

УДК 54-386:546.47:546.657

**О.К.Трунова, Н.В.Русакова, Г.В.Шовкова, Я.М.Гайдай, О.Ю.Коровін, О.В.Малінка**  
**СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ГЕТЕРОМЕТАЛІЧНИХ КОМПЛЕКСІВ Nd(III) ТА Zn(II)**  
**З ЕТИЛЕНДІАМІНДІАНТАРНОЮ КИСЛОТОЮ**

Вперше синтезовано нові гетерометалічні комплекси неодиму та цинку з етилендіаміндіантарною кислотою. Показано, що синтез *f-d*-гетероядерних комплексів доцільно проводити на основі *d*-металльного блоку. Визначено області існування різних форм комплексів у залежності від рН розчинів, оцінена їх стійкість. Встановлено, що в ГМК іон  $Nd^{3+}$  зв'язаний з двома  $\alpha$ - і однією  $\beta$ -карбоксіильними групами та атомом азоту NH-групи ліганду, а координаційна сфера іона  $Zn^{2+}$  сформована атомами кисню  $\beta$ -карбоксіильної групи молекули edds, яка виконує місткову функцію, та молекулами води. На основі співставлення спектрофотометричних і люмінесцентних характеристик моноядерного та гетероядерного комплексів неодиму показано, що в ГМК координаційний вузол *f*-металу не змінюється, але зменшується інтенсивність та квантовий вихід люмінесценції.

*ВСТУП.* В останнє двадцятиріччя дослідниками приділяється велика увага пошуку шляхів створення нових комплексних сполук, які містять в одній внутрішній координаційній сфері два метали (гетерометалічні комплекси, ГМК) різної природи. Для комплексонів поліамінокарбоксільного ряду, до якого відноситься етилендіаміндіантарна кислота ( $H_4EDDS$ ,  $H_4L$ ), поряд з моноядерними, можливе утворення гетероядерних комплексів [1—3, 5]. Їх утворення обумовлено тим, що полідентатний комплексон у деяких випадках не реалізує повністю дентатність по відношенню до одного іона металу і в таких комплексах залишається вакантною одна з функціональних груп. Таким чином створюється можливість отримання ГМК, які являють собою комплекси, в яких два різних метала приєднані до ліганду через місткові групи (як правило, карбоксилатні або воду).

У більшості робіт, присвячених вивченню ГМК на основі комплексонів, будова комплексів визначена методом РСА. Для найбільш поширеного і широко вивченого комплексону етилендіамінтетраацетату ( $H_4EDTA$ ) було отримано ряд ГМК *s*- і *d*-елементів складу  $M_I[M_{II}(HEDTA)(H_2O)]_2 \cdot nH_2O$  ( $M = Ca, Mg, Sr, Ba$ ;  $M_{II} = Cr, Co, Cu$ ) [6—8]. Синтезовано ряд бігетерометалічних

комплексів (*d-d*, *d-f*) на основі  $H_4EDDS$  та діетилентріамінпентаацетату ( $H_5DTPA$ ) [9, 10]. У роботах [11—15] синтезовано та досліджено монокристалічні сполуки  $[Ni(S,S)EDDSCa(H_2O)_5] \cdot H_2O$ ,  $Zn[NiEDDS] \cdot 8H_2O$ , ГМК (S,S)-EDDS міді, кобальту та ванадію, в яких другим катіоном є іон магнію, барію, гідроксонію чи калію.

Що стосується досліджень ГМК у розчині, то їх дуже мало. У роботах [16—30] вивчені різнометалічні комплекси металів Cu(II), Zn(II), Ni(II), Co(II), Mo(V), W(V) з  $H_4EDTA$ ,  $H_4EDDS$ , імінодіаацетатом, нітрилотриаацетатом.

Практично у всіх роботах встановлено будову гетерометалічних комплексів з нерівноцінною координацією металів-комплексоутворювачів до функціональних груп лігандів: один з центральних атомів (як правило, *d*-метал) входить до складу гетерометалічного комплексу у вигляді металхелатного ліганду  $(ML)^{2-}$  з незмінним складом внутрішньої сфери, а інший зв'язується через карбоксіильні групи ліганду, які грають роль містка (комплекси “згорнутої” будови). Утворення ГМК саме за такою схемою обумовлено більшою стійкістю моноядерних сполук перехідних металів, ніж відповідних комплексів лужно-земельних елементів [21, 22].

Останнім часом гетерометалічні комплек-

\* Роботу виконано відповідно до проекту “Нові типи нанокомпозитних систем поліфункціональної дії на основі лантанідвмісних інфрачервоних випромінювачів” Державної цільової науково-технічної програми “Нанотехнології та наноматеріали” на 2010—2014 роки.

си лантанідів з такими елементами як Ge, Ві з поліамінокарбоновими кислотами вивчаються як прекурсор для синтезу надтонких порошків оксидів металів та металічних наночастинок [23]. У роботах [24, 25] синтезовано та досліджено гетероядерні тербій (неодим) — германієві (або вісмутові) сполуки з  $H_4EDTA$  та  $H_3DTPA$ . Вивчено їх спектральні та люмінесцентні характеристики та показано, що у всіх гетероядерних сполуках спостерігається 4f-люмінесценція іонів лантанідів.

Робіт по дослідженню гетерометалічних комплексів *d-f*-металів з етилендіаміндіантарною кислотою немає взагалі, хоча відомо, що гетерометалічні комплекси неодиму можуть використовуватись в якості лікарських препаратів при онкологічних захворюваннях, імунодефіциті та захворюваннях крові [26, 27].

Мета даної роботи — синтез та дослідження спектральних та люмінесцентних властивостей гетерометалічних комплексів  $Nd(III)$  та  $Zn(II)$  з етилендіаміндіантарною кислотою для створення нового покоління люмінесцентних лантанідвмисних матеріалів різного призначення.

**ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.** Для синтезу гетероядерних комплексонатів в якості вихідних сполук використовувались нітрати неодиму  $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (х.ч.) та цинку  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (х.ч.). Етилендіаміндіантарна кислота отримана реакцією конденсації малеїнової кислоти з етилендіаміном [28].

Розчини солей та етилендіаміндіантарної кислоти необхідної концентрації готували по точно взятій наважці. Концентрацію металів у розчинах визначали комплексонометричним титруванням (0,01 М) з індикаторами — мурексид (для іонів  $Zn^{2+}$ ) та арсеназо 1 (для іонів  $Nd^{3+}$ ).

pH середовища створювали, використовуючи розчини лугу  $KOH$  (0,01 М) (х.ч.) та нітратної кислоти  $HNO_3$  (х.ч.).

Дослідження комплексоутворення у водних розчинах проводили методами електронної спектроскопії поглинання (ЕСП) та pH-потенціометричного титрування при еквімолярному співвідношенні компонентів та  $C_M = 1 \cdot 10^{-3}$  М. Електронні спектри записували на спектрофотометрі Specord M-40 в області 50000—10000  $cm^{-1}$ . Величину pH контролювали pH-метром (р-150 МА).

Тверді зразки комплексів досліджували методом ІЧ- та люмінесцентної спектроскопії. Гід-

ратний склад синтезованих комплексів визначали термогравіметричним методом. ІЧ-спектри записували на спектрофотометрі Specord M-80 в області 4000—400  $cm^{-1}$  у таблетках з  $KBr$ , термогравіграми — на дериватографі Q-1500 D F. Paulik–J. Paulik–L. Erdey в інтервалі температур 20—500 °С зі швидкістю нагрівання 5 °/хв у платиновому тиглі в присутності носія  $Al_2O_3$  (безводний).

Спектри збудження та 4f-люмінесценції комплексів EDDS з іонами  $Nd(III)$  та  $Zn(II)$  реєстрували на спектрофлуорометрі Fluorolog FL 3-22 (Horiba Jobin Yvon, беззонова лампа Хе-450 W), забезпеченим фотоелектронним помножувачем R928P (Hamamatsu, Японія) для видимої області спектру та охолоджуванім до 77 К фотоопором InGaAs (DSS-IGA020L, Electro-Optical Systems Inc., США) — для ІЧ-області.

**ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.** Синтез гетерометалічних комплексів  $NdZnEDDS$  проводили взаємодією протонованих монокомплексів одного з металів с неорганічною сіллю іншого металу. Вибір схеми синтезу ГМК визначали за термодинамічними константами стійкості моноядерних комплексів. Менш стійкий монометалічний комплексонат виступає як “будівельний блок” для одержання гетеробіядерної сполуки шляхом екзокоординації додаткових іонів металів. Для синтезу ГМК був використаний цинквмісний “блок”, одержаний у сильно кислому середовищі для уникнення дисоціації  $COOH$ -груп ліганду, що дозволило отримати гетероядерний комплекс складу 1:1:1.

Дослідження процесів комплексоутворення неодиму та цинку з EDDS при їх еквімолярному співвідношенні проводилось методом pH-метричного титрування (рис. 1). Крива титрування еквімолярної системи  $Nd-Zn-H_4EDDS$  відрізняється як від кривої титрування чистого ліганду, так і від кривої титрування системи  $Nd-H_4EDDS$ . У першій буферній області ( $0 < a < 2$ , де  $a = n(NaOH)/n(H_4EDDS)$ ) криві титрування моно- та гетерометалічної систем знаходяться в більш кислій області pH відносно кривої титрування  $H_4EDDS$ , що пояснюється утворенням комплексів різного протонного складу. Але крива титрування для біметалічної системи має два чітко виражені стрибки, зміщені в більш кислу область порівняно з системою  $Nd-H_4EDDS$ , що обумовлено впливом іонів цинку. Так, для ГМК спостерігається невелике збільшення pH при до-

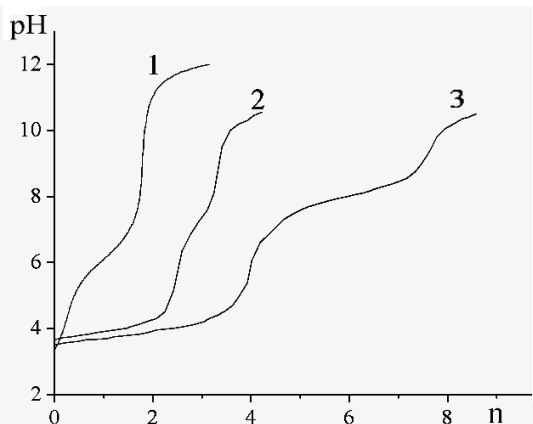


Рис. 1. Криві потенціометричного титрування  $H_4EDDS$  (1),  $NdEDDS$  (2),  $NdZnEDDS$  (3).  $C_{Nd(III)} = 1 \cdot 10^{-3}$  М.

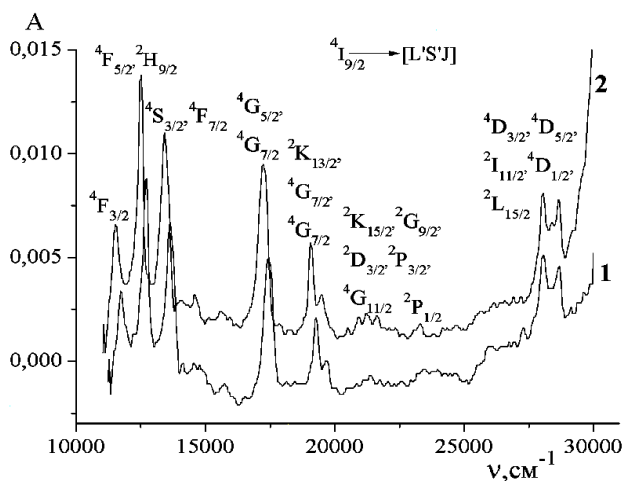


Рис. 2. ЕСП монометалічного (1) та гетерометалічного (2) комплексів неодиму (III) та цинку (II) з  $H_4EDDS$ . рН 8,  $C_{Nd} = C_{Zn} = C_{EDDS} = 1 \cdot 10^{-3}$  М.

даванні двох еквівалентів луку та різкий стрибок при додаванні 3.75 еквівалентів КОН. Такий характер кривої зумовлений утворенням ГМК  $NdZnEDDS$  при рН  $\sim 4$ .

Остання буферна область (рис. 1, крива 3)  $4 < a < 8$  відповідає утворенню депротонованого гетеробіядерного комплексу, який існує в достатньо широкому кислотному діапазоні, оскільки додавання луку до рН  $\sim 10.5$  майже не змінює хід кривої титрування.

Гетерометалічні комплекси етилендіаміндіантарної кислоти з цинком та неодимом були досліджені методом ЕСП (рис. 2, табл. 1).

В ЕСП моно- та гетероядерного комплек-

сів неодиму спостерігається набір смуг, які відповідають  $f-f$ -переходам іона  $Nd^{3+}$  з основного стану  $^4I_{9/2}$  (табл. 1). При збільшенні рН інтенсивність поглинання цих смуг збільшується, а при рН 0.5—2.0 зміщується в низькочастотну область ( $28240 \rightarrow 28150 \text{ cm}^{-1}$ ) у порівнянні з акваіоном  $Nd^{3+}$ , що викликано зменшенням взаємного відштовхування електронів (нефелоксетичний ефект). Однак у сильно кислому середовищі для ГМК майже не спостерігається зсуву максимумів поглинання відносно моноядерної системи  $Nd-EDDS$ , хоча збільшується інтенсивність поглинання. Це може бути пов'язано з утворенням тільки монометалічних етилендіаміндісукцинатів неодиму різного протонного складу.

При рН  $> 4.0$  спектри поглинання водних розчинів гетероядерних неодимвісних комплексів у порівнянні з монокомплексами характеризуються зміщенням смуг відповідних  $f-f$ -переходів у довгохвильову область ( $\Delta\nu_{\text{max}} \approx 150-200 \text{ cm}^{-1}$ ) з суттєвим збільшенням інтенсивності поглинання. Цей факт свідчить про утворення гетерометалічних комплексів, які містять у внутрішній координаційній сфері обидва метали та аніони  $[H_nEDDS]^m$  ( $n = 3-0$ ;  $m = 1-4$ ).

У спектрах  $4f$ -поглинання комплексів неодиму смуги, які відповідають надчутливим переходам (НЧП), схильні до найбільшого впливу поля ліганду. Тому для досліджуваних комплексів були обрані дві смуги НЧП, які відповідають переходам  $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$  ( $\nu_{\text{max}} 23254 \text{ cm}^{-1}$ ) та  $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$ ,  $^2G_{7/2}$  ( $\nu_{\text{max}} 17196$  та  $19017 \text{ cm}^{-1}$  відповідно). У гетероядерному комплексі спостері-

Т а б л и ц я 1

Енергії переходів ( $\text{cm}^{-1}$ ) в ЕСП комплексів неодиму (III) з  $H_4EDDS$  при рН 7 ( $C_{Nd} = 1 \cdot 10^{-3}$  М)

Перехід	$Nd_{aq}^{3+}$	$NdEDDS$	$NdZnEDDS$	$\nu_{NdL} - \nu_{NdZnL}$
$^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$	23064	23470	23254, 23093	216
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{9/2}$	19560	19662	19502	160
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{7/2}$	19160	19234	19017	217
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$	17360	17408	17196	212
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$	14720	14781	14621	160
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$	13480	13548	13388	160
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4H_{9/2}$	12560	12743	12475	268
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$	11560	11726	11567	159

Т а б л и ц я 2

Спектральні характеристики комплексів Nd(III) з етилендіаміндіантарною кислотою

Комплекс	$^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$			$^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}, ^2G_{7/2}$		
	$P_{Nd} \cdot 10^{-6}$	$\beta$	$b^{1/2} \cdot 10^{-2}$	$P_{Nd} \cdot 10^{-6}$	$\beta$	$b^{1/2} \cdot 10^{-2}$
NdEDDS	8.10	0.9983	0.29	34.47	0.9931	0.59
NdZnEDDS	1.68	1.0000	0.0	14.06	0.9977	0.33

гається розщеплення смуги  $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ , що є наслідком зниження симетрії координаційного поліедру Nd(III) у ГМК. Про це свідчить і зменшення величин сил осциляторів НЧП (табл. 2). Значення параметра  $b^{1/2}$ , який характеризує ступінь ковалентності зв'язку Nd—ліганд, свідчить про зменшення ковалентної складової при переході від моно- до гетероядерного комплексу.

Розраховані величини нефелоксетичного параметру  $\beta$  близькі до 1 (табл. 2), що може свідчити про високу іонність зв'язку Nd—O як в монометальному, так і в гетерометалічному комплексах, але незначне збільшення значень  $\beta$  в ГМК пов'язано як з підсиленням іонності зв'язку, так і зі зменшенням координаційного числа неодиму у порівнянні з монометальним комплексом [29].

За допомогою математичної програми CLINP [30] було розраховано константи стійкості утворених гетерометалічних комплексів та побудовано діаграму розподілу комплексних форм у розчині (табл.3, рис. 3).

Гетерометалічні комплекси на кілька поряд-

Т а б л и ц я 3

Значення констант стійкості та області існування комплексів Nd(III) та Zn(II) з  $H_4EDDS$

Форма комплексу	$\lg K_{ст}$	Область рН
$ZnH_2L$	$2.97 \pm 0.08$	1.5–5.2
$[ZnHL]^{1-}$	$7.96 \pm 0.04$	2.3–7.5
NdHL	$9.89 \pm 0.2$	3.2–8.5
$[NdZnHL]^{2+}$	$13.4 \pm 0.08$	4.2–8.7
$[NdL]^-$	$18.4 \pm 0.05$	4.5–10
$[ZnL]^{2-}$	$13.81 \pm 0.05$	4.5–9.5
$[NdZnL]^+$	$19.6 \pm 0.07$	>5.0

ків стійкіші відповідних монометальних комплексів за рахунок утворення додаткових зв'язків, а відповідно, і металоциклів, з донорними атомами ліганду. Вища стійкість ГМК, порівняно з бінарними сполуками, які містять однакові протонні форми ліганду, пов'язана з утворенням зв'язків двох катіонів з донорними атомами EDDS, тобто зростання стійкості комплексонату відбувається внаслідок його “зшивання”.

Утворення гетерометалічних комплексів починається в області рН >4.0. При низьких рН (1–4) у системі домінують стійкі монометальні комплекси неодиму та цинку з різними протонними формами EDDS. При рН 4–9 у системі Zn(II)—Nd(III)—EDDS відбувається утворення не тільки ГМК складу  $[NdZnHL]^{2+}$  та  $[NdZnL]^+$ , але й монокомплексів NdL і ZnL. Такий розподіл комплексних форм у потрійній системі визначається, в першу чергу, стійкістю співіснуючих комплексів, а також концентраційним фактором. При утворенні гетероядерних комплексів еквімолярного складу в розчині будуть знаходитися незв'язані  $L^{4-}$ -аніони, що створює можливість утворення комплексів незмішаного типу (моноядерних). Переважаючою формою ГМК є депротонований комплекс NdZnL, який домінує в області рН >7.

Якщо порівняти значення  $\lg K_{ст}$  комплексів NdL, ZnL і NdZnL, то різниця у стійкості ГМК і неодимвісного комплексу на декілька порядків нижче відповідної різниці ГМК і цинкової сполуки ( $\Delta \lg K_{NdZnL-NdL} = 1.2$ ;  $\Delta \lg K_{NdZnL-ZnL} = 6.2$ ). Імовірно, це обумовлено тим, що в гетерометалічному комплексі іон цинку утворює значно менше зв'язків (або циклів) з донорними атомами EDDS, ніж іон неодиму. Тобто NdZnL є комплексом “згорнутого” типу, в якому ZnEDDS при формуванні гетерометалічних комплексів будуть виконувати роль екзокоординованих лігандів, а координаційна сфера  $Zn^{2+}$  у ГМК буде сформована тільки атомами кисню місткових  $\beta$ -карбокислих груп та молекулами води.

Твердий гетерометалічний комплекс Nd : Zn : EDDS = 1:1:1 було виділено з розчинів за допомогою ізотермічного методу (висолювання етанолом з водних розчинів) при рН 8 (максимальне накопичення депротонованих компле-

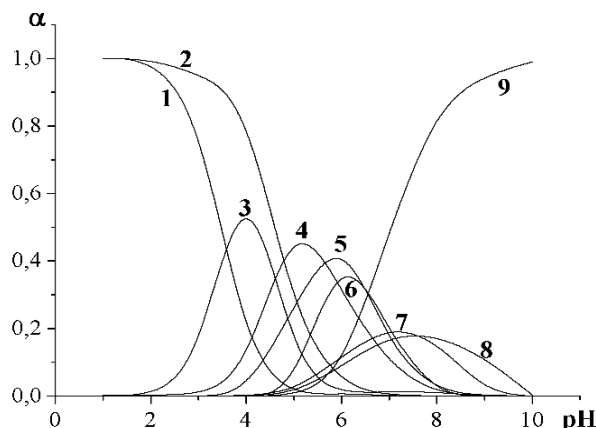


Рис. 3. Діаграми розподілу комплексних форм у системі Nd(III):Zn(II):EDDS = 1:1:1 ( $C_M=1 \cdot 10^{-3}$  M): 1 –  $Zn^{2+}$ ; 2 –  $Nd^{3+}$ ; 3 –  $ZnH_2L$ ; 4 –  $ZnNdHL$ ; 5 –  $ZnHL$ ; 6 –  $NdHL$ ; 7 –  $ZnL$ ; 8 –  $NdL$ ; 9 –  $ZnNdL$ .

ксів згідно з діаграмами розподілу). Комплексонат висаджується у вигляді дрібнодисперсного рентгеноаморфного порошку. Елементним аналізом встановлено склад гетерометалічного комплексу, який відповідає формулі  $NO_3[NdZn(C_{10}N_2O_8H_{12}) \cdot 7H_2O] \cdot 2H_2O$  (знайдено/розраховано, %: Nd – 19.84/19.86; Zn – 8.95/8.96; C – 16.57/16.55; N – 5.81/5.79; H – 4.18/4.14). Для встановлення його гідратного складу та визначення шляхів термічного розкладу були записані термогравіграми. Показано, що для сполуки  $NO_3[NdZnEDDS] \cdot 7H_2O \cdot 2H_2O$  на першій стадії термолізу в інтервалі температур 80–100 °C відбувається відщеплення двох зовнішньосферних молекул води, яке супроводжується незначним ендотермічним ефектом. При більш високих температурах  $\approx 120$  і 150–190 °C видаляються 7 внутрішньосферних молекул  $H_2O$ , які відіграють різну структурну роль. Імовірно, 5 молекул води, які відщеплюються при нижчій температурі, зв'язані з катіоном Zn, а дві молекули  $H_2O$  зв'язані з іоном Nd, доповнюючи його координаційну сферу до КЧ=7. В області  $t \approx 225$ –300 °C відбувається деструкція органічного ліганду з видаленням карбоксильних і аміногруп EDDS у вигляді  $CO_2$  і  $NO_2$  відповідно, яка супроводжується рядом ендо- і екзо ефектів. Повний розклад сполуки закінчується при  $t > 410$  °C.

Для встановлення характеру зв'язування іонів металів з функціональними групами комплексону були зняті їх ІЧ-спектри (табл. 4).

В ІЧ-спектрах комплексів ZnEDDS та NdZn-

EDDS відсутні смуги при 1719 і 1700  $cm^{-1}$ , які відповідають  $\nu$  коливанням некоординованих COOH-груп, тому можна припустити, що ці комплекси мають будову димеру, в яких біядерна структура комплексу сформована за рахунок координації атома кисню  $\beta$ -карбоксильної групи EDDS сусіднім атомом металу.

У спектрах монометалних комплексонатів смуги  $\nu_{as}(COO^-)$  і  $\nu_s(COO^-)$  в області 1310–1404 та 1550–1600  $cm^{-1}$  суттєво зсунуті в область низьких частот відносно чистого ліганду, що вказує на утворення зв'язку іонів металів з дисоційованими карбоксильними групами. Розщеплення сигналів обумовлене відмінністю в координації  $\alpha$ - і  $\beta$ -COO груп EDDS за рахунок утворення 5- і 6-членних циклів [31].

Частоти поглинання  $\nu_{as}(COO^-)$  і  $\nu_s(COO^-)$  ( $\approx 1600$  і 1380  $cm^{-1}$  відповідно) і  $\nu(M-N)$  у гетерометалічному комплексі зміщені в високочастотну область порівняно з монокомплексами, що свідчить про менший вклад ковалентної складової в іонний зв'язок у гетерометалічному комплексі. Смуги  $\nu$  коливань COO-груп проявляються у вигляді дублетних чи триплетних смуг, а різниця в їх положенні ( $\Delta\nu_1 \sim 200$   $cm^{-1}$ ,  $\Delta\nu_2 \sim 168$ –190  $cm^{-1}$ ) свідчить як про наявність монодентатно координованих  $COO^-$ , так і про містковий характер їх зв'язування [32]. Тому можна припустити, що в гетерометалічному комплексі іон цинку зв'язаний з комплексним іоном  $[NdEDDS]$  через атоми кисню  $\beta$ -карбоксильної групи, яка

Т а б л и ц я 4

Основні коливальні частоти в ІЧ-спектрах комплексів NdEDDS, ZnEDDS та NdZnEDDS ( $cm^{-1}$ )

Групи	NdEDDS	ZnEDDS	NdZnEDDS
$\nu(COOH)$	1719	—	—
$\nu_{as}(COO)$	1592	1600	1635
$\nu_s(COO)$	1405, 1331, 1310	1400, 1312	1410, 1339, 1321
$\nu(CH)$	2878	2948	2952
$\delta(N^+H_2)$	815, 877	807, 878	810, 876
$\nu(M-O)$	566, 598, 666	576, 625, 684	680, 612, 557, 500
$\nu(M-N)$	456	481	460
$\nu(H_2O)_{внут}$	3264	3184	3262
$\nu(H_2O)_{зовн}$	3424	3427	3445

виконує місткову функцію.

Присутність у низькочастотній області ІЧ-спектрів мультиплетних смуг при 560—670  $\text{см}^{-1}$ , які відносяться до коливань зв'язку М–О, також свідчить про різну координацію двома катіонами карбоксигруп ліганду.

У спектрах етилендіаміндисукцинатних комплексів присутні смуги поглинання в області 450—480  $\text{см}^{-1}$ , які відповідають  $\nu$  коливанням зв'язку М–N. На утворення зв'язку металів з аміногрупами edds вказує присутність в ІЧ-спектрах смуги  $\nu(\text{C–H})$  в області  $\sim 2820 \text{ см}^{-1}$ . Смуга коливань  $\nu(\text{M–N})$  для комплексів NdZnEDDS та NdEDDS має синглетний характер і майже однакову частоту, що вказує на те, що при формуванні гетероядерної сполуки іон  $\text{Zn}^{2+}$  в утворенні цього зв'язку участі не приймає.

Імовірно, в комплексі NdZnEDDS в екваторіальних позиціях по відношенню до іона  $\text{Nd}^{3+}$  знаходяться два атоми N і два карбоксильних атоми кисню молекули ED-DS, а  $\text{Zn}^{2+}$  займає “зовнішньосферне” положення по відношенню до ED-DS, утворюючи зв'язки лише з карбоксильними групами ліганду.

Наявність в ІЧ-спектрах розщепленої смуги в області 3400—3200  $\text{см}^{-1}$  ( $\nu\text{H}_2\text{O}$ ) свідчить про наявність у структурі комплексів як внутрішньо-, так і зовнішньосферно зв'язаних молекул води.

Дослідження твердих зразків неодимвмісних етилендіамінсукцинатів цинку та його гомоядерного аналогу при збудженні у смугу комплексів ( $\lambda_{365} = 360\text{—}365 \text{ нм}$ , рис. 4, вставка) дало змогу виявити 4f-люмінесценцію іонів неодиму у ближній ІЧ-області спектру. При цьому спостерігаються всі три смуги власної люмінесценції комплексонатів Nd(III) (рис. 4), які відповідають переходам зі збудженого рівня  ${}^4F_{3/2}$  на мультиплети основного рівня  ${}^4I_j$ :  ${}^4I_{9/2}$  ( $\lambda_{\text{макс}} = 875\text{—}902 \text{ нм}$ ),  ${}^4I_{11/2}$  ( $\lambda_{\text{макс}} = 1062\text{—}1065 \text{ нм}$ ) та  ${}^4I_{13/2}$  ( $\lambda_{\text{макс}} = 1330\text{—}1335 \text{ нм}$ ).

Як видно з рис. 4, найбільша інтегральна інтенсивність 4f-люмінесценції комплексів неодиму характерна, як і очікувалося, для так званого “лазерного” переходу  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ , якому відповідає смуга з максимумом при 1060—1065 нм. Структура спектрів 4f-люмінесценції у дослід-

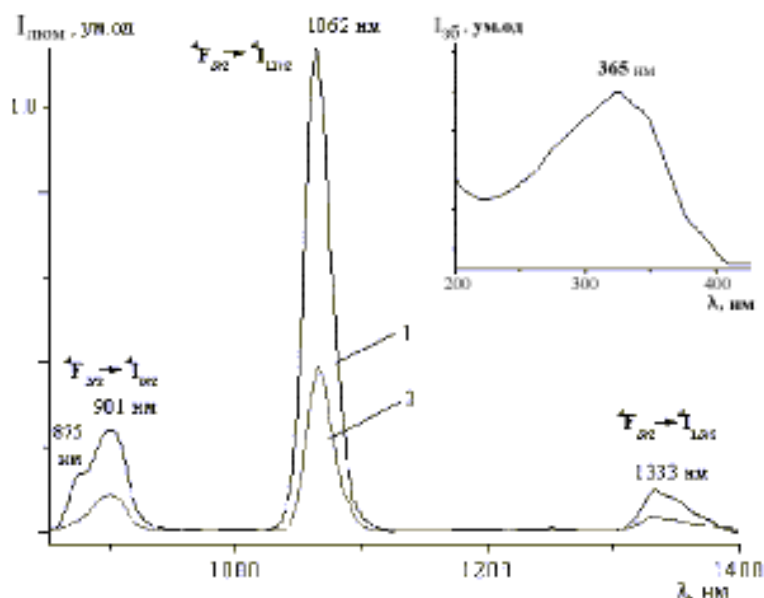


Рис. 4. Спектри збудження (вставка) та люмінесценції моно- (1) та гетероядерного (2) комплексів неодиму з NdEDDS у твердому стані.  $\lambda_{365} = 365 \text{ нм}$ ,  $T = 298 \text{ К}$ .

жуваних сполуках іонів неодиму ідентична, проте слід відзначити невеликий – до 25—30  $\text{см}^{-1}$  гіпсохромний зсув для всіх смуг монометального комплексу у порівнянні з гетероядерним. При розрахунках ефективності квантових виходів власної люмінесценції іонів Nd(III) були враховані також переходи  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ , інтенсивність якого становить зазвичай 20—40 % від інтенсивності попереднього, та  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ , не зважаючи на його ще більш низький сигнал. Проте величини, які було отримано для твердих зразків гетеро- та монометальних сполук, виявилися невисокими:  $\phi_{4f} = 0.06 \cdot 10^{-3}$  та  $0.11 \cdot 10^{-3}$  відповідно.

При реєстрації спектрів зразків гетеро- і моноядерних комплексів у розчинах при кімнатній температурі 4f-люмінесценції іонів неодиму виявлено не було. Однак за результатами дослідження спектрів люмінесценції неодимвмісних сполук при 77 К встановлено наявність сигналів, подібних до твердих зразків (рис. 5). Оскільки спектри зразків у твердому стані схожі зі спектрами поглинання комплексів у розчині, це свідчить про збереження їх будови. Незначні зміни в спектрах поглинання обумовлені, ймовірно, впливом молекул розчинника. У спектрах сполук при охолодженні спостерігається люмінесценція зі збудженого  ${}^4F_{3/2}$ -рівня, але смуги, що

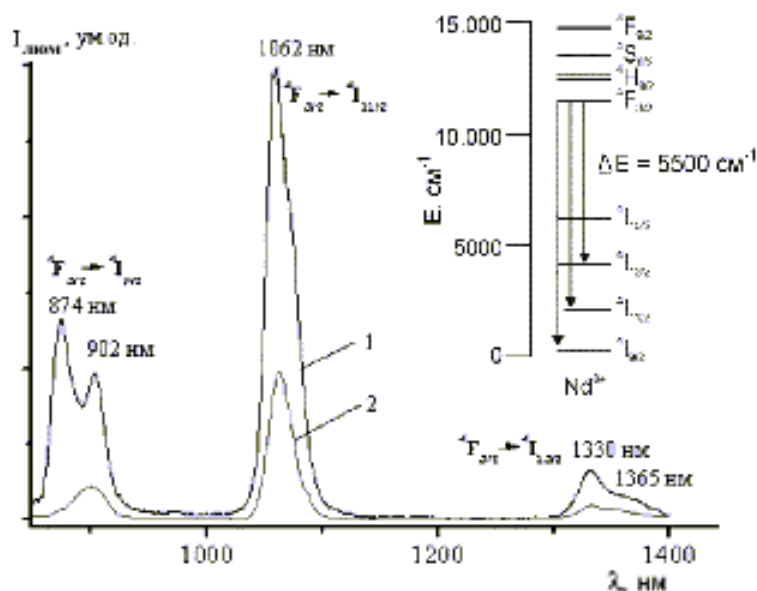


Рис. 5. Спектри люмінесценції розчинів моно- (1) та гетероядерного (2) комплексів неодиму з  $\text{H}_4\text{EDDS}$  ( $\lambda_{365} = 365$  нм, 77 К,  $C_{\text{Ln}} = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $\text{H}_2\text{O}$ ). Вставка: схема енергетичних рівнів іона неодиму (III).

відповідають переходу  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ , менш інтенсивні ( $\lambda_{\text{макс}} = 1060$  та 1062 нм, для моно- та гетерометалічного комплексу відповідно). На відміну від попередніх зразків, у моноядерному комплексі перехід  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  розщеплений на дві практично однаково інтенсивні компоненти з максимумами при 874 та 902 нм. Перехід  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$  менш інтенсивний, однак також з більш вираженим розщепленням на дві компоненти, одна з яких проявляється в більш довгохвильовій області ( $\lambda_{\text{макс}} = 1365$  нм). У гетероядерному комплексі таких змін не спостерігається, що вказує на те, що іон цинку утворює зв'язки з донорними атомами ліганду. Подібний набір розщеплень відповідних смуг є, ймовірно, наслідком викривлення симетрії координаційного поліедру іона  $\text{Nd(III)}$  в монометалічних сполуках. При цьому координаційний вузол  $f$ -металу не змінюється (якщо взяти до уваги відсутність суттєвих зсувів основних переходів). Інтегральна інтенсивність зразків при 77 К дещо зменшується у порівнянні з твердим станом, однак тенденція зменшення сигналу в гетерометалічній системі зберігається.

Пояснити отримані дані можна двома причинами. Одна з них полягає у тому, що випро-

мінювальні переходи іонів неодиму достатньо сильно зазнають впливу височастотних коливань молекул розчинника, зокрема молекул води ( $\nu(\text{O}-\text{H}) = 3200\text{—}3600$   $\text{cm}^{-1}$ ), оскільки величина енергетичного зазору ( $\Delta E$ ) між основним і збудженим рівнем ( ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ) становить  $5500$   $\text{cm}^{-1}$  (рис. 5, вставка). Це пояснює відсутність сигналу в розчинах відповідних сполук, у тому числі і монокомплексів  $\text{Nd(III)}$ . Також можна припустити, що прояв  $4f$ -люмінесценції в гетерометалічних комплексах у твердому вигляді, що виключає коливання молекул води, забезпечується за рахунок перекривання спектрів люмінесценції цинквмісного фрагменту зі смугами поглинання іонів  $\text{Nd(III)}$ , тобто з переходами  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4D_{3/2}$  (354 нм) та  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$  (432 нм).

**ВИСНОВКИ.** Синтезовані та досліджені гетерометалічні комплекси неодиму (III) та цинку (II) з етилендіаміндіан-

тарною кислотою. Показано, що монометалічний комплекс цинку, який має меншу стійкість, ніж відповідний комплекс неодиму, виступає як "будівельний блок" для одержання гетеробіядерної сполуки шляхом екзокоординації додаткових іонів металів. Гетероядерні комплекси на кілька порядків стійкіше моноядерних за рахунок утворення додаткових зв'язків або металоціклів з донорними атомами ліганду.  $\text{H}_4\text{EDDS}$  реалізує максимальну дентатність при утворенні зв'язків з іоном  $\text{Nd}^{3+}$ , а координаційна сфера іона  $\text{Zn}^{2+}$  формується містковими  $\beta$ -карбоксільними групами ліганду та внутрішньосферними молекулами води. На основі співставлення спектрофотометричних і люмінесцентних характеристик моноядерного та гетероядерного комплексів неодиму показано, що в ГМК координаційний вузол  $f$ -металу не змінюється, але зменшується інтенсивність та квантовий вихід люмінесценції.

**РЕЗЮМЕ.** Синтезированы новые гетерометаллические комплексы неодима и цинка с этилендиаминдиантарной кислотой. Показано, что синтез  $f$ - $d$ -гетероядерных комплексов целесообразно проводить на основе  $d$ -металльного блока. Установлены области существования различных форм комплексов в зависи-

мости от pH растворов, оценена их устойчивость. Найдено, что в ГМК ион  $Nd^{3+}$  связан с двумя  $\alpha$ - и одной  $\beta$ -карбоксильными группами и атомом азота NH- группы лиганда, а координационная сфера иона  $Zn^{2+}$  сформирована атомами кислорода  $\beta$ -карбоксильной группы молекулы edds, выполняющей мостиковую функцию, и молекулами воды.

**SUMMARY.** Novel heterometallic complexes of neodymium and zinc with ethylenediaminedisuccinate acid were synthesized. The appropriateness of *f-d*-heteronuclear complexes' synthesis on the basis of *d*-metal block was shown. The regions of existence of different forms of complexes depending on pH of the solution were established and the stability of complexes was estimated. It was shown that in heterometallic complexes  $Nd^{3+}$  ion is bonded with two  $\alpha$ - and one  $\beta$ -carboxyl groups and nitrogen atom of NH-group of ligand while the coordination sphere of  $Zn^{2+}$  ion is formed by oxygen atoms of  $\beta$ -carboxyl group of edds molecule acting as a bridging group and water molecules. By comparison of spectrophotometric and luminescence properties of neodymium mononuclear and heteronuclear complexes it was shown that in heterometallic complex coordination polyhedron doesn't change but the luminescence intensity and its quantum efficiency decrease.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Пилипенко А.Г. Разнолигандные и разнометалльные комплексы и их применение в аналитической химии. -М.: Химия, 1983.
2. Lehn J.M. Supramolecular Chemistry. -Weinheim: VCH, 1995.
3. Ковалева И.Б., Митрофанова Н.Д., Мартыненко Л.И. и др. // Журн. неорган. химии. -1990. -35, № 6. -С. 1503—1508.
4. Корнев В.И., Валяева В.А., Векишин В.В. // Координац. химия. -1990. -16, № 11. -С. 1521—1525.
5. Фридман А.Я., Ершова С.Д., Дятлова Н.М. // Журн. неорган. химии. -1979. -24, № 7. -С. 1909—1913.
6. Filippova G., Ciomea V., Shova S. et al. // Poster Abstr. Ukrainian-Polish-Moldavian Symposium Supramolecular Chemistry. -Kyiv (Ukraine). -2003. -P. 121.
7. Засурская Л.А., Рыбаков В.Б., Позняк А.Л., Польшова Т.Н. // Координац. химия. -2000. -26, № 7. -С. 526—533.
8. Полякова И.Н., Сергиенко В.С., Позняк А.Л., Стопоянская Л.В. // Журн. неорган. химии. -1999. -44, № 9. -С. 1454—1458.
9. Mishra G.K., Singh K.P., Krishna V. // J. Indian Chem. Soc. -2002. -79, № 9. -P. 753—754.
10. Vucci R., Magri A.D., Magri A.L., Napoli A. // Polyhedron. -2000. -19, № 24—25. -P. 2421—2425.
11. Безрукавникова И.М., Польшова Т.Н., Порай-Кошиц М.А. и др. // Кординац. химия. -1991. -17, № 6. -С. 770—776.
12. Soldanova J., Pavelcik F., Majer J. // Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. -1981. -3, № 7. -P. 921—925.
13. Zasurskaya L.A., Polynova T.N., Pis'menskaya E.B., Poznyak A.L. // Kristallografiya (Russ.) (Crystallogr. Rep.). -1997. -42, № 1. -P. 107—111.
14. Kanamori K., No K.I., Maeda H. et al. // Inorg. Chem. -1994. -33. -P. 5547—5551.
15. Полякова И.Н., Позняк А.Л., Сергиенко В.С. // Кристаллография. -2006. -53, № 6. -С. 1065—1071.
16. Полякова И.Я., Фридман А.Я., Темкина В.Я. // Координац. химия. -1985. -11, № 4. -С. 467—471.
17. Ковалева И.Б., Митрофанова Н.Д., Мартыненко Л.И. и др. // Журн. неорган. химии. -1990. -35, № 6. -С. 1503—1508.
18. Корнев В.И., Валяева В.А., Векишин В.В. // Координац. химия. -1990. -16, № 11. -С. 1521—1525.
19. Трунова Е.К., Бережницкая А.С., Макофрик Т.А., Мазуренко Е.А. // Вопросы химии и хим. технологии. -2005. -№ 3. -С. 28—31.
20. Трунова Е.К., Бережницкая А.С., Груша В.В. // Укр. хим. журн. -2004. -70, № 9. -С. 7—9.
21. Порай-Кошиц М.А., Польшова Т.Н., Пожидаев А.И. // Журн. структур. химии. -1974. -15, № 5. -С. 1117—1126.
22. Пожидаев А.И., Неронова Н.Н., Польшова Т.Н., Порай-Кошиц М.А. // Там же. -1972. -13, № 3. -С. 738—743.
23. Дроботенко В.В. Балабанов С.С., Сторожева Т.И. // Вестн. Нижегород. ун-та. -2007. -№ 6. -С. 72—76.
24. Смола С.С., Витильская В.К., Русакова Н.В., Коровин Ю.В. // Вестн. Одесск. ун-та. -2009. -14, № 3. -С. 11—21.
25. Смола С.С., Русакова Н.В., Марцинко Е.Э. и др. // Укр.хим. журн. -2009. -75, № 7. -С. 34—39.
26. Петрик В.И. Антистоксовы соединения и материалы на их основе. -Иркутск: Областная типография № 1, 2012.
27. Жердева В.В. Савицкий А.П. // Успехи биолог. химии. -2012. -52. -С. 315—362.
28. Трунова Е.К., Мазуренко Е.А., Макофрик Т.А., Роговцов А.А. // Вопросы химии и хим. технологии. -2001. -№ 4. -С. 28—31.
29. Yatsimirskii K.B., Davidenko N.K. // Coord. Chem. Rev. -1979. -27, № 3. -P. 223—273.
30. Холин Ю.В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения. -Харьков: Фолио, 2000. -С. 264—281.
31. Neal J.A., Rose N.J. // Inorg. Chem. -1973. -12, № 6. -P. 1226—1232.
32. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.