

КРИСТАЛІЧНІ СТРУКТУРИ ТА СПЕКТРОСКОПІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСІВ ЛАНТАНОЇДІВ З АМІНОКАРБОКСИФОСФОНОВИМИ КИСЛОТАМИ (огляд)

О. К. Трунова

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України,
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ 03142, Україна
e-mail: trelkon@gmail.com*

Огляд присвячено новому класу комплексонів – амінокарбоксифосфоновим кислотам та металокомплексам лантаноїдів на їхній основі. Інтерес до подібних сполук зумовлений специфічністю будови молекул АКФК, що містять різнотипні функціональні ацидо-групи (карбоксильні та фосфонові) при одному основному атому азоту, які істотно відрізняються основністю, зарядом, стереохімією і розміром. Це забезпечує широкий набір координаційних можливостей лігандів, що найбільш повно задовольняють просторовим вимогам іона-комплексоутворювача та дозволяє отримувати полімерні структури незвичайної будови у кристалічному стані. У статті узагальнено літературні дані, отримані різними авторами щодо дослідження будови та спектральних властивостей амінокарбоксифосфонатів 4-*f*-металів у розчинах та кристалах, розглянуто їхні термічні властивості, особливості структури, перспективи створення на їхній основі поліфункціональних матеріалів технічного призначення.

Ключові слова: комплекси, амінокарбоксифосфонати, лантаноїди, кристалічна структура, люмінесценція.

ВСТУП. Фосфонові кислоти, функціоналізовані карбоксильними групами, є універсальними лігандами, оскільки і карбоксильні, і фосфонові групи, які здатні зв'язуватися з іонами лантаноїдів (III), можуть набувати різних режимів координації в різних експериментальних умовах, що забезпечує різноманітність структур

комплексів. Протягом останніх двох десятиліть багато уваги дослідники приділяли хімії фосфонатів металів для їхнього потенційного застосування в областях каталізу, іонного обміну, протонної провідності, хімії інтеркаляції, фотохімії та хімії матеріалів[1–4]. Використання біфункціональних або багатфункціональних аніонних

одиниць, таких як біфосфонати, амінофосфонати або амінокарбоксифосфонати, виявилося ефективним методом отримання нових матеріалів із мікропористими, шаруватими або відкритими каркасними структурами [5–11]. Амінокарбоксифосфонові кислоти (АКФК) є хорошими лігандами для створення орґано-неорґанічних гібридних відкритих каркасів [12–15].

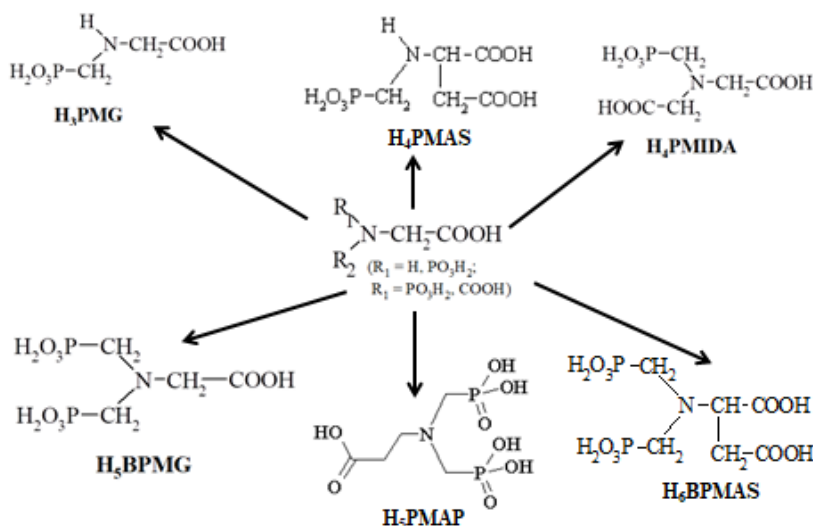
На сьогодні в літературі комплексам лантанодів (Ln) з амінокарбоксифосфоновими кислотами, їхнім структурним особливостям і фізико-хімічними властивостями присвячено незначну кількість праць [16–21], причому відомості про люмінесцентні властивості сполук дуже обмежені. Більшість робіт, присвячених амінокарбоксифосфонатам Ln(III), засновані на рентгеноструктурному аналізі монокристалів, хоча низька розчинність і погана кристалічність цих сполук є перешкодами для більш масштабних структурних досліджень. Проте з'ясування структури лантанодних амінокарбоксифосфонатів є дуже важливим, оскільки ці сполуки можуть проявляти корисні люмінесцентні властивості у видимій та ближній ІЧ-облас-

ті [22, 23], бути придатними для створення нових люмінесцентних гібридних матеріалів [24, 25] тощо.

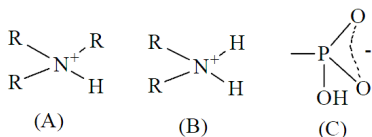
ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Загальна характеристика амінокарбоксифосфонових кислот

Амінокарбоксифосфонові кислоти є порівняно новим класом полідентатних орґанічних кислот (їх почали досліджувати з 80-х рр. ХХ ст.), які належать до моноамінних комплексонів змішаного типу. Біля донорного атома азоту вони містять два різні типи кислотних залишків – карбонову і фосфонову групи, що забезпечує їхню високу координаційну здатність відносно металів різної природи. Основними представниками амінокарбоксифосфонатів є похідні гліцину N-(фосфометил)гліцин (H_3PMG), N-(фосфометил)амінодіоцтова кислота (H_4PMIDA), N-(фосфометил)аміноянтарна кислота (H_4PMAS), N,N-біс(фосфометил)гліцин (H_5BPMG), N,N'-біс(фосфометил)-2-пропіонова кислота (H_5PMAP), N,N'-біс(фосфометил)аміноянтарна кислота (H_6BPMAS):



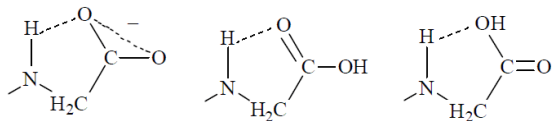
Амінокарбоксифосфонові комплексо-ни – це слабкі поліосновні кислоти, в яких при конкуренції кислотних груп першою депротонується фосфоновна група ($pH \sim 1$) внаслідок її підвищеної кислотності порівняно з карбоксильною. Як у водних розчинах, так і в кристалічному стані амінокарбоксифосфонати мають бетаїнову (цвіттер-іонну) будову з локалізацією протону на атомі азоту з утворенням позитивно зарядженого центру (А) або (В), та негативного – на фосфонат-іоні (С):



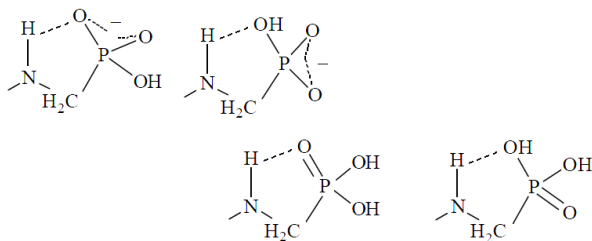
Необхідно зазначити, що зі збільшенням основності кислот та зміною характеру кислотних груп міцність зв'язку $N \rightarrow H^+$ збільшується в ряду $H_3PMG < H_4PMIDA < H_5BPMG < H_5PMAR < H_6BPMAS < H_4PMAS$.

При дисоціації амінокарбоксифосфонових кислот посилюються внутрішньо- та міжмолекулярні взаємодії між їхніми функціональними групами, за рахунок чого можливе утворення мононітрило-Н-циклів наступних типів [26]:

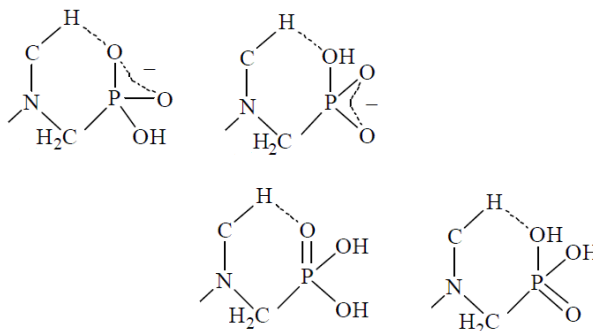
- нітрилокарбоксильні:



- амінометилфосфонові:



- цикли зі слабким водневим зв'язком $C-H \dots O$:



Найбільш стійкими є аміноалкілфосфонові Н-цикли за участі атомів кисню фосфонових груп як акцепторів протонів, в яких кожен атом водню утворює по одному Н-циклу и по одному міжмолекулярному водневому зв'язку (ММВЗ). Поява в молекулах АКФК додаткових протонуваних пропіонатних груп дає можливість утворення ще одного або 2-х нітрилокарбоксильних Н-циклів. При цьому внутрішньомолекулярні водневі зв'язки (ВМВЗ) є більш слабкими, ніж в амінокарбоксилатних комплексах, оскільки ВМВЗ типу $N-H \dots O-P$ суттєво слабші, ніж ВМВЗ $N-H \dots O-C$, тобто утворення Н-циклів на основі внутрішньомолекулярних взаємодій $N-H \dots O$ з карбоксильними атомами кисню має вторинний характер. З цієї ж причини у амінокарбоксифосфонових комплексах ММВЗ є значно міцнішим внаслідок збільшення атомів водню при атомі азоту та зниження їхньої здатності до впливу на атоми кисню, що посилює конкурентоспроможність ММВЗ [27]. Саме слабкість ВМВЗ призводить до утворення різноманітних за стехіометрією молекул класу змішаних комплексів. Молекули мають конформаційну нежорсткість і легко змінюють конформацію під впливом

ММВЗ. Нітрилокарбоксилатні Н-цикли являють собою потенційні матриці, які програмують місця координації катіона металу в хелаті при комплексоутворенні та формування відповідної структури комплексів. Зі збільшенням кількості фосфонових груп у молекулах АКФК збільшується як стабільність вже утворених хелатних Н-циклів, так і їхня кількість, але для всіх вказаних вище амінокарбоксифосфонових кислот найбільш стійким є фосфогліциновий цикл, який руйнується лише у кислому середовищі.

На основі конформаційного аналізу молекул амінокарбоксифосфонових кислот можна запропонувати способи їхньої координації при комплексоутворенні з металами за різних значень рН: 1) у дуже кислих розчинах буде відбуватися монодентатна координація або утворення одного хелатного циклу (гліциновий, β -аланіновий або амінофосфоновий); 2) в області рН 2–5

можливе замикання двох металоциклів, сполучених за атомом азоту; 3) при рН > 6 буде відбуватися тридентатно-циклічна координація іонів металів з утворенням β -аланінатних циклів [27].

Координаційні сполуки лантаноїдів з амінокарбоксифосфоновими кислотами

Однією з перших праць, присвячених вивченню координаційних сполук Ln з АКФК, є робота польських учених [18], в якій методом рентгеноструктурного аналізу досліджено структуру комплексу Eu(III) з N-фосфометилгліцином (H_3PMG) $Eu_2(NO_3PCH_2NH_2CH_2COO)_2(H_2O)_8(ClO_4)_4$ ($EuPMG$). Комплекс було отримано з водних розчинів перхлорату Eu при мольному співвідношенні $Eu:L = 1:1$. Комплекс $EuPMG$ має полімерну структуру, яка містить два кристалографічно різні катіони Eu(III) і в якій іон європію координований функціональними групами PMG та атомами кисню перхлоратних груп (рис.1)

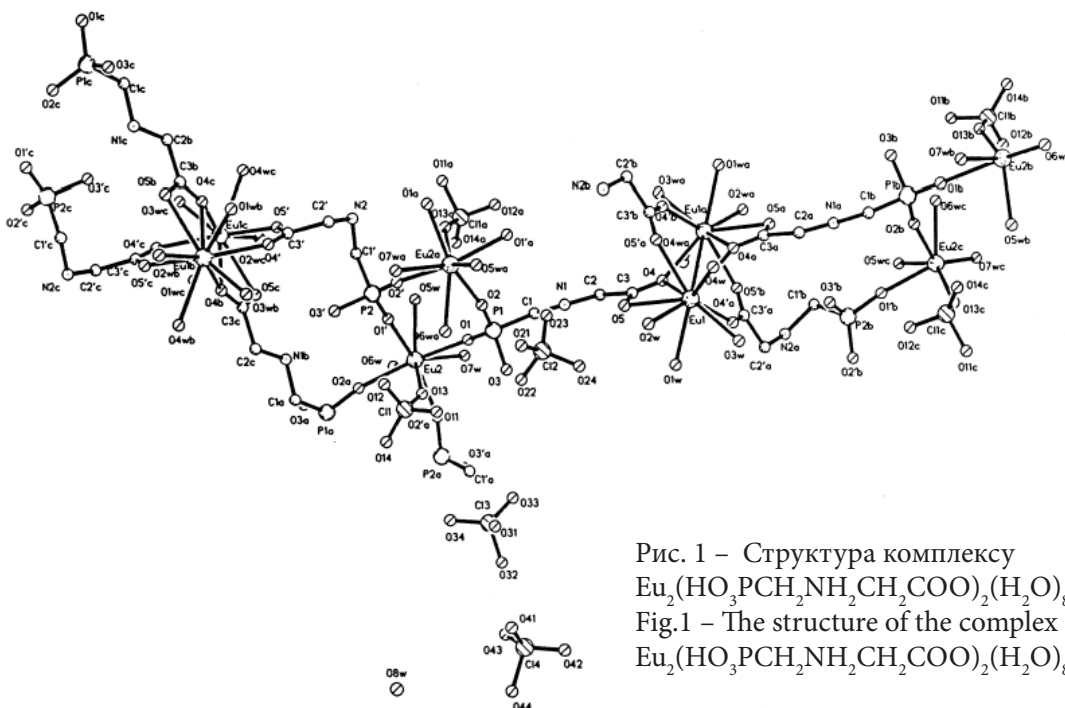


Рис. 1 – Структура комплексу $Eu_2(NO_3PCH_2NH_2CH_2COO)_2(H_2O)_8(ClO_4)_4$, [18]
Fig.1 – The structure of the complex $Eu_2(NO_3PCH_2NH_2CH_2COO)_2(H_2O)_8(ClO_4)_4$, [18].

Двовимірний координаційний полімер складається з двох типів димерних одиниць. Перший тип створено карбоксильними групами, які координуються до металу як монодентатно, так і хелатними містками, а другий тип створено фосфонатними групами. У фосфонатній димерній одиниці координація іонів металу відбувається за рахунок донорних атомів кисню HPO_3 -групи та двох атомів кисню двох перхлоратних іонів. У структурі існують дві нееквівалентні металеві позиції з восьми- і дев'яти координованими іонами Eu – Eu(1) та Eu(2). Кожен з іонів Eu(1) у фосфонатному димері має координаційне число 8 та містить у координаційній сфері чотири атоми кисню від фосфонових груп, три молекули води та один атом кисню з перхлорат-аніона. Катион Eu(2) з КЧ=9 у ланці карбонового димера складається з чотирьох атомів кисню карбоксильних груп, одного атома кисню монодентатної місткової карбоксилатної групи та чотирьох молекул води. Відстані М–М становлять 4,012 і 5,940 Å для карбоксильних і фосфонових димерів відповідно. Елементарна комірка комплексу складається з чотирьох одиниць $\text{Eu}_2(\text{PMG})_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{ClO}_4)_4$, в яких карбоксильні групи депротоновані, а фосфонові – частково протоновані.

Два центри симетрії іонів Eu у двох центросиметричних димерах кристала EuPMG добре підтверджені спектрами випромінювання (емісії) та збудження, записаними при 77 К у діапазоні переходу $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (рис. 2). Дві компоненти кристалу досить добре розділені шириною півсмуги, що дорівнює 23 і 20 cm^{-1} для двох європейських центрів. Відповідні смуги $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ розташовані за енергій 17301 і 17265 cm^{-1} і за тих же енергій реєструються в спектрах погли-

нання. Положення максимумів цих смуг відрізняються на 36 cm^{-1} , що можна розглядати як результат нефелокситичного ефекту для двох європейських центрів, зумовленого координацією Eu карбоксильних груп та фосфоновим зв'язком з іншими іонами Європію.

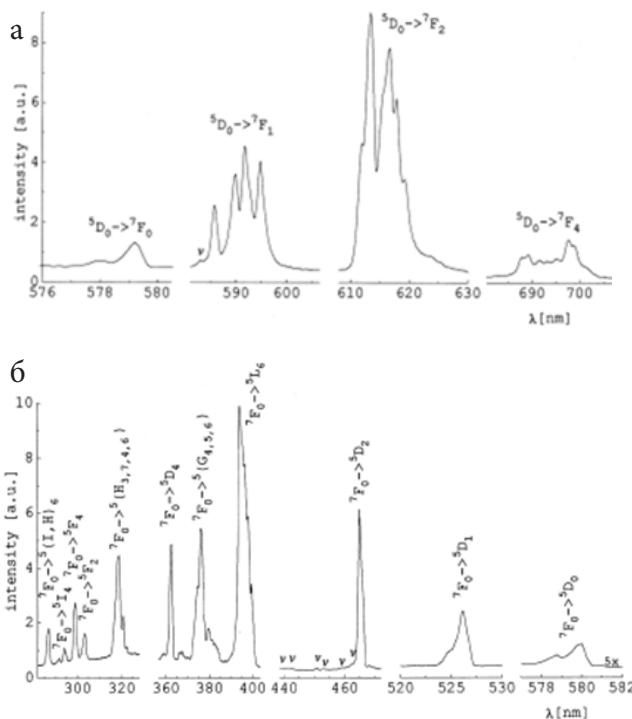


Рис. 2 – Спектри емісії (а) та збудження (б) комплексу EuPMG, [18]

Fig. 2 – Emission (a) and excitation (b) spectra of the EuPMG complex, [18].

Для КЧ=8 можливими є три координаційні багатогранники: додекаедр, який має симетрію, близьку до D_{2d} ; квадратна антипризма симетрії D_{4h} та двошاپкова тригональна призма симетрії C_{2v} . Для атома Eu(2) найбільш імовірна інтенсивність одного компонента в переході $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ є значно вищою і допускається правилом відбору. Для другого типу координації металу з КЧ = 9

можна припустити C_{4v} -симетрію для одношапкової квадратної антипризми і D_{3h} для тригональної призми. Симетрія C_{4v} , як і C_{2v} для КЧ= 8, досить добре відповідає кількості штарківських компонентів у спектрах випромінювання при 77 К, які спостерігаються у спектрах емісії комплексу (рис. 2, а). У смугах, які відповідають переходам $^5D_0 \rightarrow ^0F_J$ ($J=0, 1, 2, 4$), спостерігаються дві, п'ять, шість і вісім ліній. Судячи з даних РСА, симетрія іона $\text{Eu}(2)$ в карбоксильному оточенні визначається як D_{3h} , але деформація координаційних багатогранників є достатньо сильною.

У роботі [16] описано синтез комплексів лантаноїдів із N-фосфометилгліцином загальної формули $\text{LnC}_3\text{H}_5\text{NO}_5\text{P}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}(\text{III}) = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Er}$; $n = 1; 1,5; 2$). Водорозчинні фосфометилгліцинати $\text{Ln}(\text{III})$ було отримано осадженням гідроксидів відповідних лантаноїдів при молярно-

му співвідношенні $\text{Ln}:\text{L} = 1:2$ та $1:3$. Вихід комплексів, незалежно від іона лантаноїду, перевищував 90% (99% для La та Nd , 93% для Ce і 98% для Er). Комплекси погано розчиняються у воді та етиловому спирті, але легко розчиняються в мінеральних кислотах та аміачному буфері. Розчинність у воді досліджуваних комплексів змінюється в наступному порядку: $\text{ErPMG} < \text{NdPMG} < \text{CePMG} < \text{LaPMG}$.

Синтезовані сполуки були охарактеризовані методами ІЧ-спектроскопії, ДТА та РФА. Дифрактометричний аналіз показав, що лише ербій з H_3PMG утворює добре сформовані дрібні кристали. Інші комплекси випадають у вигляді порошків із невпорядкованою структурою.

На підставі аналізу ІЧ-спектрів комплексів (рис. 3, табл. 1) авторами було встановлено спосіб координації $\text{Ln}(\text{III})$ з N-фосфометилгліцином.

Табл. 1

Основні коливальні частоти (cm^{-1}) в ІЧ-спектрах комплексів $\text{Ln}(\text{III})$ з H_3PMG

Table 1.

Basic vibrational frequencies (cm^{-1}) and their assignments in the IR spectra of complexes $\text{Ln}(\text{III})$ with H_3PMG .

Коливання	H_3PMG	LaPMG	CePMG	NdPMG	ErPMG
$\nu(\text{COOH})$	1732	–	–	–	–
$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	1610–1550	1636	1624	1592	1653
$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	1420–1300	1410	1406	1413	1385
$\Delta\nu$	–	216	218	177,5	268
$\delta(\text{N}^+\text{H}_2)$	798	775	775	787	735
$\nu(\text{P}=\text{O})$	1094, 1032	1074, 989	1061, 993	1005, 972	1051, 991

Смуга валентних коливань недисоційованої карбоксильної групи, яка присутня в спектрі гліфосату) при 1732 cm^{-1} , у спект-

рах комплексу відсутня. Водночас для всіх комплексонатів зафіксовано смуги поглинання дисоційованих карбоксильних груп

в областях 1592–1653 і 1385–1413 cm^{-1} , які відносяться до $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ та $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ відповідно. Обчислюючи $\Delta\nu$ як різницю асиметричних та симетричних частот коливань дисоційованої карбоксильної групи, було виявлено, що карбокси-група в досліджуваних комплексах координована монодентатно.

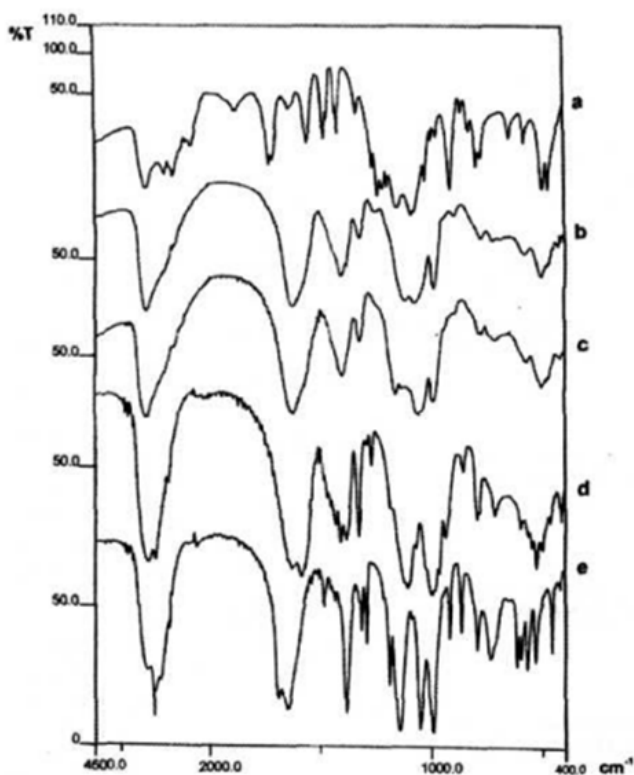


Рис. 3 – ІЧ-спектри H_3PMG (a), LaPMG (b), CePMG (c), NdPMG (d), ErPMG (e) [16]

Fig. 3 – IR spectra of H_3PMG (a), LaPMG (b), CePMG (c), NdPMG (d), ErPMG (e), [16].

У лантанідних комплексах дві смуги валентних коливань $\nu(\text{P}=\text{O})$, які характерні для фосфонової групи, зміщені у бік нижчих частот проти положення цих смуг в молекулі H_3PMG , що вказує на координацію PO_3 -групи з іонами металів. Сму-

ги деформаційних коливань $\delta(\text{N}^+\text{H}_2)$ при 1558,5 cm^{-1} у спектрах комплексів не виявляються і, ймовірно, зміщені у бік довгих частот, перекриваючись зі смугою дисоційованої карбоксильної групи. Смуги при 798 cm^{-1} зміщені у бік нижчих частот порівняно з положенням цих смуг у молекулі H_3PMG . Це вказує на зв'язок іонів лантанодів з атомом азоту аміногрупи. Таким чином, аналіз ІЧ-спектрів лантанідних комплексів гліфосату показав, що H_3PMG є тридентатним лігандом і координується до іонів Ln(III) атомом азоту аміногрупи та атомами кисню карбоксильної і фосфонової груп.

Термічний аналіз комплексів LnBPMG , проведений з використанням мас-спектрометрії газоподібних продуктів розкладання, показав, що термодеструкція сполук протікає в декілька стадій (рис. 4, табл. 2).

Комплекси LaBPMG , CeBPMG та ErBPMG розкладаються у 4 стадії, а комплекс NdBPMG – у 3 стадії. Аналіз мас-спектрів газоподібних продуктів розкладання (табл. 2) та кривих втрати маси (TG) показують, що кожен із комплексів містить кристалізаційну воду, і їхнє розкладання включає виділення CO_2 , NO , NO_2 , H_2O та H_2 .

Перша стадія термодеструкції комплексів (чіткі піки на кривих DTG) – процес дегідратації – відбувається в діапазоні температур 50–215°C (Δm коливається від 3,5 до 14,5%) і супроводжується невеликими ендотермічними ефектами за $t \sim 140^\circ\text{C}$. Наступні стадії розкладання пов'язані з екзотермічними процесами окислення проміжних продуктів, що супроводжуються виділенням газоподібних продуктів: CO_2 , NO та NO_2 .

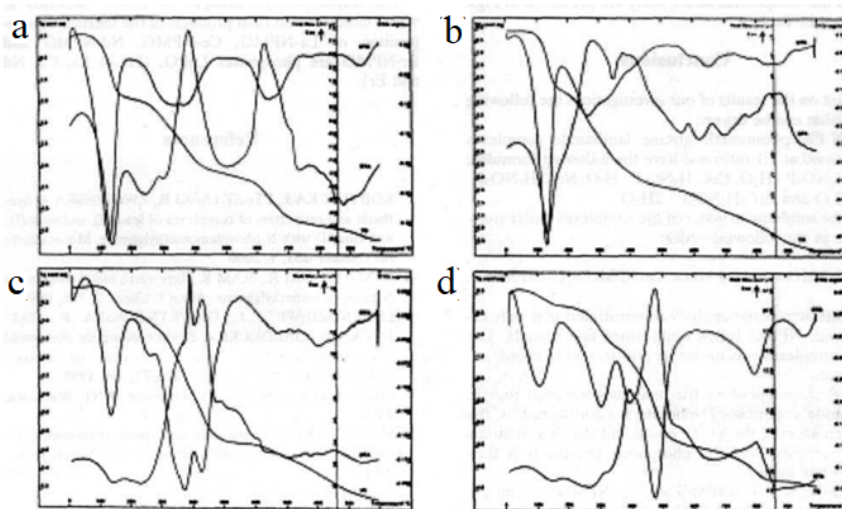


Рис. 4 – Термограми комплексів LaPMG (a), CePMG (b), NdPMG (c), ErPMG (d), [16]

Fig. 4 – Thermogram of the complex of complexes LaPMG (a), CePMG (b), NdPMG (c), ErPMG (d), [16].

Табл. 2

Результати термічного аналізу комплексів LnPMG·nH₂O

Table 2.

Results of thermal analysis of LnPMG·nH₂O complexes.

Комплекс	Процес розкладання					
	Стадія	Діапазон t, °C	Δm, %	Термoeфект*, °C	Газоподібні продукти	Тверді продукти
LaPMG·H ₂ O	I	50–210	14,5	↓, 136	H ₂ O	*
	II	210–520	17,2	↑, 380	H ₂ , CO ₂ , NO, NO ₂	**
	III	520–790	12,2	↑, 625	CO ₂ , NO, NO ₂	LaPO ₄ , La ₂ P ₄ O ₁₃ , LaPO ₄
	IV	790–1000	3,2	↓, 870	-	-
CePMG·H ₂ O	I	60–190	9,6	↓, 134	H ₂ O	*
	II	190–540	15,3	↑, 236, 377	H ₂ , CO ₂ , NO, NO ₂	**
	III	540–715	3,5	↑, 580, 660	CO ₂ , NO	CePO ₄
	IV	715–1000	6,0	↑, 870	CO ₂ , NO, NO ₂	CePO ₄
NdPMG·1,5H ₂ O	I	80–215	3,5	↓, 145	H ₂ O	
	II	212–560	17,2	↑, 280, 1393, 436	H ₂ , CO ₂ , NO, NO ₂	
	III	560–1000	7,6	↑, 860	CO ₂ , NO, NO ₂	NdPO ₄
ErPMG·2H ₂ O	I	45–180	2,2	↓, 145	H ₂ O	***
	II	180–350	5,5	↓, 264	H ₂ O, CO ₂	*
	III	350–630	14,0	↑, 389, 473	H ₂ , CO ₂ , NO, NO ₂	**
	IV	630–1000	5,4	↑, 800	CO ₂ , NO, NO ₂	ErPO ₄

* Сполука дегідратується та частково розкладається; ** Сполуку не ідентифіковано;

*** Сполука частково дегідратована; *↓ – ендоефект, ↑ – екзоефект.

Термічна стійкість фосфометилгліцинатів лантанідів збільшується в послідовності



Дифрактометричний аналіз спектрів, отриманих за 900°C, показує, що кінцевими продуктами термічного розкладання LnPMG є LnPO_4 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}$).

Дослідження комплексів лантаноїдів (Pr(III) , Nd(III) , Gd(III)) з N-(фосфометил)гліцином у водних розчинах проводили у роботі Пангунурі та Рама, які визначили їхні константи стійкості за допомогою методу рН-потенціометричного титрування [17]. Експеримент проводили у водних розчинах у діапазоні рН 2–7 за співвідношень $M : L = 1:1$ та $1 : 2$ (табл. 3.3).

Табл. 3

Формальні константи стійкості комплексів Ln(III) з H_3PMG ($T=303\text{K}$, $\mu=0,1\text{ M}$ (KNO_3))

Table 2.

Formal stability constants of Ln(III) complexes with H_3PMG ($T=303\text{K}$, $\mu=0.1\text{ M}$ (KNO_3)).

Іон металу	Константи стійкості		
	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg \beta_2$
H^+	9,95	5,46	15,41
Pr(III)	11,31	9,15	20,46
Nd(III)	11,80	9,61	21,41
Gd(III)	12,25	10,00	22,25

Значення констант стійкості для зазначених вище іонів металів можна розмістити у ряд: $\text{Pr(III)} < \text{Nd(III)} < \text{Gd(III)}$, що узгоджується зі значеннями іонного радіусу, який зменшується від Pr(III) до Gd(III) . Порівняння стійкості фосфометилгліци-

натів лантанідів із відповідними імінодіацетатними комплексами ($\lg K_1$ та $\lg K_2$ для імінодіацетатів Pr(III) , Nd(III) та Gd(III) дорівнюють 6,44; 6,50; 6,68 і 4,78; 4,89; 5,39 відповідно) показує, що заміна в молекулі комплексу однієї карбоксильної групи на фосфонову призводить до підвищення стійкості комплексів майже у 1,5 рази.

У роботах [31, 32] синтезовано та досліджено комплекси Ln(III) (Pr , Nd , Gd , Ho , Er) із фосфометиламіноянтарною (H_4PMAS , L^1) та біс(фосфометил)-2-пропіоною (H_5PMAP , L^2) кислотами. Автори детально проаналізували електронні спектри поглинання водних розчинів комплексів і на підставі зміщення смуг надчутливих переходів для кожного з досліджуваних комплексів лантаноїдів ($^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_0$, $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$ для Pr(III) ; $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$ для Nd(III) ; $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{G}_5$, $^3\text{H}_5$, $^3\text{H}_6$, $^5\text{F}_2$, $^3\text{F}_2$, $^5\text{G}_2$, $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{G}_6$, $^5\text{F}_1$ для Ho(III) ; $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{G}_{11/2}$ і $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$ для Er(III)) було розраховано сили осциляторів (P) та значення параметра ковалентності ($b^{1/2}$). Показано, що збільшення сил осциляторів переходів у комплексах Nd(III) та Er(III) порівняно з комплексами Pr(III) та Ho(III) зумовлено відмінностями у будові координаційного оточення іона лантаноїду у відповідних комплексах внаслідок утворення сполук різного складу. Значення параметра $b^{1/2}$, що характеризує ступінь ковалентності зв'язку лантаноїд – ліганд, свідчить про збільшення ковалентності зв'язку при переході від комплексів Pr(III) до Er(III) .

За даними елементного аналізу твердих амінокарбоксифосфонатів автори встановили утворення еквімолярних (Pr , Ho , Er) або димерних (Nd , Gd) комплексів загального складу $\text{Ln}_n(\text{L}^{1,2})_n \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ($n=1;2$, $m=2;3$).

На підставі аналізу ІЧ-спектрів було

запропоновано будову досліджуваних лантанід-вмісних амінокарбоксифосфонатів. Ймовірно, що у випадку еквімолярних комплексів координаційне оточення іона лантанойду формується атомами кисню фосфонової та α - та β -карбоксильних груп, атомом азоту молекули PHMAS та 3-ма молекулами води. У разі димерів ліганд виявляє дентатність 4 щодо одного іона металу. Координаційна ємність центрального атома доповнена двома молекулами води, а β -карбоксильна група ліганду є містковою.

У всіх синтезованих комплексах Nd(III) з АКФК спостерігається 4f-люмінесценція в ближній ІЧ-області, причому інтенсивність люмінесценції комплексів у розчинах значно нижча, ніж у твердому стані, оскільки в розчинах відбувається більш суттєва дезактивація збудженого стану іона лантанойду на О–Н-осциляторах координованих молекул води, що проявляється у низькому сигналі люмінесценції. Але при переході від водних розчинів комплексів до твердих зразків структура спектрів люмінесценції та положення максимумів спектральних ліній не змінюється, що є наслідком відсутності суттєвих структурних змін найближчого оточення Nd(III) в обох агрегатних станах. Порівняння люмінесцентних характеристик амінокарбоксифосфонатів Nd із неодимвмісними амінокарбоксилатами (наприклад, з етилендіаміндисукуцинатом Nd) показує, що комплекси NdPMAP/NdPHMAS мають тенденцію до невеликого збільшення інтенсивності люмінесценції порівняно з NdEDDS. Це, скоріше за все, зумовлено різною будовою комплексів, яка відрізняється розмірами і кількістю хелатних циклів. При комплексоутворенні EDDS утворює три 5-членні (один етилендіаміно-

вий і два гліцинових) та два 6-членні β -аланінові цикли [33], а у комплексі NdPMAP утворюються два 5-членні амінофосфонових та один 6-членний β -аланіновий металоцикли. Розташування циклів за системою 5–6–5 виявляється енергетично більш привабливим, ніж 6–5–6. Тобто, в амінокарбоксифосфонатах неодиму реалізується менш жорстка структура, ніж у комплексі на основі EDDS і в останніх іон неодиму є більш координаційно насиченим.

Як вже було зазначено, багато досліджень амінокарбоксифосфонатних комплексів Ln(III) проведено за методом PCA. Використовуючи N-(фосфонометил)імінодіоцтову кислоту (H_4PMIDA), автори [19] отримали низку ізоструктурних хіральних лантанойдних карбоксилат-фосфонатів $Ln(HPMIDA)(H_2O)_2 \cdot H_2O$ ($Ln(III) = Gd, Tb, Dy, Y, Er, Yb, Lu$). Встановлено, що асиметрична одиниця комплексів складається з одного іона Ln(III), аніонів HPMIDA, двох аквалігандів та решіткової молекули води (рис. 5, а). Іон лантанойду хелатує 8 молекул HPMIDA тетрадентатним способом ($1N+3O$), один карбоксилатний та один фосфонатний кисень із двох інших аніонів $HPMIDA^{3-}$. Координаційна сфера лантанойдів доповнюється двома аквалігандами та решітковою молекулою води. Геометрія координаційного поліедра Ln(III) відповідає викривленій двошарковій тригональній призмі. Аніон HPMIDA є гексадентатним лінкером: він хелатує з іоном Ln(1) і утворює містки з двома іншими іонами Ln. Одна карбоксильна група H_4PMIDA є монодентатною, а друга – бідентатно-містковою. При цьому фосфонові група є монопротонованою.

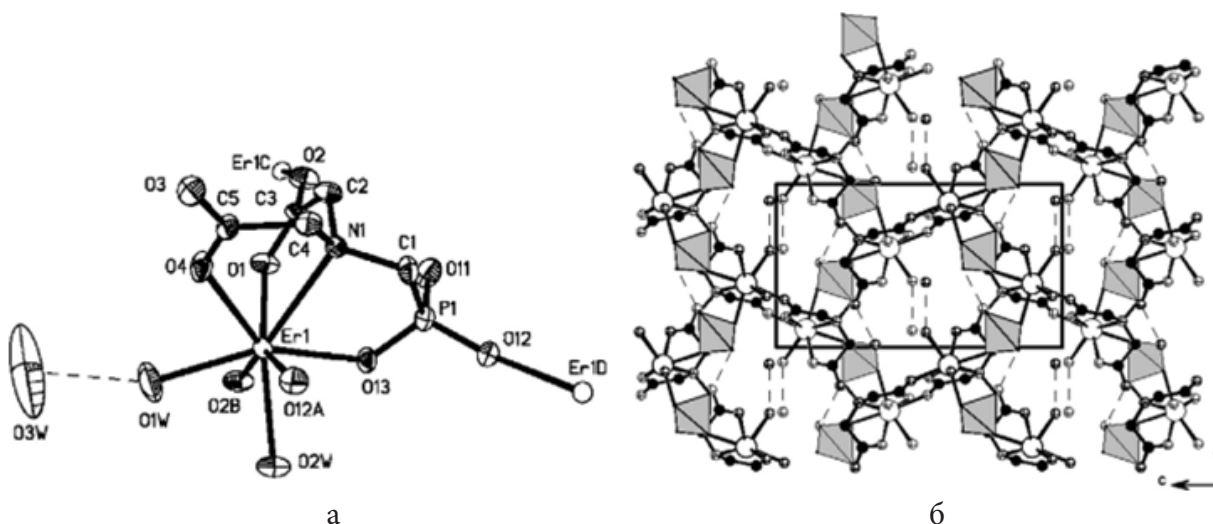


Рис. 5 – Асиметрична одиниця комплексу $\text{Er}(\text{HPMIDA})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (а) та загальний вид структури вздовж осі a (б) [19]
 Fig. 5 – The asymmetric unit of the complex $\text{Er}(\text{HPMIDA})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (a) and the general view of the structure along the a axis (b), [19].

Хелатуючі одиниці $\text{Ln}(\text{HPMIDA})$ з'єднані між собою містковими карбоксилатними та фосфонатними групами у тривимірну мережу зі спіральними тунелями вздовж осі a (рис. 5, б). Тунель утворений 10-членними кільцями, що складаються з шести іонів $\text{Ln}(\text{III})$ і чотирьох фосфонатних груп. Розмір тунелю становить близько $5,6 \times 12,9 \text{ \AA}$. Молекули решіткової води розташовані у тунелях і утворюють міцні водневі зв'язки з аквалігандами. Також водневі зв'язки утворюються між некоординованими карбоксилатними та фосфонатними атомами кисню.

Дослідження люмінесценції синтезованих сполук показали, що тербієвий комплекс демонструє чотири дуже сильні характеристичні смуги випромінювання $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($J = 6; 5; 4; 3$) при 490 нм, 547 нм, 582 нм і 622 нм відповідно. Час життя $\text{Tb} (^5\text{D}_4)$ для $\lambda_{\text{ex,em}} = 380, 488 \text{ нм}$ складає близько 1 мс (рис. 6).

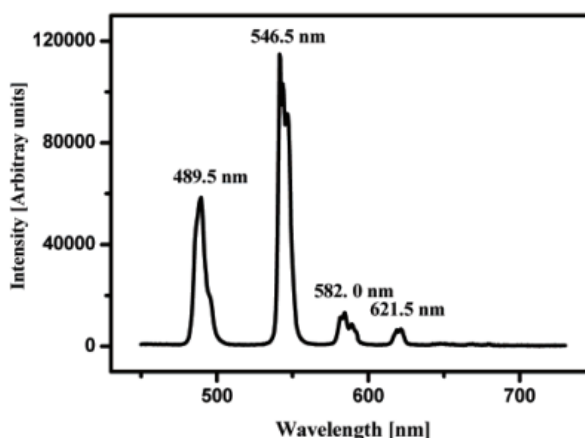


Рис. 6 – Спектр випромінювання твердотілого комплексу $\text{Tb}(\text{HPMIDA})$ [19]
 Fig. 6 – Emission spectrum of solid-state complex $\text{Tb}(\text{HPMIDA})$, [19].

У спектрах комплексу Er є лише одна дуже широка смуга випромінювання у видимій області при 406 нм. Автори пояснюють відсутність смуг випромінювання в ближньому ІЧ-діапазоні сполуки $\text{Er}(\text{III})$

ефектом гасіння люмінесцентного стану високочастотними коливальними молекулами води.

Гідротермальним методом синтезу було отримано два нових комплекси La(III) з N,N-біс(фосфометил)гліцином: $\text{La}(\text{H}_2\text{BPMG})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I) та $\text{La}(\text{H}_2\text{BPMG})(\text{H}_2\text{O})$ (II) [20]. Структура комплексу I має шарувату архітектуру, де дев'ятикоординаний іон La^{3+} пов'язаний 7 фосфонатними атомами кисню від 5 $\text{H}_2\text{BPMG}^{-3}$ -аніонів та 2 молекулами води. Карбоксилатна група ліганду BPMG залишається протонованою і бере участь у міжшаровому водневому зв'язку (рис. 7, а, б). Аніон $\text{H}_2\text{BPMG}^{-3}$ є се-

мидентатним – він бідентатно зв'язаний з одним іоном La^{3+} за допомогою фосфонатної групи та іншими іоном La^{3+} за допомогою двох атомів кисню з двох фосфонатних груп. Тобто, фосфоновна група виявляє в цьому комплексі місткову-хелатну функцію. Взаємозв'язок іонів La^{3+} містковими фосфонатними лігандами сприяє утворенню 2D-шаруватої архітектури, в якій сусідні шари утримуються водневими зв'язками через атоми кисню карбоксильної групи, некоординованими фосфонатними атомами кисню, аквалігандами та молекулами решіткової води (рис. 7, б). Відстань між шарами становить близько 12,0 Å.

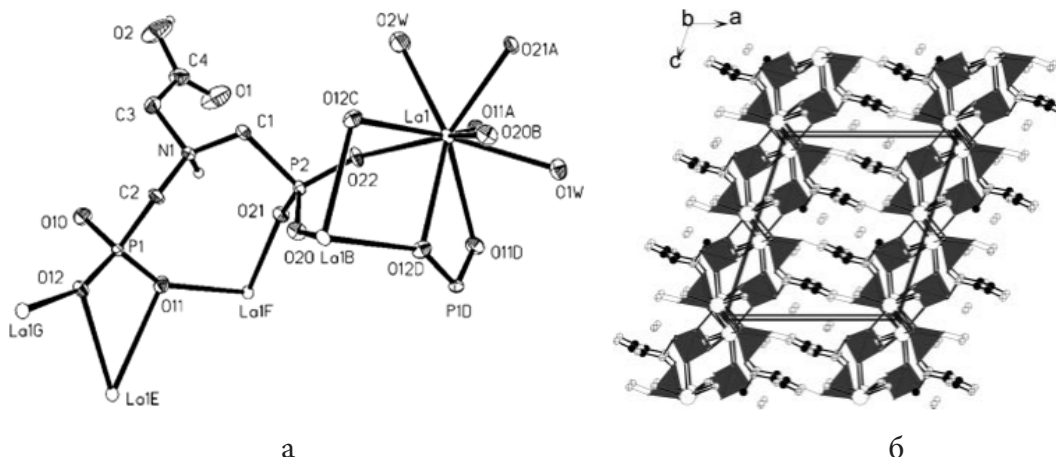


Рис. 7 – Асиметрична одиниця комплексу $\text{La}(\text{H}_2\text{BPMG})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (а) та загальний вид структури вздовж осі b (б), [20]

Fig. 7 – Asymmetric unit of the complex $\text{La}(\text{H}_2\text{BPMG})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (a) and the general view of the structure along the b axis (b), [20].

Асиметрична одиниця комплексу II складається з одного іона La^{3+} , одного $\text{H}_2\text{BPMG}^{-3}$ -аніона та акваліганду (рис. 8, а). Іон La^{3+} є восьмикоординованим п'ятьма фосфонатними атомами кисню з чотирьох молекул біс(фосфометил)гліцину, двома карбоксилатними атомами кисню іншого фосфонатного ліганду та аквалігандом.

Режим координації фосфонат-аніона у комплексі II відрізняється від комплексу I. Однопротонувана фосфонатна група є бідентатною і з'єднується з двома іонами La^{3+} . Повністю депротонувана друга фосфонатна група є тридентатною і з'єднана хелатно-містковим способом з трьома іонами La^{3+} . На відміну від комплексу I, кар-

боксильна група амінокарбоксифонатного ліганду в комплексі **II** депротонована і утворює 4-членне хелатне кільце [La(1)–

O(2)–C(4)–O(1)] (рис. 8, а). При цьому аміногрупа у сполуці залишається протонованою.

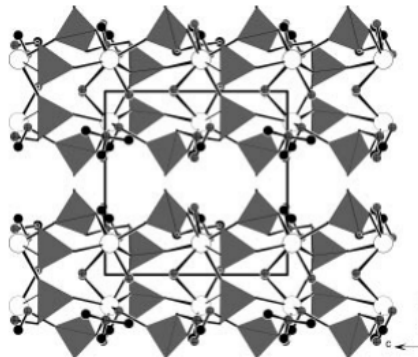
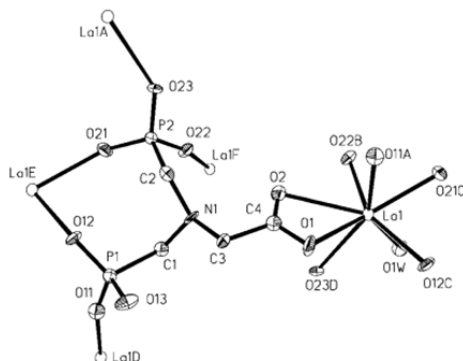


Рис. 8 – Асиметрична одиниця комплексу $\text{La}(\text{H}_2\text{BPMG})(\text{H}_2\text{O})$ (а) та загальний вид структури вздовж осі b (б) [20]

Fig. 8 – Asymmetric unit of the complex $\text{La}(\text{H}_2\text{BPMG})(\text{H}_2\text{O})$ (a) and the general view of the structure along the b axis (b), [20].

Кристалічну структуру комплексу празеодиму з карбоксиетилфосфонатом $\text{Pr}[\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2]$ визначено Серпаджі та Фереєм [34]. Іон празеодиму (III) має КЧ=7 і зв'язаний з п'ятьма атомами кисню чотирьох фосфонатних груп і двома кисневими атомами карбоксильних груп (рис. 9, а). Три фосфонатні групи є містковими і бідентат-

но-циклічно зв'язують іон $\text{Pr}(1)$ з трьома іншими іонами $\text{Pr}(\text{III})$, четверта фосфонова група хелатує атом $\text{Pr}(1)$. Тобто, у сполуці $\text{Pr}[\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2]$ група PO_3^{-2} має дентатність 5. Катіони $\text{Pr}(\text{III})$ зв'язані між собою бідентатними μ_2 -містковими атомами кисню двох карбоксильних груп.

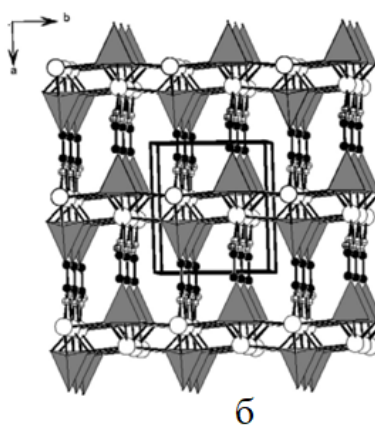
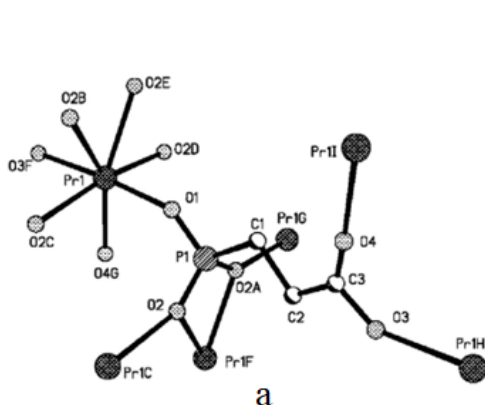
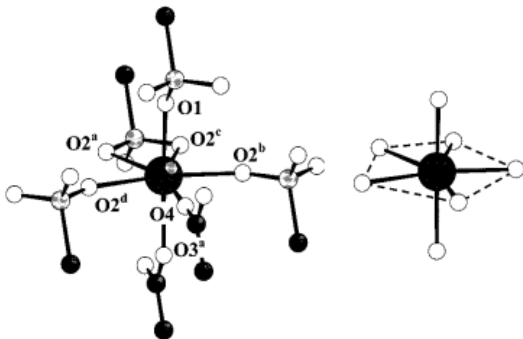


Рис. 9 – Асиметрична одиниця $\text{Pr}[\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2]$ (а) та загальний вид структури вздовж осі c (б), [34]

Fig. 9 – Asymmetric unit $\text{Pr}[\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2]$ (a) and the general view of the structure along the c axis (b), [34].

Координаційний багатогранник Pr(III) відповідає викривленій пентагональній біпіраміді:



Взаємозв'язок між іонами Pr(III) через фосфонатні і карбоксилатні групи призводить до формування 2D-полімерної структури, в якій сусідні шари додатково зшиваються органічними групами ліганду в стовпчасту шарувату структуру з відстанню між проміжними шарами $\sim 8,36$ Å (рис. 9, б).

Кристалічна структура сполуки $\text{Pr}[\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2]$ має спільні риси як із біфосфонатами, так і з бікарбоксилатами Pr. Три типи структур містять ланцюги поліедрів лантаноїду, спряжених по ребрах багатогранника, що призводить до спільного параметра елементарної комірки, який приблизно відповідає подвоєній відстані Ln-Ln в ланцюзі (8,348(1) Å для $\text{PrH}[\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PO}_3]$, 8,132(1) Å для $[\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2]_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ та 7,190(1) Å для $\text{Pr}[\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2]$). Кожна елементарна комірка демонструє більший параметр комірки, безпосередньо пов'язаний з довжиною вуглецевого ланцюга органічної молекули між двома фрагментами ($2 \times 9,556(1)$ Å для $\text{PrH}[\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PO}_3]$, $2 \times 9,938(1)$ Å для $[\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2]_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ та $8,362(1)$ Å для $\text{Pr}[\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2]$). Але якщо фрагменти з різним оточенням Pr добре розділені у бікарбоксилатах, то у біфосфонатах

та амінокарбоксифосфонатах ці фрагменти безпосередньо пов'язані групами $-\text{PO}_3^{2-}$ і $-\text{CO}_2$, що призводить до щільної стовпчастої шаруватої структури і не дозволяє утворити відкритий каркас, як у бікарбоксилатах.

У роботі [35] описано новий тривимірний комплекс лантаноїдів з карбоксил-фосфонову кислоту $\text{HO}_2\text{C}-\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}-\text{CH}_2-\text{PO}_3\text{H}_2$, отриману з піперидин-4-карбонової кислоти за реакцією Манніха. Комплекс $\text{Pr}_4(\text{H}_2\text{O})_7[\text{O}_2\text{C}-\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}-\text{CH}_2-\text{PO}_3]_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ має тривимірну структуру, побудовану багатогранниками PrO_8 і PrO_9 та карбоксифосфонатними іонами. Поліедри PrO_8 і PrO_9 мають правильну або ледь викривлену геометрію одношапкової квадратної антипризми відповідно. Структурі комплексу притаманна одновимірна неорганічна підмережа, яка побудована з ланцюгів рідкісноземельних поліедрів зі спільними ребрами, з'єднаних між собою через органічні кислоти, створюючи таким чином структуру з відкритим каркасом (рис.10, а). Незважаючи на стеричні вимоги органічних фрагментів, у структурі присутні невеликі канали вздовж осей *b* і *c*, які заповнені некоординованими молекулами води (рис.10, б).

У неорганічному ланцюзі іони Pr(III) з'єднані фосфонатними та карбоксилатними групами. Зустрічаються також моноденатні карбоксилатні групи, які завершують координаційну сферу іонів лантаноїдів. Ці неорганічні ланцюги пов'язані між собою через органічні фрагменти карбоксилат-фосфонатних лігандів у тривимірну структуру з малими порами. Комплекс $\text{Pr}_4(\text{H}_2\text{O})_7[\text{O}_2\text{C}-\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}-\text{CH}_2-\text{PO}_3]_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ стабільний до 523 К зі зворотнім процесом гідратації – дегідратації.

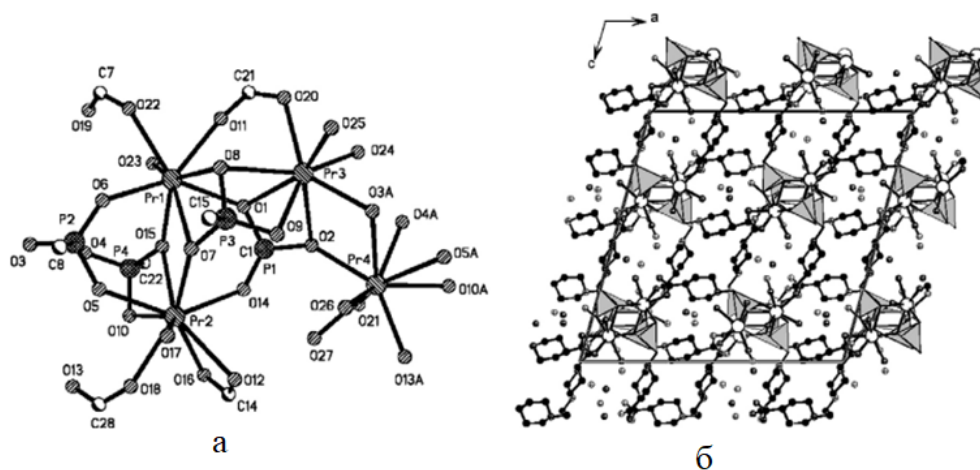


Рис. 10 – Координатне геометричне оточення навколо іона Pr(III) (а) та структура комплексу $\text{Pr}_4(\text{H}_2\text{O})_7[\text{O}_2\text{C}-\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}-\text{CH}_2-\text{PO}_3]_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (б), [35]
 Fig. 10 – Coordinating geometric environment around the Pr(III) ion (а) and the structure of the $\text{Pr}_4(\text{H}_2\text{O})_7[\text{O}_2\text{C}-\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}-\text{CH}_2-\text{PO}_3]_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ complex (b), [35].

Оптичні дослідження його ітрієвого аналога, легованого Eu(III) ($\text{Eu}/(\text{Y}+\text{Eu})=0,034$) (MIL-84(Y,Eu)), виявив значне червоно-помаранчеве випромінювання (рис. 11). У спектрах емісії спостерігають переходи іонів Eu^{3+}

з рівня $^5\text{D}_0$ на рівні $^7\text{F}_j$ ($j = 0, 1, 2, 3, 4$) при 575, 590, 610, 650 та 705 нм. Декілька слабких смуг у спектральному діапазоні, який відповідає переходу $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, вказують на кілька випромінюючих центрів Eu^{3+} у структурі.

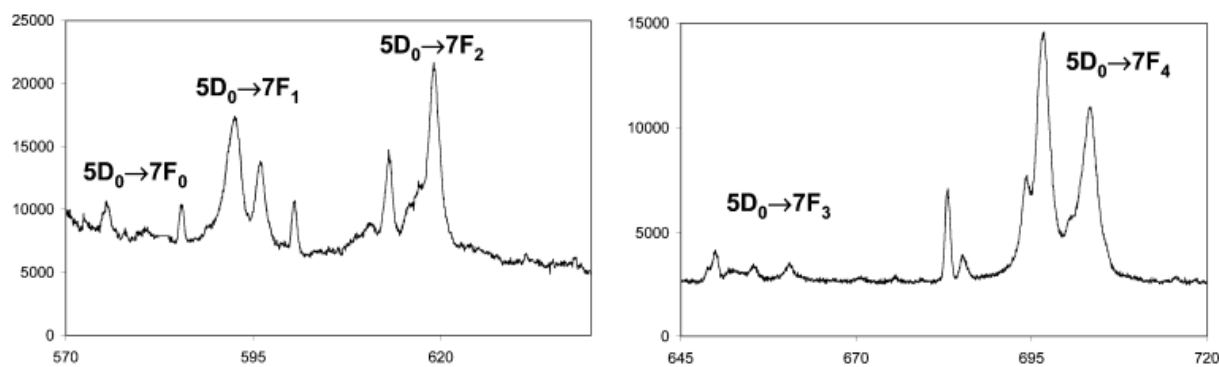


Рис. 11 – Спектри флуоресценції MIL-84(Y,Eu), ($\lambda_{\text{ex}} = 384,8$ нм, $T=298\text{K}$), [35]
 Fig. 11 – Fluorescence spectra of MIL-84(Y,Eu), ($\lambda_{\text{ex}} = 384,8$ нм, $T=298\text{K}$), [35].

Хіральні неорганічно-органічні гібридні матеріали з мікропористою архітектурою потенційно можуть бути застосовні в енантіоселективному розділенні та асиметрич-

ному каталізі [36–40]. (S)-пролін та його похідні демонструють високу енантіоселективність у каталізі, і вони здатні давати хороші виходи в багатьох каталітичних

реакціях [41–43]. Хоча в останні 20 років дослідники досягли значних успіхів у синтезі d-блокових хіральних комплексів із різними структурами на основі N-(фосфонометил)проліну [44–46], дослідження аналогічних комплексів з Ln(III) є дуже обмеженими. Автори [47] вперше отримали та структурно охарактеризували 4 ізоструктурні комплекси лантаноїдів із N-(фосфонометил)проліном $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{L})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ($\text{H}_3\text{L} = \text{N}-(\text{фосфонометил})\text{пролін}(\text{S})-\text{HO}_3\text{PCH}_2-\text{NHC}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$; Ln(III) = Tb, Dy, Eu, Gd). Комплекси мають 3D-супрамолекулярний каркас, який побу-

дований з 1D-триланцюгових спіральних ланцюгів. Усередині спірального ланцюга кожен іон Ln(III) октаедрично координований шістьма атомами кисню фосфонату з шести фосфонатних лігандів, а два сусідні іони Ln(III) з'єднані трьома фосфонатними лігандами (рис. 12, а). Кожний фосфонатний ліганд є бідентатно-містковим за рахунок координації до іона металу двох фосфонатних атомів кисню. Третій атом кисню фосфонату, карбоксильні та аміно-група залишаються некоординованими і беруть участь в утворенні широкої мережі водневих зв'язків.

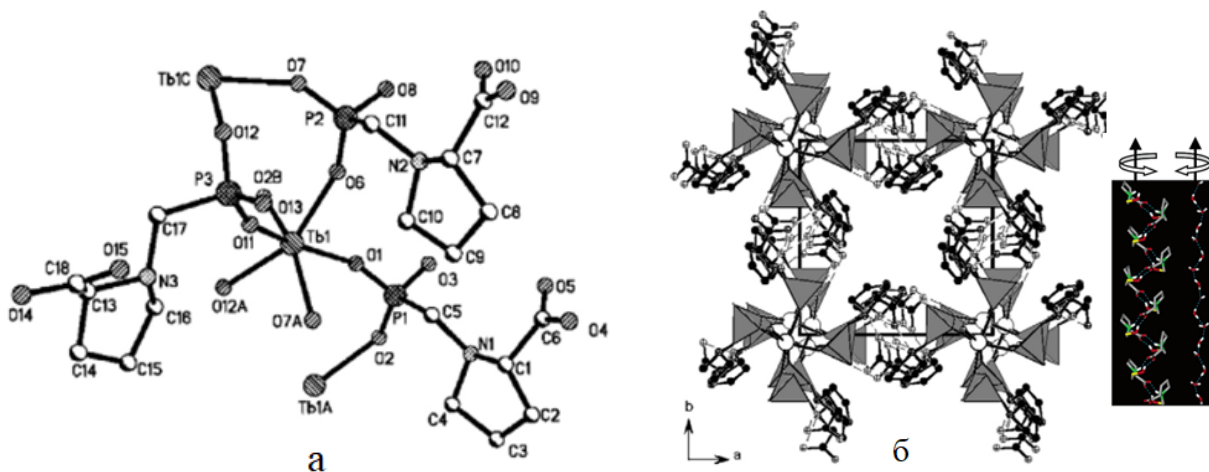


Рис. 12 – Асиметрична одиниця (а) та загальний вигляд структури $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{L})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ вздовж осі c (б). Ґраткові молекули води опущено для ясності[47].

Fig. 12 – Asymmetric unit (a) and general view of the $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{L})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ structure along the c axis (b). Lattice water molecules are omitted for clarity [47].

Спіральні ланцюги укладаються через водневі зв'язки, утворюючи 1D-трубчасті канали вздовж осі c (рис. 12, б). Цікаво, що в структурі в 1D-каналах розташовані одновимірні спіральні ланцюги води.

Сполуки Tb(III) та Eu(III) виявляють відповідно сильну зелену та червону флуоресцентну емісію у твердому стані за кімнатної

температури (рис. 13). Вільний ліганд H_3L має смуги флуоресценції при 371 та 425 нм, які можна віднести до $\pi^* \rightarrow \pi$ і $\pi^* \rightarrow n$ переходам відповідно. При зв'язуванні H_3L з іонами лантаноїдів у спектрах люмінесценції комплексів з'являються смуги, які характерні для відповідних іонів Ln(III), при цьому випромінювання вільного H_3L не

спостерігаємо, що передбачає перенесення енергії від фосфонатної групи до центральних іонів металу під час фотолюмінесценції.

Спектр люмінесценції комплексу Tb(III) складається з 5 переходів $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J=6;5;4;3$), які під дією кристалічного поля ліганду розщеплюються на 2 компоненти (481 і 488, 540 і 548, 582 і 595 нм). У спектрі перехід $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ більший за інтенсивністю, ніж інші переходи, що призводить до сильного зеленого світіння твердого зразка.

У спектрах люмінесценції Eu(III) спостерігається набір смуг, характерних для іона Eu^{3+} , які зумовлені переходами зі збудженого рівня 5D_0 на мультиплети основного підрівня 7F_J ($J=0 \div 4$). Найбільшу інтенсивність має смуга електро-дипольного переходу $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ з $\lambda_{\text{макс.}}$ при 652 та 700 нм, що призводить до яскраво-червоного випромінювання. При цьому інтенсивність $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ переходу збільшується зі зменшенням симетрії вузла Eu(III), тоді як перехід $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ строго заборонений в полі симетрії. Результати фотолюмінесценції показують, що Eu(III) в кристалі займає тільки одну нецентросиметричну позицію, що узгоджується з результатом РСА. Перехід $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (596 нм) є магнітно-дипольним і його інтенсивність змінюється залежно від напруженості кристалічного поля. Коефіцієнт інтенсивності $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ переходу до переходу $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ широко використовують як міру стану координації та симетрії вузла лантаноїдів. Для $[Eu(H_2L)_3] \cdot 2H_2O$ відношення інтенсивностей вказаних переходів дорівнює орієнтовно 4,6, що також вказує, що іони Eu(III) не знаходяться в центрі інверсії сполуки.

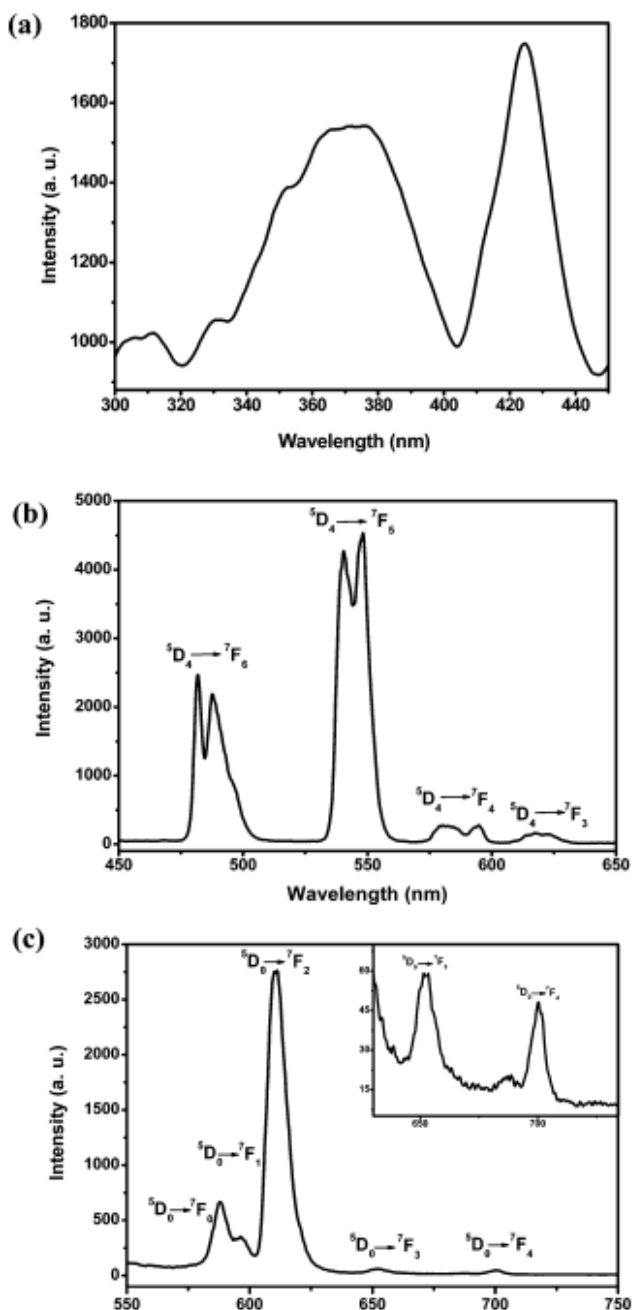


Рис. 13 – Спектри випромінювання вільного H_3L ($\lambda_{\text{exc}} = 235$ нм) (а), комплексу Tb(III) (б) та Eu(III) (с) ($\lambda_{\text{exc}} = 249$ нм), $T = 298$ К

Fig. 13 – Emission spectra of free H_3L ($\lambda_{\text{exc}} = 235$ nm) (a), complex Tb(III) (b) and Eu(III) (c) ($\lambda_{\text{exc}} = 249$ nm), $T = 298$ K.

Для визначення архітектурної жорсткості та постійної пористості синтезованих сполук автори провели дослід з визначення їхніх адсорбційних властивостей відносно N_2 , H_2O , CH_3OH та CH_3CH_2OH . Загальний вигляд оборотної ізотерми адсорбції є характерним для мікропористого матеріалу та вказує на постійну мікропористість та архітектурну стабільність вакуумованого каркасу. Розрахований об'єм пор сорбційного матеріалу дорівнює $0,029 \text{ см}^3/\text{г}$ при площі поверхні $80,93 \text{ м}^2/\text{г}$. Поглинання $N_2 = 29,14 \text{ см}^3$, що відповідає адсорбції 1,1 молекули N_2 1 формульною одиницею сполуки. Поглинання $H_2O = 38,41 \text{ мг/г}$ і складає 1,76 молекул H_2O на формульну одиницю, а поглинання $CH_3OH = 31,43 \text{ мг/г}$, що еквівалентно 0,8 молекулам CH_3OH на 1 формульну одиницю. Ці результати вказують, що молекули N_2 , H_2O і CH_3OH можуть дифундувати всередину мікропор, при цьому синтезовані сполуки зберігають свою структурну цілісність після циклів дегідратації – регідратації. Незважаючи на стабільну структуру каркасу, сорбційна здатність CH_3CH_2OH при 298 K для сполук не спостерігалася. Селективна сорбція N_2 , H_2O та CH_3OH може бути віднесена до малого отвору каналів у комплексів, що дозволяє дискримінувати ці молекули, які мають малі кінетичні діаметри.

Таким чином, аналіз наукової літератури показав, що сполуки лантаноїдів із N-(фосфометил)проліном є першими представниками гомохіральних пористих карбокси-фосфонатів лантаноїдів, що виявляють постійну пористість для селективної сорбції молекул. Успішний синтез цих сполук дає цінну інформацію для подальшого отримання інших гомохіральних пористих

каркасів фосфонатів лантаноїдів, які є багатообіцяючими матеріалами у таких сферах, як енантіоселективне розділення та гетерогенний асиметричний каталіз.

ВИСНОВКИ. На підставі аналізу експериментальних даних, наведених у цьому огляді, можна виділити низку факторів, що визначають особливості будови амінокарбоксифосфонатних комплексів лантаноїдів, які є загальними, незалежно від вихідної АКФК та природи металу. Загальним для металокомплексів є те, що вони є макромолекулярними полімерними сполуками завдяки містковій функції атомів кисню фосфонатних та/або карбоксильних груп. Кожен іон металу частіше пов'язаний з кількома (від двох до чотирьох) ацидо-групами ліганду, при цьому утворюються полімерно-ланцюгові (1D) або шаруваті (2D)-структури, які зміцнюються за рахунок розгалуженої системи водневих зв'язків типу $N-H\cdots O$ та $O-H\cdots O$, в яких беруть участь атоми водню аміногрупи, атоми кисню лігандів та молекули води. Багато амінокарбоксифосфонатів лантаноїдів утворюють координаційні полімери з незвичайною тривимірною структурою (3D) із спіральними каналами. Особливе значення при цьому має місток ($O-P-O$), що сприяє утворенню багаточленних металоциклів між сусідніми катіонами металів та лігандів. Амінокарбоксифосфонати як ліганди в комплексах лантаноїдів є гнучкими лігандами, які можуть набувати різних режимів координації залежно від багатьох факторів, таких як температура реакції, значення рН реакційного середовища, тип протианіона і розмір катіона лантаноїду. Більшість комплексів Ln -АКФК містять три 5-членних хелатних цикли з координацією іонів металів

атомами азоту та кисню карбоксильних та фосфонових груп. Фосфонова група завдяки не повністю реалізованій дентатності здатна виступати містком між катіонами металів або утворює розгалужену систему водневих зв'язків. Для комплексонів, що містять дві COOH -групи, можливе утворення додаткового гліцинового або 6-членного аланінового циклів.

Лантаноїдні амінокарбоксифосфонати проявляють гарні люмінесцентні властивості, що відкриває перспективи їхнього застосування у телекомунікаціях, особливо в ближньому ІЧ-діапазоні. Хіральні комп-

лекси лантаноїдів з АКФК також являють собою особливий інтерес через їхнє можливе застосування в гетерогенному каталізі та селективному розділенні газів.



Роботу виконано за фінансової підтримки НАН України в рамках держбюджетної теми 322Е «Створення нових гібридних, композиційних і полімерних матеріалів, легованих координаційними сполуками 3d- і 4f-металів на основі β -дикетонатів та карбоксилатних ациклічних лігандів». Номер державної реєстрації роботи 0122U001299.

CRYSTAL STRUCTURES AND SPECTROSCOPIC CHARACTERISTICS OF COMPLEXES OF LANTHANOIDES WITH AMINOCARBOXYPHOSPHONIC ACIDS (review).

O.K. Trunova

*V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine,
32/34 Academic Palladin ave., 03142 Kyiv,
Ukraine
e-mail: trelkon@gmail.com*

The review is devoted to a new class of complexones – aminocarboxyphosphonic acids and lanthanide metal complexes based on them. Interest in such compounds is due to the specificity of the structure of aminocarboxyphosphonic acids molecules, which contain various functional acid groups (carboxylic and phosphonic) at one main nitrogen atom, which differ significantly in basicity, charge, stereo-

chemistry and size. This provides a wide range of coordination possibilities of ligands, which most fully satisfy the spatial requirements of the complexing ion and allows obtaining polynuclear structures of an unusual structure in the crystalline state. The article summarizes the literature data obtained by various authors regarding the study of the structure and spectral properties of aminocarboxyphosphonates of 4-f metals in solutions and crystals, their thermal properties, structural features, prospects for creating multifunctional technical materials based on them are considered.

Key words: complexes, aminocarboxyphosphonates, lanthanides, crystal structure, luminescence.

ЛІТЕРАТУРА

1. Stein Sr E. W., Clearfield A., Subramanian M.A. Conductivity of group IV metal sulfophosphonates and a new class of interstratified metal amine-sulfophosphonates. *Solid State Ionics*, 1996. 83 (1–2). P. 113–124.
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(95\)00215-4](https://doi.org/10.1016/0167-2738(95)00215-4).

2. Alberti G., Constantino U. *Solid state supramolecular chemistry*. (Ed.: J. M. Lehn), Pergamon – Elsevier Science Ltd., London, 1996.
3. Clearfield A. Recent advances in metal phosphonate chemistry. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 1996.1 (2). P. 268–278.
[https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(96\)80094-5](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(96)80094-5).
4. Clearfield, A. (1998). Metal phosphonate chemistry. *Progress in inorganic chemistry*, 47. P. 371–510.
5. Rosi N.L., Eckert J., Eddaoudi M., Vodak D.T., Kim, J., O'Keeffe M., Yaghi, O.M. Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks. *Science*, 2003. 300 (5622), P. 1127–1129.
<https://doi.org/10.1126/science.1083440>.
6. Eddaoudi M., Kim, J. O'Keeffe M., Yaghi O.M. $\text{Cu}_2[\text{o-Br-C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2)_2]_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DMF})_8(\text{H}_2\text{O})_2$: A Framework Deliberately Designed To Have the NbO Structure Type. *Journal of the American Chemical Society*, 2002.124(3). P. 376–377.
<https://doi.org/10.1021/ja017154e>.
7. Costantino U., Nocchetti M., Vivani R. (Preparation, characterization, and structure of zirconium fluoride alkylamino-N,N-bis methylphosphonates: A new design for layered zirconium diphosphonates with a poorly hindered interlayer region. *Journal of the American Chemical Society*, 2002. 124 (28). P. 8428–8434.
<https://doi.org/10.1021/ja026124o>.
8. Gutschke S.O., Price D.J., Powell A. K., Wood P.T. Solvothermal Synthesis of the Canted Antiferromagnet $\{\text{K}_2[\text{CoO}_3\text{PCH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2)_2]\}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. *Angewandte Chemie International Edition*, 1999. 38 (8). P. 1088–1090.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19990419\)38:8<1088::AID-ANIE1088>3.0.CO;2-2](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19990419)38:8<1088::AID-ANIE1088>3.0.CO;2-2).
9. Gałdecka E., Gałdecki Z., Gawryszewska, I. P., Legendziewicz J. Structure of a novel polynuclear europium compound with N-phosphonomethylglycine: heptaqua perchloratodiu-4-N-phosphonomethylglycine-dieuropium (III) triperchlorate monohydrate, $[\text{Eu}_2(\text{HO}_3\text{PCH}_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_7(\text{ClO}_4)] \cdot 3\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. *New Journal of Chemistry*, 2000. 24(6). P. 387–391.
<https://doi.org/10.1039/B000230P>.
10. Stock N., Frey S.A., Stucky G.D., Cheetham A.K. Synthesis and characterization of two manganese phosphonocarboxylates: $\text{Mn}_3(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{COO})_2$ and $\text{Mn}_3(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2$. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 2000. (23). P. 4292–4296.
<https://doi.org/10.1039/B006411O>.
11. Costantino U., Nocchetti M., Vivani R. Preparation, characterization, and structure of zirconium fluoride alkylamino-N,N-bis methylphosphonates: A new design for layered zirconium diphosphonates with a poorly hindered interlayer region. *Journal of the American Chemical Society*, 2002.124 (28). P. 8428–8434.
<https://doi.org/10.1021/ja026124o>.
12. Lei C., Mao J.G., Sun Y.Q., Zeng H.Y., Clearfield A. $\{\text{Zn}_6[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CO}_2)(\text{CH}_2\text{PO}_3)]_6(\text{Zn})\}_4$ -Anion: The First Example of the Oxo-Bridged Zn_6 Octahedron with a Centered Zn (II) Cation. *Inorganic chemistry*, 2003. 42(20). P. 6157–6159.
<https://doi.org/10.1021/ic034137c>.
13. Song J.L., Mao, J.G. Syntheses, crystal structures and characterizations of new zinc(II) and lead(II) carboxylate-phosphonates. *Journal of molecular structure*, 2005.740 (1–3). P. 181–186.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2005.01.034>.
14. Ying S.M., Mao, J.G. Novel layered lead(II) aminodiphosphonates with carboxylate-sulfonate and 1, 3, 5-benzenetricarboxylate ligands as pendant groups or intercalated species. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2004. 2004(6). P. 1270–1276.
<https://doi.org/10.1002/ejic.200300607>.
15. Song J.L., Lei, C., Sun, Y.Q., Mao, J.G. Syntheses, characterizations and crystal structures

- of two lead (II) phosphonate–sulfonate hybrid materials. *Journal of Solid State Chemistry*, 2004.177 (7). P. 2557–2564.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.03.037>.
16. Ptaszynski B., Zwolinska A. Synthesis and properties of solid complexes of lanthanum, cerium, neodymium and erbium with N-phosphonomethylglycine. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2001.10 (4). P. 257–262.
17. Pangunoori R., Ram K. Rare Earth Metal Complexes of N-Phosphonomethyl Glycin. *Asian J. Chem.* 1995.7 (1). P. 223–229.
18. Legendziewicz J., Gawryszewska P., Gałdecka E., Gałdecki Z. Novel polynuclear compound of europium with N-phosphonomethylglycine: spectroscopy and structure. *Journal of alloys and compounds*, 1998. 275. P. 356–360.
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(98\)00339-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00339-9).
19. Mao J.G. Structures and luminescent properties of lanthanide phosphonates. *Coordination chemistry reviews*, 2007. 251 (11–12). P. 1493–1520.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2007.02.008>.
20. Tang S.F., Song J.L., Mao J.G. Syntheses, Crystal Structures, and Characterizations of a Series of New Layered Lanthanide Carboxylate-Phosphonates. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2006. 2006 (10). P. 2011–2019.
<https://doi.org/10.1002/ejic.200600039>.
21. Tang S.F., Song J.L., Li X.L., Mao J.G. Luminescent lanthanide (III) carboxylate – phosphonates with helical tunnels. *Crystal growth & design*, 2006. 6 (10). P. 2322–2326.
<https://doi.org/10.1021/cg060248l>.
22. Evans Christopher H. *Biochemistry of the Lanthanides*. Vol. 8. Springer Science & Business Media, 2013.
23. Guzik M., Boulon G., Guyot Y., Tomaszewicz E., Bieza M., Legendziewicz J., ...& Sobota M. Nd³⁺ Ion as a Structural Probe in Studies of Selected Oxide Host Lattices: Coupling the Low-Temperature High-Resolution Spectroscopic Techniques with Microscopy. In *Light-Matter Interactions Towards the Nanoscale*, 2022. (P. 175–217). Dordrecht: Springer Netherlands.
24. Song J.L., Lei C., Mao J.G. Syntheses, Crystal Structures, and Luminescent Properties of Novel Layered Lanthanide Sulfonate – Phosphonates. *Inorganic chemistry*, 2004. 43 (18). P. 5630–5634.
<https://doi.org/10.1021/ic049376u>.
25. Song J.L., Mao J.G. New Types of Blue, Red or Near IR Luminescent Phosphonate-Decorated Lanthanide Oxalates. *Chemistry – A European Journal*, 2005. 11 (5). P. 1417–1424.
<https://doi.org/10.1002/chem.200400889>.
26. Shkol'nikova L.M., Porai-Koshits M.A. Structure of the uncharged, anionic, and cationic forms of aminoalkylcarboxylic and aminoalkylphosphonic complexones. *Russian Chemical Reviews*, 1990. 59(7). P. 643–662.
<https://doi.org/10.1070/RC1990v059n07ABEH003548>.
27. Shkol'nikova L.M., Masyuk A.A., Khizbullin F.F. *et al.* X-ray diffraction structural investigation of organic complexone ligands. XVIII. Crystal and molecular structure of phosphonomethylglycine hemihydrochloride. *J Struct Chem.*, 1991. 31. P. 768–773.
<https://doi.org/10.1007/BF00752557>.
28. Meddeb-Limem S., Fredj A. B. Computational study of the dimerization of glyphosate: mechanism and effect of solvent. *RSC advances*, 2024. 14 (32). P. 23184–23203.
<https://doi.org/10.1039/D4RA04300F>.
29. Gokila A., Ayyappan S. Quantum chemical insight properties of glyphosine (N,N-Bis (phosphonomethyl) glycine)–a combined hf and density functional study. *Digest Journal of Nanomaterials & Biostructures (DJNB)*, 2021.16(2). P. 535–554.
<https://doi.org/10.15251/djnb.2021.162.535>.
30. Shovkova, G.V., Trunova, O.K., Gudima, A.O., Mishchenko, A.M. (2017) Conformational analysis of N-(phosphonomethyl)aminosuc-

- cinic acid anions in soils *Ukr. Chem. J.*, 2017. 83 (5). P. 26–34. [in Ukrainian].
31. Trunova E.K., Rusakova N.V., Berezhnitskaya A.S., Smola S.S., Snurnikova O.V., Makotrik T.A. Synthesis and spectral-luminescent properties of complexes of lanthanides with phosphonomethyl-aminosuccinic acid. *Ukr. Chem. J.*, 2011. 77 (12). P. 71–77. [in Russian].
32. Trunova O., Rusakova N. Luminescent properties of Nd (III) complexes with ethylenediamine-N, N'-disuccinic and N,N-bis (phosphonomethyl)-2-aminopropionic acids. *Ukrainian Chemistry Journal*, 2023. 89 (6). P. 55–70. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.89.06.2023.55-70>.
33. Trunova O.K., Mishchenko A.M., Makotryk T.O. Synthesis, spectral characterization and stability of the Nd(III) and Co(II) heterometallic complexes with aminopolycarboxylic acids. *Ukr. Chem. J.*, 2022. 88(2). P. 116–120. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.88.02.2022.116-130>.
34. Serpaggi F., Férey G. Hybrid Organic – Inorganic Frameworks (MIL-n). Hydrothermal Synthesis of a Series of Pillared Lanthanide Carboxyethylphosphonates and X-ray Powder ab Initio Structure Determination of MIL-19, $\text{Pr}[\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2]$. *Inorganic chemistry*, 1999. 38(21). P. 4741–4744. <https://doi.org/10.1021/ic981440i>.
35. Serre C., Stock N., Bein T., Férey G. Synthesis and characterization of a new three-dimensional lanthanide carboxyphosphonate: $\text{Ln}_4(\text{H}_2\text{O})_7[\text{O}_2\text{C}-\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}-\text{CH}_2-\text{PO}_3]_4(\text{H}_2\text{O})_5$. *Inorganic chemistry*, 2004. 43(10). P. 3159–3163. <https://doi.org/10.1021/ic035363p>.
36. Seeber G., Pickering A. L., Long D. L., Cronin L. Controlling dimensionality of silver (I) coordination networks with rigid aliphatic amino ligands: from a 2D to a 3D network of unprecedented topology comprising helical channels. *Chemical communications*, 2000. (16). P. 2002–2003. <https://doi.org/10.1039/B305188A>.
37. Prior T.J., Rosseinsky M. J. Chiral direction and interconnection of helical three-connected networks in metal-organic frameworks. *Inorganic chemistry*, 2003. 42(5). P. 1564–1575. <https://doi.org/10.1021/ic025775i>.
38. Inoue K., Imai H., Ghalsasi P.S., Kikuchi K., Ohba M., Ōkawa H., Yakhmi J.V.A Three-Dimensional Ferrimagnet with a High Magnetic Transition Temperature (TC) of 53 K Based on a Chiral Molecule. *Angewandte Chemie International Edition*, 2001. 40(22). P. 4242–4245. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20011119\)40:22<4242::AID-ANIE4242>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20011119)40:22<4242::AID-ANIE4242>3.0.CO;2-H).
39. Minguet M., Luneau D., Lhotel E., Villar V., Paulsen C., Amabilino D. B., Veciana J. An enantiopure molecular ferromagnet. *Angewandte Chemie International Edition*, 2002. 41(4). P. 586–589.
40. Qin, C., Xu, L., Wei, Y., Wang, X., Li, F. New Vanadium Phosphate $\{[(\text{phen})\text{V}^{\text{IV}}\text{O}]_2(\text{V}_2\text{O}_5)(\text{HPO}_4)_n\}$ with Chiral Layer Architecture. *Inorganic chemistry*, 2003. 42(9). 3107–3110. <https://doi.org/10.1021/ic026256i>.
41. Bøgevig A., Juhl K., Kumaragurubaran N., Zhuang, W., Jørgensen K.A. Direct organocatalytic asymmetric α -amination of aldehydes – a simple approach to optically active α -amino aldehydes, α -amino alcohols, and α -amino acids. *Angewandte Chemie International Edition*, 2002. 41(10). P. 1790–1793. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20020517\)41:10<1790::AID-ANIE1790>3.0.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020517)41:10<1790::AID-ANIE1790>3.0.CO;2-Y).
42. Duthaler R.O. Proline-Catalyzed Asymmetric α -Amination of Aldehydes and Ketones—An Astonishingly Simple Access to Optically Active α -Hydrazino Carbonyl Compounds. *Angewandte Chemie International Edition*, 2003. 42(9). P. 975–978. <https://doi.org/10.1002/anie.200390283>.
43. Dalko P.I., Moisan L. In the golden age of organocatalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004. 43(39). P. 5138–5175. <https://doi.org/10.1002/anie.200400650>.
44. Turner A., Jaffrès P.A., MacLean E.J., Villemin

- D., McKee V., Hix G.B. Hydrothermal synthesis and crystal structure of two Co phosphonates containing trifunctional phosphonate anions: $\text{Co}_3(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{PO}_3)_2$ and $\text{Co}_3(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{NC}_4\text{H}_7\text{-C}_2)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. *Dalton Transactions*, 2003. (7). P. 1314–1319. <https://doi.org/10.1039/B212266A>.
45. Yang B.P., Mao J.G., Sun Y.Q., Zhao H.H., Clearfield A. (2003). Syntheses, characterizations, and crystal structures of three new metal phosphonocarboxylates with a layered and a microporous structure. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2003. 2003 (23). P. 4211–4217. <https://doi.org/10.1002/ejic.200300363>.
 46. Shi X., Zhu G., Qiu S., Huang K., Yu J., Xu R. $\text{Zn}_2[(\text{S})\text{-O}_3\text{PCH}_2\text{NHC}_4\text{H}_7\text{CO}_2]_2$: a homochiral 3D zinc phosphonate with helical channels. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 2004. 43(47). 6482–6485. <https://doi.org/10.1002/anie.200460724>.
 47. Yue Q., Yang J., Li G.H., Li G.D., Chen J.S. Homochiral porous lanthanide phosphonates with 1D triple-strand helical chains: synthesis, photoluminescence, and adsorption properties. *Inorganic chemistry*, 2006. 45(11). P. 4431–4439. <https://doi.org/10.1021/ic060162h>.
- ### REFERENCES
1. Stein Sr E.W., Clearfield A., Subramanian M.A. Conductivity of group IV metal sulfophosphonates and a new class of interstratified metal amine-sulfophosphonates. *Solid State Ionics*. 1996. 83(1–2): 113–124. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(95\)00215-4](https://doi.org/10.1016/0167-2738(95)00215-4).
 2. Alberti G., Constantino U. *Solid state supramolecular chemistry*. (Ed.: J. M. Lehn), Pergamon – Elsevier Science Ltd., London, 1996.
 3. Clearfield A. Recent advances in metal phosphonate chemistry. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 1996. 1(2): 268–278. [https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(96\)80094-5](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(96)80094-5).
 4. Clearfield A. Metal phosphonate chemistry. *Progress in inorganic chemistry*. 1998. 47: 371–510.
 5. Rosi N.L., Eckert J., Eddaoudi M., Vodak D.T., Kim J., O'Keeffe M., Yaghi O.M. Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks. *Science*. 2003. 300(5622): 1127–1129. <https://doi.org/10.1126/science.1083440>.
 6. Eddaoudi M., Kim J., O'Keeffe M., Yaghi O.M. $\text{Cu}_2[\text{o-Br-C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2)_2]_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{DMF})_8(\text{H}_2\text{O})_2$: A Framework Deliberately Designed To Have the NbO Structure Type. *Journal of the American Chemical Society*. 2002. 124(3): 376–377. <https://doi.org/10.1021/ja017154e>.
 7. Costantino U., Nocchetti M., Vivani R. (Preparation, characterization, and structure of zirconium fluoride alkylamino-N,N-bis methylphosphonates: A new design for layered zirconium diphosphonates with a poorly hindered interlayer region. *Journal of the American Chemical Society*. 2002. 124 (28): 8428–8434. <https://doi.org/10.1021/ja026124o>.
 8. Gutschke S.O., Price D.J., Powell A. K., Wood P.T. Solvothermal Synthesis of the Canted Antiferromagnet $\{\text{K}_2[\text{CoO}_3\text{PCH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2)_2]\}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. *Angewandte Chemie International Edition*. 1999. 38 (8): 1088–1090. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19990419\)38:8<1088::AID-ANIE1088>3.0.CO;2-2](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19990419)38:8<1088::AID-ANIE1088>3.0.CO;2-2).
 9. Gałdecka E., Gałdecki Z., Gawryszewska P., Legendziewicz J. Structure of a novel polynuclear europium compound with N-phosphonomethylglycine: heptaqua perchloratodihydro-4-N-phosphonomethylglycine-dieuropium (III) triperchlorate monohydrate, $[\text{Eu}_2(\text{HO}_3\text{PCH}_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_7(\text{ClO}_4)] \cdot 3\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. *New Journal of Chemistry*. 2000. 24(6): 387–391. <https://doi.org/10.1039/B000230P>.
 10. Stock N., Frey S.A., Stucky G.D., Cheetham A.K. Synthesis and characterization of

- two manganese phosphonocarboxylates: $\text{Mn}_3(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{COO})_2$ and $\text{Mn}_3(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2$. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. 2000. **23**: 4292–4296. <https://doi.org/10.1039/B006411O>.
11. Costantino U., Nocchetti M., Vivani R. Preparation, characterization, and structure of zirconium fluoride alkylamino-N,N-bis methylphosphonates: A new design for layered zirconium diphosphonates with a poorly hindered interlayer region. *Journal of the American Chemical Society*. 2002. **124**(28): 8428–8434. <https://doi.org/10.1021/ja026124o>.
 12. Lei C., Mao J.G., Sun Y.Q., Zeng H.Y., Clearfield A. $\{\text{Zn}_6[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CO}_2)(\text{CH}_2\text{PO}_3)]_6(\text{Zn})\}_4^-$ Anion: The First Example of the Oxo-Bridged Zn_6 Octahedron with a Centered Zn (II) Cation. *Inorganic chemistry*. 2003. **42**(20): 6157–6159. <https://doi.org/10.1021/ic034137c>.
 13. Song J.L., Mao J.G. Syntheses, crystal structures and characterizations of new zinc(II) and lead(II) carboxylate-phosphonates. *Journal of molecular structure*. 2005. **740** (1–3): 181–186. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2005.01.034>.
 14. Ying S.M., Mao J.G. Novel layered lead(II) aminodiphosphonates with carboxylate-sulfonate and 1, 3, 5-benzenetricarboxylate ligands as pendant groups or intercalated species. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2004. 2004(6):1270–1276. <https://doi.org/10.1002/ejic.200300607>.
 15. Song J.L., Lei C., Sun Y.Q., Mao J.G. Syntheses, characterizations and crystal structures of two lead (II) phosphonate-sulfonate hybrid materials. *Journal of Solid State Chemistry*. 2004. **177** (7): 2557–2564. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.03.037>.
 16. Ptaszynski B., Zwolinska A. Synthesis and properties of solid complexes of lanthanum, cerium, neodymium and erbium with N-phosphonomethylglycine. *Polish Journal of Environmental Studies*. 2001. **10** (4): 257–262.
 17. Pangunoori R., Ram K. Rare Earth Metal Complexes of N-Phosphonomethyl Glycine. *Asian J. Chem*. 1995. **7** (1): 223–229.
 18. Legendziewicz J., Gawryszewska P., Gałdecka E., Gałdecki Z. Novel polynuclear compound of europium with N-phosphonomethylglycine: spectroscopy and structure. *Journal of alloys and compounds*. 1998. **275**: 356–360. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(98\)00339-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00339-9).
 19. Mao J.G. Structures and luminescent properties of lanthanide phosphonates. *Coordination chemistry reviews*. 2007. **251** (11–12): 1493–1520. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2007.02.008>.
 20. Tang S.F., Song J.L., Mao J.G. Syntheses, Crystal Structures, and Characterizations of a Series of New Layered Lanthanide Carboxylate-Phosphonates. *Eur. J. Inorg. Chem*. 2006. **2006** (10): 2011–2019. <https://doi.org/10.1002/ejic.200600039>.
 21. Tang S.F., Song J.L., Li X.L., Mao J.G. Luminescent lanthanide (III) carboxylate – phosphonates with helical tunnels. *Crystal growth & design*. 2006. **6** (10): 2322–2326. <https://doi.org/10.1021/cg060248l>.
 22. Evans, Christopher H. *Biochemistry of the Lanthanides*. Vol. 8. Springer Science & Business Media. 2013.
 23. Guzik M., Boulon G., Guyot Y., Tomaszewicz E., Bieza M., Legendziewicz J., ...& Sobota M. Nd^{3+} Ion as a Structural Probe in Studies of Selected Oxide Host Lattices: Coupling the Low-Temperature High-Resolution Spectroscopic Techniques with Microscopy. In *Light-Matter Interactions Towards the Nanoscale*. 2022. (P. 175–217). Dordrecht: Springer Netherlands.
 24. Song J.L., Lei C., Mao J.G. Syntheses, Crystal Structures, and Luminescent Properties of Novel Layered Lanthanide Sulfonate – Phosphonates. *Inorganic chemistry*. 2004. **43** (18): 5630–5634. <https://doi.org/10.1021/ic049376u>.
 25. Song J.L., Mao J.G. New Types of Blue, Red or

- Near IR Luminescent Phosphonate-Decorated Lanthanide Oxalates. *Chemistry—A European Journal*. 2005. **11** (5): 1417–1424. <https://doi.org/10.1002/chem.200400889>.
26. Shkol'nikova L.M., Porai-Koshits M.A. Structure of the uncharged, anionic, and cationic forms of aminoalkylcarboxylic and aminoalkylphosphonic complexones. *Russian Chemical Reviews*. 1990. **59**(7): 643–662. <https://doi.org/10.1070/RC1990v059n07ABEH003548>.
27. Shkol'nikova L.M., Masyuk A.A., Khizbullin F.F. *et al.* X-ray diffraction structural investigation of organic complexone ligands. XVIII. Crystal and molecular structure of phosphonomethylglycine hemihydrochloride. *J Struct Chem*. 1991. **31**: 768–773. <https://doi.org/10.1007/BF00752557>.
28. Meddeb-Limem S., Fredj A.B. Computational study of the dimerization of glyphosate: mechanism and effect of solvent. *RSC advances*. 2024. **14**(32): 23184–23203. <https://doi.org/10.1039/D4RA04300F>.
29. Gokila A., Ayyappan S. Quantum chemical insight properties of glyphosine (N,N-Bis (phosphonomethyl) glycine)—a combined hf and density functional study. *Digest Journal of Nanomaterials & Biostructures (DJNB)*. 2021. **16**(2): 535–554. <https://doi.org/10.15251/djnb.2021.162.535>.
30. Shovkova G.V., Trunova O.K., Gudima A.O., Mishchenko A.M. Conformational analysis of N-(phosphonomethyl)aminosuccinic acid anions in soils. *Ukr. Chem. J*. 2017. **83**(5): 26–34. [in Ukrainian].
31. Trunova E.K., Rusakova N.V., Berezhnitskaya A.S., Smola S.S., Snurnikova O.V., Makotrik T.A. Synthesis and spectral-luminescent properties of complexes of lanthanides with phosphonomethyl-aminosuccinic acid. *Ukr. Chem. J*. 2011. **77** (12): 71–77. [in Russian].
32. Trunova O., Rusakova N. Luminescent properties of Nd (III) complexes with ethylenediamine-N, N'-disuccinic and N,N-bis (phosphonomethyl)-2-aminopropionic acids. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2023. **89** (6): 55–70. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.89.06.2023.55-70>.
33. Trunova O.K., Mishchenko A.M., Makotryk T.O. Synthesis, spectral characterization and stability of the Nd(III) and Co(II) heterometallic complexes with aminopolycarboxylic acids. *Ukr. Chem. J*. 2022. **88**(2): 116–130. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.88.02.2022.116-130>.
34. Serpaggi F., Férey G. Hybrid Organic–Inorganic Frameworks (MIL-n). Hydrothermal Synthesis of a Series of Pillared Lanthanide Carboxyethylphosphonates and X-ray Powder ab Initio Structure Determination of MIL-19, $\text{Pr}[\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2]$. *Inorganic chemistry*. 1999. **38**(21): 4741–4744. <https://doi.org/10.1021/ic981440i>.
35. Serre C., Stock N., Bein T., Férey G. Synthesis and characterization of a new three-dimensional lanthanide carboxyphosphonate: $\text{Ln}_4(\text{H}_2\text{O})_7[\text{O}_2\text{C}-\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}-\text{CH}_2-\text{PO}_3]_4(\text{H}_2\text{O})_5$. *Inorganic chemistry*. 2004. **43**(10): 3159–3163. <https://doi.org/10.1021/ic035363p>.
36. Seeber G., Pickering A.L., Long D.L., Cronin L. Controlling dimensionality of silver (I) coordination networks with rigid aliphatic amino ligands: from a 2D to a 3D network of unprecedented topology comprising helical channels. *Chemical communications*. 2000. (16): 2002–2003. <https://doi.org/10.1039/B305188A>.
37. Prior T.J., Rosseinsky M. J. Chiral direction and interconnection of helical three-connected networks in metal-organic frameworks. *Inorganic chemistry*. 2003. **42**(5): 1564–1575. <https://doi.org/10.1021/ic025775i>.
38. Inoue K., Imai H., Ghalsasi P.S., Kikuchi K., Ohba M., Ōkawa H., Yakhmi J.V. A Three-Dimensional Ferrimagnet with a High Magnetic Transition Temperature (TC) of 53 K Based on a Chiral Molecule. *Angewandte Chemie*

- International Edition*. 2001. **40**(22): 4242–4245.
[https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20011119\)40:22<4242::AID-ANIE4242>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20011119)40:22<4242::AID-ANIE4242>3.0.CO;2-H).
39. Minguet M., Luneau D., Lhotel E., Villar V., Paulsen C., Amabilino D. B., Veciana J. An enantiopure molecular ferromagnet. *Angewandte Chemie International Edition*. 2002. **41**(4): 586–589.
40. Qin C., Xu L., Wei Y., Wang X., Li F. New Vanadium Phosphate $\{[(\text{phen})\text{V}^{\text{IV}}\text{O}]_2(\text{V}^{\text{V}}_2\text{O}_5)(\text{HPO}_4)\}_n$ with Chiral Layer Architecture. *Inorganic chemistry*. 2003. **42**(9): 3107–3110.
<https://doi.org/10.1021/ic026256i>.
41. Bøgevig A., Juhl K., Kumaragurubaran N., Zhuang W., Jørgensen K.A. Direct organo-catalytic asymmetric α -amination of aldehydes – a simple approach to optically active α -amino aldehydes, α -amino alcohols, and α -amino acids. *Angewandte Chemie International Edition*. 2002. **41**(10): 1790–1793.
[https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20020517\)41:10<1790::AID-ANIE1790>3.0.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020517)41:10<1790::AID-ANIE1790>3.0.CO;2-Y).
42. Duthaler R.O. Proline-Catalyzed Asymmetric α -Amination of Aldehydes and Ketones—An Astonishingly Simple Access to Optically Active α -Hydrazino Carbonyl Compounds. *Angewandte Chemie International Edition*. 2003. **42**(9): 975–978.
<https://doi.org/10.1002/anie.200390283>.
43. Dalko P.I., Moisan L. In the golden age of organocatalysis. *Angewandte Chemie International Edition*. 2004. **43**(39): 5138–5175.
<https://doi.org/10.1002/anie.200400650>.
44. Turner, A., Jaffrès, P.A., MacLean, E.J., Villamin, D., McKee, V., Hix, G.B. Hydrothermal synthesis and crystal structure of two Co phosphonates containing trifunctional phosphonate anions: $\text{Co}_3(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{PO}_3)_2$ and $\text{Co}_3(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{-NC}_4\text{H}_7\text{-C}_2)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. *Dalton Transactions*. 2003. (7): 1314–1319.
<https://doi.org/10.1039/B212266A>.
45. Yang B.P., Mao J.G., Sun Y.Q., Zhao H.H., Clearfield A. Syntheses, characterizations, and crystal structures of three new metal phosphonocarboxylates with a layered and a microporous structure. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2003. **2003**(23): 4211–4217.
<https://doi.org/10.1002/ejic.200300363>.
46. Shi X., Zhu G., Qiu S., Huang K., Yu J., Xu R. $\text{Zn}_2[(\text{S})\text{-O}_3\text{PCH}_2\text{NHC}_4\text{H}_7\text{CO}_2]_2$: a homochiral 3D zinc phosphonate with helical channels. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*. 2004. **43**(47): 6482–6485.
<https://doi.org/10.1002/anie.200460724>.
47. Yue Q., Yang J., Li G.H., Li G.D., Chen J.S. Homochiral porous lanthanide phosphonates with 1D triple-strand helical chains: synthesis, photoluminescence, and adsorption properties. *Inorganic chemistry*. 2006. **45**(11): 4431–4439.
<https://doi.org/10.1021/ic060162h>

Стаття надійшла 05.01.2024.