных центров, способных независимо координировать два и более ионов металлов (метод «самосборки»);
- синтез на основе моноядерных комплексов с вакантными донорными группами, хелатными узлами (т.н. «блоковый синтез»). В этом случае моноядерные комплексы фактически выступают в роли лигандов.

Таким образом, полнотность и конформационная гибкость аминокликарбоновых кислот (АПК) как лигандов является несомненным достоинством при синтезе разнометалльных соединений как первым, так и вторым методом [1–3].

Следует отметить небольшое количество работ, посвященных изучению строения и свойств  $p-f$ -комплексов [4, 5], а также теоретическим исследованиям аминокликарбоксилатов лантанидов, их гетероядерных соединений. Решение задачи структура — свойство с привлечением аппарата современной вычислительной химии особенно актуально, когда экспериментальные методы по тем или иным причинам не позволяют провести исследование структуры для установления зависимости спектральных свойств от строения разнометалльных комплексов лантанидов.

Целью настоящей работы являлось получение гетероядерных лантанид-висмутутовых аминокликарбоксилатов, идентификация полученных соеди-

нений, расчет их равновесных геометрических конфигураций и исследование спектрально-люминесцентных свойств.

### Объекты и методы исследования

Для синтеза комплексных соединений в работе были использованы следующие исходные вещества: ацетаты Bi(III), Nd(III), Tb(III), этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусная ( $H_4$ Edta), транс-1,2-диаминоциклогексан-N,N,N',N'-тетрауксусная ( $H_4$ Cdta), диэтилентриамин-N,N,N',N''N''-пентауксусная ( $H_5$ Dtpa) и триэтилентетраамин-N,N,N',N''N''N'''-гексауксусная ( $H_6$ Ttha) кислоты (Sigma-Aldrich), которые не подвергались дополнительной очистке.

Синтез гетероядерных соединений лантанидов был проведен по двум методам: на основе комплексов Bi(III) с АПК («блоковый синтез») и при одновременном взаимодействии всех реагентов (метод «самосборки»). При синтезе гетероядерных соединений методом «строительного блока» первой стадией является получение гомоядерного комплекса Bi(III) с дальнейшим присоединением к нему лантанида. Комплексы Bi(HEdta)·2H<sub>2</sub>O (1) Bi(HCdta)·5H<sub>2</sub>O (2) Bi(H<sub>2</sub>Dtpa)·2H<sub>2</sub>O (3) Bi(H<sub>3</sub>Ttha)·3H<sub>2</sub>O (4) получены в соответствии с [6, 7] и охарактеризованы методом элементного анализа:

- найдено для 1 ( $BiC_{10}H_{15}N_2O_9$ ), %: С, 23.76; Н, 3.01; N, 5.56; Bi, 40.12; вычислено, %: С, 23.27; Н, 2.93; N, 5.43; Bi, 40.48;
- найдено для 2 ( $BiC_{14}H_{21}N_2O_9$ ), %: С, 29.56; Н, 3.80; N, 4.99; Bi, 35.83; вычислено, %: С, 29.48; Н, 3.71; N, 4.91; Bi, 36.64;
- найдено для 3 ( $BiC_{14}H_{22}N_3O_{11}$ ), %: С, 27.41; Н, 3.70; N, 6.95; Bi, 32.24; вычислено, %: С, 27.24; Н, 3.59; N, 6.81; Bi, 33.85;
- найдено для 4 ( $BiC_{15}H_{28}N_2O_{11}$ ), %: С, 31.33; Н, 4.46; N, 7.93; Bi, 28.40; вычислено, %: С, 31.11; Н, 4.40; N, 7.64; Bi, 28.49.

Гетероядерные комплексы с Nd(III) или Tb(III) получали реакцией взаимодействия висмутового блока с ацетатом соответствующего лантанида. Для этого к водному раствору гомоядерного комплекса Bi(III) (5 мл,  $1 \times 10^{-3}$  моль), добавляли эквимольное количество водного раствора Ln(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>. Полученный прозрачный раствор помещали в эксикатор над NaOH. В течение трех — семи дней, в зависимости от исходного блока (т.е., гомоядерного комплекса Bi(III)), наблюдалось выпадение осадков. Продукты промывали дистиллированной водой и этанолом и сушили до постоянной массы. Данным методом были получены и с помощью элементного анализа охарактеризованы следующие комплексы:

- комплекс 5 получен взаимодействием 1 и Nd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>.  $NdBiC_{15}H_{30}N_2O_{16}$ . Найдено, %: С, 21.13; Н, 3.67; N, 3.21; Nd, 16.83; Bi, 25.10; вычислено, %: С, 21.25; Н, 3.57; N, 3.30; Nd, 17.02; Bi, 24.65. <sup>1</sup>H ЯМР (D<sub>2</sub>O), δ, м.д.: 2.28 (6H, CH<sub>3</sub>COO), 2.46 (4H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 2.58-2.83 (2H, -CH<sub>2</sub>-C(OBi)OLn), 3.30, 6H, CH<sub>2</sub>COO);
- комплекс 6 получен взаимодействием 1 и Tb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>.  $TbBiC_{15}H_{30}N_2O_{16}$ . Найдено, %: С, 20.69; Н, 3.59; N, 3.15; Tb, 17.93; Bi, 23.85; вычислено, %: С, 20.89; Н, 3.51; N, 3.25; Tb, 18.43; Bi, 24.23;

- комплекс **7** получен взаимодействием **2** и  $\text{Nd}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ .  $\text{NdBiC}_{19}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_{16}$ .  
Найдено, %: С, 24.81; Н, 4.22; N, 3.41; Nd, 16.48; Bi, 22.88; вычислено, %: С, 25.31; Н, 4.02; N, 3.11; Nd, 16.00; Bi, 23.18.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{D}_2\text{O}$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.11-1.58 (8H,  $-(\text{CH}_2)_4-$ ), 2.28 (6H,  $\text{CH}_3\text{COO}$ ), 2.80 (2H,  $-\text{CH}-\text{CH}-$ ), 2.58-2.78 (2H,  $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O}(\text{Bi})\text{OLn})$ ), (3.30, 6H,  $\text{CH}_2\text{COO}$ );
- комплекс **8** получен взаимодействием **2** и  $\text{Tb}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ .  $\text{TbBiC}_{19}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_{16}$ .  
Найдено, %: С, 25.10; Н, 4.02; N, 3.20; Tb, 16.88; Bi, 23.01; вычислено, %: С, 24.90; Н, 3.96; N, 3.06; Tb, 17.34; Bi, 22.80;
- комплекс **9** получен взаимодействием **3** и  $\text{Nd}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ .  $\text{NdBiC}_{19}\text{H}_{37}\text{N}_3\text{O}_{18}$ .  
Найдено, %: С, 24.42; Н, 3.99; N, 4.83; Bi, 22.61; Nd, 15.61. вычислено, %: С, 24.05; Н, 3.93; N, 4.43; Bi, 22.03; Nd, 15.20.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$ , м.д.: 2.28 (6H,  $\text{CH}_3\text{COO}$ ), 2.44 (8H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ), 2.58-2.80 (2H,  $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O}(\text{Bi})\text{OLn})$ ), 3.31, (8H,  $\text{CH}_2\text{COO}$ );
- комплекс **10** получен взаимодействием **3** и  $\text{Tb}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ .  $\text{TbBiC}_{19}\text{H}_{37}\text{N}_3\text{O}_{18}$ .  
Найдено, %: С, 24.02; Н, 3.96; N, 4.41; Tb, 15.95; Bi, 21.83; вычислено, %: С, 23.69; Н, 3.87; N, 4.36; Tb, 16.50; Bi, 21.69.

При синтезе гетероядерных соединений методом «самосборки» к горячему водному раствору АПК (30 мл,  $1 \times 10^{-3}$  моль) добавляли эквимольные количества водных растворов ацетатов висмута и лантанида (неодима или тербия). Кислотность раствора поддерживали в области pH 1.0-1.5, нагревали его до 60-80°C и перемешивали в течение 12 часов. Затем горячий раствор фильтровали и упаривали до 15-20 мл. Концентрированный раствор охлаждали и через определенное для каждого синтеза время из растворов выпадали кристаллы образовавшегося комплекса. Осадки отделяли на фильтре Шотта, промывали водой и сушили при комнатной температуре. Данным методом были получены следующие комплексы с  $\text{H}_5\text{Dtpa}$  и  $\text{H}_6\text{Ttha}$ :

- комплекс **11** получен взаимодействием  $\text{Nd}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ ,  $\text{Bi}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  и  $\text{H}_5\text{Dtpa}$ .  $\text{NdBiC}_{16}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_{15}$ . Найдено, %: С, 23.26; Н, 3.36; N, 5.01; Nd, 16.10; Bi, 24.15; вычислено, %: С, 22.49; Н, 3.18; N, 4.92; Nd, 16.88; Bi, 24.45;
- комплекс **12** получен взаимодействием  $\text{Tb}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ ,  $\text{Bi}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  и  $\text{H}_5\text{Dtpa}$ .  $\text{TbBiC}_{16}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_{15}$ . Найдено, %: С, 22.51; Н, 3.31; N, 4.98; Tb, 18.03; Bi, 23.89; вычислено, %: С, 22.11; Н, 3.13; N, 4.83; Tb, 18.28; Bi, 24.04;
- комплекс **13** получен взаимодействием  $\text{Nd}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ ,  $\text{Bi}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  и  $\text{H}_6\text{Ttha}$ .  $\text{NdBiC}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_{14}$ . Найдено, %: С, 25.00; Н, 3.30; N, 6.51; Nd, 15.90; Bi, 23.14; вычислено, %: С, 24.63; Н, 3.22; N, 6.38; Nd, 16.43; Bi, 23.81;
- комплекс **14** получен взаимодействием  $\text{Tb}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ ,  $\text{Bi}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  и  $\text{H}_6\text{Ttha}$ .  $\text{TbBiC}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_{14}$ . Найдено, %: С, 24.02; Н, 3.04; N, 6.01; Tb, 16.96; Bi, 22.87; вычислено, % С, 24.23; Н, 3.16; N, 6.28; Tb, 17.81; Bi, 23.42.

Элементный анализ комплексов выполнен на полуавтоматическом CHN-анализаторе, а также методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе Optima 2000 DV. ИК-спектры поглощения (400–4000 $\text{cm}^{-1}$ ) образцов (в KBr) записаны на спектрометре Shimadzu

FT-IR 8400S. Спектры ПМР получены на спектрометре Brucker AM-400 с рабочей частотой 400 МГц. Химические сдвиги измерены относительно тетраметилсилана в качестве внутреннего стандарта, погрешность отсчета  $\pm 0.01$  м.д. (растворитель —  $D_2O$ ). Спектры поглощения изучаемых комплексов регистрировали на спектрофотометре Lambda 9UV/VIS/NIR. Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции регистрировали на спектрометрах СДЛ-1 и СДЛ-2 с фотоумножителями ФЭУ-79 или ФЭУ-100.

## Результаты и их обсуждение

Исходные комплексы 1–4, синтезированные на их основе 5–10, а также 11–14 представляют собой устойчивые на воздухе твердые вещества различного цвета, растворимые в воде, не растворимы в большинстве органических растворителях. По результатам элементного анализа был установлен соотношение  $Ln : Vi : АПК$  во всех комплексах 1 : 1 : 1 независимо от метода синтеза. Следует отметить, что сопоставление процентного содержания элементов в гетероядерных диэтилентриаминпентаацетатах, полученных разными методами, указывает на различное строение данных комплексов. На основании совокупности данных элементного анализа, ПМР-спектроскопии и результатов расчета по методу молекулярной механики, а также, принимая во внимание данные о дентатности комплексонов, координационных числах и степенях окисления ионов металлов, можно предположить, что при «самоорганизационном» синтезе гетероядерных лантанид-висмутовых комплексонов с лигандами  $H_4Edta$ ,  $H_4Cdta$  происходит образование комплексов катион-анионного типа.

Данные наиболее информативных полос ИК-спектров комплексов представлены в табл. 1. Вывод об образовании разнометалльного соединения следует из анализа данных о комплексонах металлов [5–7], а также сравнения спектров комплексов, полученных методом «строительного блока» (5–10), с исходными гомоядерными комплексами  $Vi(III)$  (1–4), а в случае соединений, синтезированных методом «самосборки» (11–14), — с ИК-спектрами свободных АПК. При сравнении ИК-спектров гомо— (1–4) и гетероядерных комплексов лантанидов обращает на себя внимание широкая полоса поглощения ОН-группы ( $3300–3600\text{ см}^{-1}$ ), свидетельствующая о том, что во всех комплексах имеет место сложная система отличающихся по прочности водородных связей с участием молекул воды, а также карбоксильных групп. Наличие полос в области  $2980–2990\text{ см}^{-1}$  в ИК-спектрах всех гетероядерных комплексов свидетельствует о координации всех атомов азота комплексона. Поскольку эти полосы характерны для исходных комплексонов  $Vi(III)$ , можно предположить, что координация атомов азота ионами  $Vi(III)$  сохраняется в гетероядерных комплексах. По сравнению со спектрами исходных комплексонов  $Vi(III)$  1–5, в ИК-спектрах разнометалльных комплексов наблюдаются изменения в области колебаний карбоксильных групп. Для комплексов, синтезированных по методу «строительного блока» (5–10), наблюдается смещение полос симметричных ( $1400–1450\text{ см}^{-1}$ ) и асимметричных ( $1640–1680\text{ см}^{-1}$ ) валентных колебаний карбоксильной груп-

пы в длинноволновую область. Полоса симметричных валентных колебаний в гетероядерных комплексах расщеплена на две компоненты по сравнению со спектрами исходных блоков. ИК-спектры комплексов, полученных по методу «самосборки», сравнивали со спектрами свободных аминополикарбоновых кислот. Наблюдается полоса, характерная для диссоциированных карбоксильных групп при  $1590\text{ см}^{-1}$ . Полоса симметричных колебаний карбоксильной группы также расщеплена, как и в спектрах комплексов **5–10**. Следует отметить также, что в спектрах комплексов **5–14** присутствуют полосы поглощения колебаний связей Ln-O ( $450\text{--}480\text{ см}^{-1}$ ).

Таблица 1

Данные ИК-спектров лигандов и синтезированных комплексов

Соединение	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{CH})$	$\nu_{\text{as}}(\text{C=O})_{\text{COO}}$	$\nu_{\text{s}}(\text{C-O})_{\text{COO}}$	$\nu(\text{Ln-O})$
$\text{H}_4\text{Edta}$	3300	3020, 2990	1700	1345	–
1	3420	2985	1595	1380	–
5, 6	3300	2990	1650	1440, 1410	460
$\text{H}_4\text{CdtA}$	3350	3025, 2990	1705	1320	–
2	3470	2980	1600	1385	–
7, 8	3440	2980	1645	1435, 1415	470
$\text{H}_3\text{Dtpa}$	3550	3070, 2985	1730, 1700	1395	–
3	3430	2985	1610	1400, 1385	–
9, 10	3400	2980	1670	1425, 1400	465
11, 12	3380	2990, 2975	1595	1450, 1420	460
$\text{H}_6\text{Ttha}$	3600	3020, 2990	1740, 1700	1390	–
4	3430	2995	1625	1440, 1375	–
13, 14	3360	2990, 2980	1590	1440, 1400	455

Разное строение диэтилентриаминпентаацетных комплексов **9**, **10** и **11**, **12**, полученных двумя способами, проявляется в ИК-спектрах, главным образом, в различных положениях частот карбоксильных групп. Поскольку для комплексонов с преимущественно ковалентной связью металл-кислород частота  $\nu_{\text{as}}(\text{C=O})$  лежит, как правило, при  $1650\text{--}1670\text{ см}^{-1}$ , а для соединений с преимущественно ионной связью — в интервале  $1590\text{--}1610\text{ см}^{-1}$ , то, как видно из табл. 1, положение полосы  $\nu_{\text{as}}(\text{C=O})$  при  $1595\text{ см}^{-1}$  в спектрах комплексов **11**, **12** указывает на более ионный характер связи металл-кислород карбоксильной группы, по сравнению с комплексами **9**, **10**, для которых данная полоса находится при  $1670\text{ см}^{-1}$ . Наличие полос, характерных для карбоксильных групп с преимущественно ионным характером связи, дает основание предположить, что в гетероядерных комплексонах, полученных методом «самосборки», реализуется мостиковая функция АПК за счет одновременной координации ионов лантанида и вис-

мута, в то время как смещенная в длинноволновую область полоса  $\nu_{as}(C=O)$  в спектрах комплексов **9**, **10** свидетельствует о более существенном вкладе ковалентной составляющей в связи металл-кислород.

Поскольку данные ИК-спектроскопии не дают исчерпывающей информации о способе координации лигандов в **5–10**, были также проанализированы данные ПМР-спектров соединений. В спектрах ПМР комплексов **5**, **7**, **9** помимо сигналов протонов, характерных для основных групп комплексонов (глициновые, этилендиаминные), присутствуют сигналы четырех типов протонов: сигнал при  $\delta$  2.6—2.8 был отнесен к протонам  $CH_2COO$ -группы, координирующей оба металла, а также сигналы метильной группы ацетат-иона — при  $\delta = 2.28$  м.д. Указанный способ координации карбоксильной группы комплексона в гетероядерном комплексе упоминался ранее [5]. На основании анализа данных совокупности физико-химических методов исследования для синтезированных соединений предложены структурные формулы (рис. 1).

Структуры комплексов были минимизированы по энергиям ММ<sup>+</sup>-методом (HYPERCHEM 7.01). Увеличение числа металлоциклов в комплексах Вi(III) приводит к росту длин связей Вi(III) с атомами кислорода и азота (табл. 2). Присоединение иона Ln(III) к висмутовому блоку в **6**, **8**, **10** сопровождается изменениями длин связей в координационном полиэдре Вi(III). В частности, длины связей Вi(III) с атомами кислорода карбоксильных групп становятся короче по сравнению с **1**, **2**, **3**, в то время как связь Вi–H<sub>2</sub>O практически не изменяется при переходе от гомо— к гетероядерному комплексу. Искажение геометрии координационного полиэдра Вi(III) сопровождается удлинением связей Вi–N. Координационный полиэдр Ln(III) в комплексах **5–10** одинаков: один атом кислорода карбоксильной группы висмутового блока, два атома кислорода ацетат-ионов и атомы кислорода молекул воды. Длины связей Ln–O при переходе от **6** к **10** не изменяются.

Таблица 2

## Результаты расчетов геометрических параметров комплексов Ть(III)

Средняя длина связи, Å	Комплекс				
	6	8	10	12	14
Вi–O*	2.08 (2.09)	2.09 (2.10)	2.13 (2.14)	2.08 (2.20)	2.08 (2.14)
Вi–OH <sub>2</sub> *	2.12 (2.12)	2.13 (2.13)	2.17 (2.17)	2.12 (2.18)	2.12 (2.15)
Вi–N*	2.19 (2.19)	2.20 (2.18)	2.24 (2.23)	2.18 (2.38)	2.18 (2.39)
Ть–O	–	–	–	2.25	2.25
Ть–O(COVi)	2.22	2.22	2.23	–	–
Ть–O(OCH <sub>3</sub> )	2.23	2.23	2.23	2.23	–
Ть–OH <sub>2</sub>	2.23	2.23	2.24	2.24	2.24
Ть–N	–	–	–	2.32	2.31

\* В скобках приведены данные для моноядерных комплексов Вi(III)

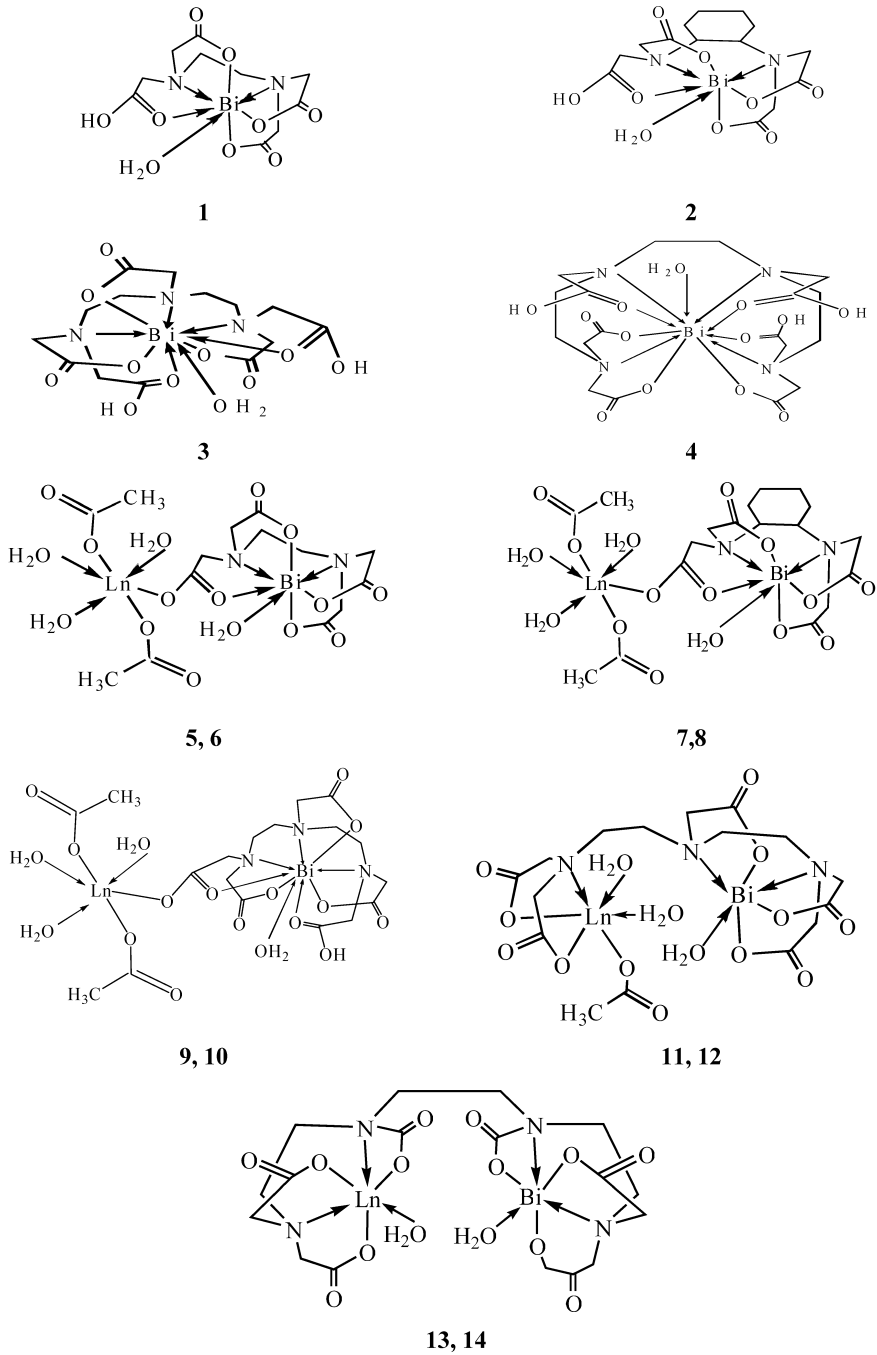


Рис. 1. Структура исследованных соединений (Ln = Nd, Tb)

Длины связей  $\text{Vi(III)}$  с донорными атомами в соединениях **12**, **14** существенно отличаются от данных гомоядерных комплексонов  $\text{Vi(III)}$ . Длины связей  $\text{Vi-O}$ ,  $\text{Vi-N}$  уменьшаются в среднем на  $0.09 \text{ \AA}$  и  $0.20 \text{ \AA}$ , соответственно. Что касается координационного полиэдра лантанида в диэтилентриаминпентаацетатах и триэтилентриамингексаацетатах, то необходимо отметить, что связи с атомами кислорода и азота комплекса практически одинаковы. В ряду разнометалльных комплексонов изменений в длинах связей иона лантанида с молекулами воды и ацетат-ионами не наблюдается. Отклонения рассчитанных длин связей от литературных данных объясняется наличием в кристаллической структуре комплексов межмолекулярных контактов и водородных связей, которые не учитываются при моделировании.

Поскольку координационное окружение лантанидов в **5–10** одинаковое, следует ожидать близких по значениям параметров спектров поглощения и люминесценции. В УФ-области спектры поглощения данных соединений состоят из двух интенсивных полос в области  $195\text{--}210 \text{ нм}$  и  $260\text{--}280 \text{ нм}$ . Последняя полоса характерна для комплексов  $\text{Vi(III)}$  [8, 9]. Необходимо отметить (табл. 3), что максимум полосы поглощения  $\text{Vi(III)}$  в гетероядерных комплексах смещается в длинноволновую область по сравнению с гомоядерными комплексонами, при этом величина смещения увеличивается как с ростом присоединенных групп комплекса, так и с появлением в цепи комплекса атомов кислорода. При этом молярные коэффициенты поглощения  $\epsilon$  уменьшаются в  $1.5\text{--}1.6$  раз. Что касается комплексонов, полученных по методу «самосборки», то кроме длинноволнового смещения максимума полосы поглощения,  $\epsilon$  уменьшается в  $3.8$  раз по сравнению с гомоядерными комплексами  $\text{Vi(III)}$ .

Таблица 3

Положение полосы поглощения  $\text{Vi(III)}$  в комплексах

Комплекс	1	5, 6	2	7, 8	3	9, 10	11, 12	4	13, 14
$\lambda$ , нм	264.3	264.5	268.0	268.8	275.7	276.0	276.3	291.2	292.6
$\epsilon$	9560	6250	6930	4160	4290	2740	1130	11310	2930

В спектрах 4f-поглощения комплексов лантанидов полосы, соответствующие сверхчувствительным переходам (СЧП), подвержены наибольшему влиянию поля лигандов, поэтому им уделялось особое внимание (табл. 4). Так, спектры поглощения соединений неодима характеризуются двумя полосами, соответствующих СЧП:  ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{7/2}$  ( $\lambda_{\text{макс}} = 522 \text{ нм}$ ) и  ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{5/2}$  ( $\lambda_{\text{макс.}} = 575 \text{ нм}$ ). В гетероядерных комплексах **5**, **7**, **9** наблюдается расщепление полосы, соответствующей переходу  ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{5/2}$ , что является следствием одного типа симметрии координационного полиэдра  $\text{Nd(III)}$  в данных соединениях. Об этом также свидетельствуют практически одинаковые величины сил осцилляторов СЧП. Для комплексов **11**, **13** силы осцилляторов



СЧП в 1.9–3.1 раз превышают таковые для соединений, полученных методом «строительного блока».

Таблица 4

**Спектрально-люминесцентные характеристики гетероядерных комплексов Nd(III) и Tb(III) в аминополикарбоксилатах Bi(III)**

Комплекс	$P_{Nd} \times 10^6$		Комплекс	$I_{\text{люм}}(\text{Tb})$ , отн. ед.	
	${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$	${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{7/2}$		${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$	${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$
5	3.0	4.1	6	0.56	1.02
7	3.1	4.1	8	0.62	1.11
9	3.2	4.0	10	0.64	1.14
11	5.1	10.3	12	1.08	2.62
13	6.1	12.7	14	2.10	4.81

В спектрах 4f-люминесценции гетероядерных комплексов Tb(III) наблюдаются четыре полосы, соответствующие переходам с  ${}^5D_4$  — уровня. Наиболее интенсивная полоса имеет максимум при 545 нм и соответствует электронному переходу  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ , СЧП соответствует переходу  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$  ( $\lambda_{\text{макс}} = 490$  нм). Найдено, что интенсивность люминесценции комплексов ( $\lambda_{\text{возб}} = 330$  нм), полученных по методу «самосборки», выше по сравнению с соединениями, полученными методом «строительного блока». Интенсивность люминесценции комплексов **6**, **8**, **10** практически одинакова. Что касается комплексов **12** и **14**, то интенсивность люминесценции гетероядерного триэтилтетрааминтетраацетата практически в 2 раза больше, чем для диэтилтриаминпентаацетата. Очевидно, что данное явление требует более детальных исследований.

Кинетика затухания люминесценции комплексов **10**, **12**, **14** в  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{D}_2\text{O}$  носит экспоненциальный характер. Найдено, что времена жизни ( $\tau$ ) для комплексов **12** (1.25 мс в  $\text{H}_2\text{O}$  и 2.94 мс в  $\text{D}_2\text{O}$ ) и **14** (1.35 мс в  $\text{H}_2\text{O}$  и 2.08 мс в  $\text{D}_2\text{O}$ ) превышают значения, полученные для комплекса **10** (0.90 мс в  $\text{H}_2\text{O}$  и 2.21 мс в  $\text{D}_2\text{O}$ ). Поскольку увеличение  $\tau$  в дейтерированном растворителе свидетельствует о вибронном механизме дезактивации возбужденного состояния иона лантанида с участием O–H-осцилляторов, оказалось возможным вычислить количество молекул воды ( $q$ ) [10] во внутренней координационной сфере иона тербия. Найденное количество молекул воды составляет для комплекса **10**  $q = 3$ , для комплекса **12**  $q = 2$ , для комплекса **14**  $q = 1$ . Следовательно, в соединениях, полученных методом «строительного блока», из-за большего количества воды, по сравнению с комплексами, синтезированными методом «самосборки», происходит более существенная дезактивация возбужденного состояния иона лантанида на O–H-осцилляторах координированных молекул воды.

Таким образом, получены разнометалльные аминополикарбоксилаты Nd(III) и Tb(III) с Bi(III) двумя различными методами. Во всех гетероядерных комплексах наблюдается 4f-люминесценция Tb(III). Проведено сравнение свойств гетероядерных комплексов и найдено, что спектрально-люминесцентные характеристики соединений, синтезированных путем «самосборки», несколько выше, чем для разнометалльных комплексов, полученных методом «строительного блока».

## Литература

1. Yi T., Gao S., Li B. Edta-linked 4f-3d heterometallic two dimensional sheet in  $\text{Ln}_2\text{M}_3(\text{edta})_3(\text{H}_2\text{O})_{11}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (Ln=Nd, Gd; M=Mn, Co) // *Polyhedron*. — 1998. — Vol. 17, № 13-14. — P. 2243–2248.
2. Ma B.-Q., Gao S., Bai O. // Synthesis and structure of an unprecedented heterometallic tetranuclear cluster  $[\text{Gd}_2\text{Co}_2(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-H}_2\text{O})(\text{CDTA})_2(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}_4\text{CDTA} = \text{trans-1,2-cyclohexanedinitrilotetraacetic acid}$ ) // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* — 2000. — P. 1003–1004.
3. Parac-Vogt T.N., Kimpe K., Binnemans K. Heterobimetallic gadolinium(III)–iron(III) complex of DTPA-bis(3-hydroxytyramide) // *J. Alloys Compds.* — 2004. — Vol. 374, № 1–2. — P. 325–329.
4. Wullens H., Bodart N., Devillers M. New bismuth(III), lanthanum(III), praseodymium (III), and heterodinuclear Bi–La and Bi–Pr complexes with polyaminocarboxylate ligands // *J. Solid State Chem.* — 2002. — Vol. 167, № 2. — P. 494–507.
5. Stavila V., Gulea A., Popa N. et al. A novel 3D Nd(III)–Bi(III) coordination polymer generated from EDTA ligand // *Inorg. Chem. Commun.* — 2004. — Vol. 7, № 5. — P. 634–637.
6. Wullens H., Devillers M., Tinant B., Declerc J.-P. Synthesis, characterization and crystal structures of bismuth (III) complexes with triethylenetetraaminehexaacetic acid and *trans-cyclohexane-1,2-diaminetetraacetic acid* // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* — 1996. — P. 2023–2029.
7. Давидович Р. Л. Комплексоны сурьмы (III) и висмута (III). — Владивосток: Дальнаука, 2003. — 194 с.
8. Ненова П. П., Канчева Д. С., Карадаков В. П. Спектрофотометрическое исследование комплексообразования висмута с триэтилентетрамингексауксусной кислотой // *Коорд. химия*. — 1979. — Т. 5, № 11. — С. 1645–1649.
9. Корнев В. И., Валаева В. А., Дикова И. Н. Комплексные соединения висмута (III) с некоторыми производными иминодиуксусной кислоты // *Коорд. химия*. — 1987. — Т. 13, № 8. — С. 1039–1042.
10. A. Veeby, I. M. Clarkson, R. S. Dickins et al. Non-radiative deactivation of the excited states of europium, terbium and ytterbium complexes by proximate energy-matched OH, NH and CH oscillators: an improved luminescence method for establishing solution hydration states // *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* — 1999. — № 4. — P. 493–503.

**С. С. Смола, В. К. Вітульська, Н. В. Русакова, Ю. В. Коровін**  
Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України,  
Відділ хімії лантанідів,  
Люстдорфська дорога, 86, Одеса, 65080, Україна

### **ГЕТЕРОЯДЕРНІ АМІНОПОЛІКАРБОКСИЛАТИ ЛАНТАНІДІВ (III) ТА ВІСМУТУ (III)**

#### **Резюме**

Проведено порівняння двох методик синтезу гетероядерних комплексів Bi(III) на основі аминополікарбонових кислот різної будови з неодимом і тербієм. Ідентифікацію отриманих комплексів здійснено методами елементного аналізу, ІЧ- та ПМР-спектроскопії. Проведено теоретичний аналіз геометрії отриманих сполук з використанням методу молекулярної механіки. У всіх гетероядерних комплексах спостерігається 4f-люмінесценція Tb(III).

**Ключові слова:** гетероядерні комплекси, неодим, тербій, вісмут, люмінесценція.

**S. S. Smola, V. K. Vitulskaya, N. V. Rusakova, Yu. V. Korovin**  
A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of the National Academy of Sciences  
of Ukraine, Department of Chemistry of Lanthanides,  
Lustdorfskaya doroga, 86, Odessa, 65080, Ukraine

### **HETERONUCLEAR AMINOPOLYCARBOXYLATES OF LANTHANIDES (III) AND BISMUTH (III)**

#### **Summary**

Comparison of two methods of synthesis of heteronuclear complexes of Bi(III) on the base of aminopolycarboxylic acids of different structure with neodymium and terbium was made. Identification of the complexes was made by elemental analysis, IR- and PMR-spectroscopy. Theoretical analysis of geometry of complexes was performed using molecular mechanics method. 4f-Luminescence of Tb(III) was observed in all heteronuclear complexes.

**Key words:** heteronuclear complexes, neodymium, terbium, bismuth, luminescence.