

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ імені В. І. ВЕРНАДСЬКОГО
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

УКРАЇНСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

№ 2

Том 90 / Vol. 90

2024

<https://ucj.org.ua>

UKRAINIAN
CHEMISTRY
JOURNAL

Зміст

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

О. К. Трунова

КРИСТАЛІЧНІ СТРУКТУРИ ТА СПЕКТРОСКОПІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ
КОМПЛЕКСІВ ЛАНТАНОЇДІВ З АМІНОКАРБОКСИФОСФОНОВИМИ
КИСЛОТАМИ (огляд)41

В. Я. Черній, І. Третьякова, Н. Федосова, І. Денисенко, Н. Г. Кобилінська

ХІМІЧНА СТРАТЕГІЯ СИНТЕЗУ ХАЛКОНІВ – ПОХІДНИХ ДЕГІДРООЦТОВОЇ
КИСЛОТИ ТА ЇХНІХ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК La(III)67

Н. Н. Семенишин, В. В. Ліннік, С. С. Смола, О. О. Кюсс, С. Н. Савін, Н. В. Русакова

ВИПРОМІНЮВАННЯ У ВИДИМІЙ ТА БЛИЖНІЙ ІНФРАЧЕРВОНІЙ
ОБЛАСТІ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ, ЩО МІСТЯТЬ ПОРФІРИН
ТА ЙОГО ПОХІДНУ ІТЕРБІЮМ81

Contents

INORGANIC CHEMISTRY

O.K. Trunova

CRYSTAL STRUCTURES AND SPECTROSCOPIC CHARACTERISTICS OF COMPLEXES
OF LANTHANOIDES WITH AMINOCARBOXYPHOSPHONIC
ACIDS (review).....41

V. Chernii, I. Tretyakova, N. Fedosova, I. Denysenko, Y. Dovbii, N. Kobylinska

CHEMICAL STRATEGY FOR THE SYNTHESIS OF CHALCONES
AS DEHYDROACETIC ACID DERIVATIVES AND THEIR
LANTANIUM(III) COMPLEXES.....67

N.N. Semenishyn, V.V. Linnyk, S.S. Smola, O.O. Kiosse, S.N. Savin, N.V. Rusakova

VISIBLE AND NEAR INFRARED EMISSION OF POLYMER MATERIALS
CONTAINING PORPHYRIN AND ITS YTTERBIUM DERIVATIVE.81

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].

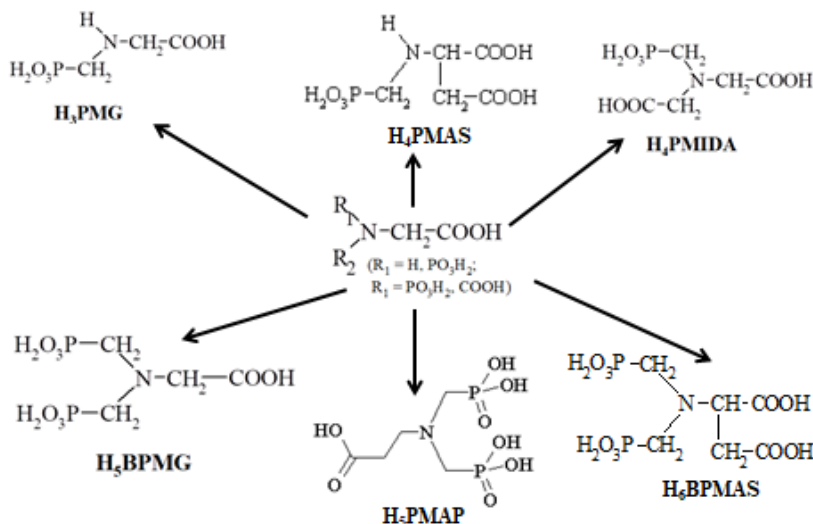
На сьогодні в літературі комплексам лантанойдів (Ln) з амінокарбоксифосфоновими кислотами, їхнім структурним особливостям і фізико-хімічним властивостям присвячено незначну кількість праць [16–21], при цьому відомості про люмінесцентні властивості сполук дуже обмежені. Більшість робіт, присвячених амінокарбоксифосфонатам 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 лантанойдних 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.

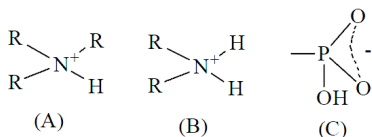
ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

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):



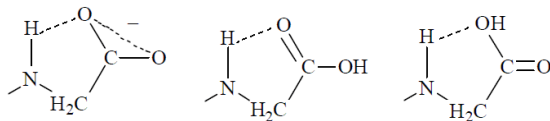
Амінокарбоксифосфонові комплексо-ни – це слабкі поліосновні кислоти, в яких при конкуренції кислотних груп першою депротонується фосфоновна група ($pH \sim 1$) внаслідок її підвищеної кислотності порівняно з карбоксильною. Як у водних розчинах, так і в кристалічному стані амінокарбоксифосфонати мають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



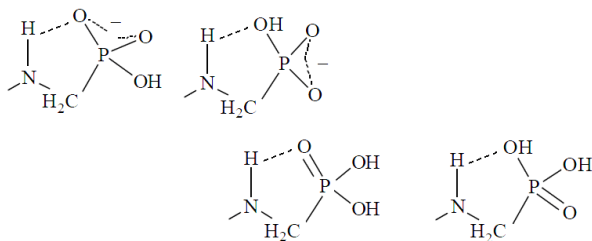
Необхідно зазначити, що зі збільшенням основності кислот та зміною характеру кислотних груп міцність зв'язку $N \rightarrow H^+$ збільшується в ряду $H_3PMG < H_4PMIDA < H_5BPMG < H_5PMAR < H_6BPMAS < H_4PMAS$.

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

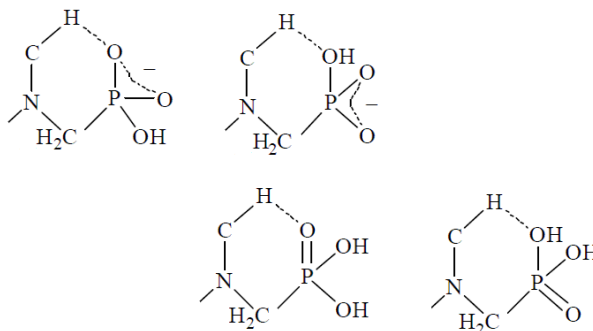
- нітрилокарбоксильні:



- 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 комплексонів. 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)

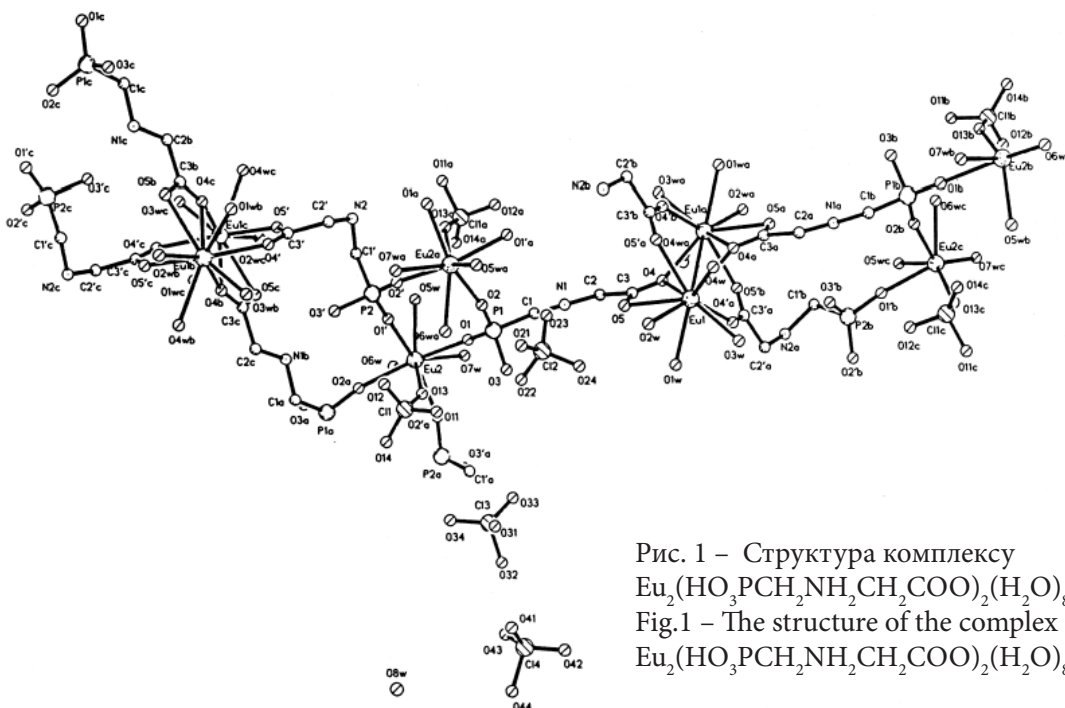


Рис. 1 – Структура комплексу $Eu_2(NO_3PCH_2NH_2CH_2COO)_2(H_2O)_8(ClO_4)_4$, [18]
Fig.1 – The structure of the complex $Eu_2(NO_3PCH_2NH_2CH_2COO)_2(H_2O)_8(ClO_4)_4$, [18].

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.

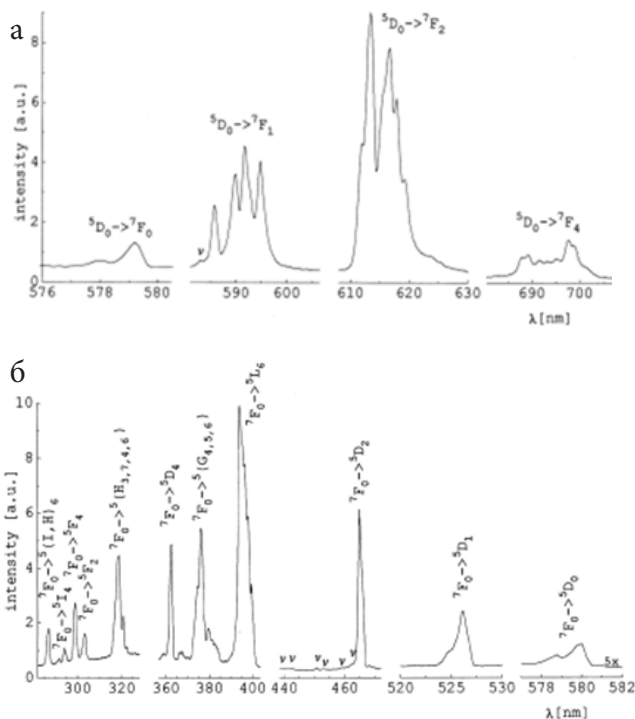


Рис. 2 – Спектри емісії (а) та збудження (б) комплексу EuPMG, [18]

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 $\text{LnC}_3\text{H}_5\text{NO}_5\text{P}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln(III)} = \text{La, Ce, Nd, Er}$; $n = 1; 1,5; 2$). Водорозчинні фосфометилгліцинати Ln(III) було отримано осадженням гідроксидів відповідних лантаноїдів при молярно-

му співвідношенні $\text{Ln:L} = 1:2$ 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 Ln(III) з N-фосфометилгліцином.

Табл. 1

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

Table 1.

Basic vibrational frequencies (cm^{-1}) and their assignments in the IR spectra of complexes Ln(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.

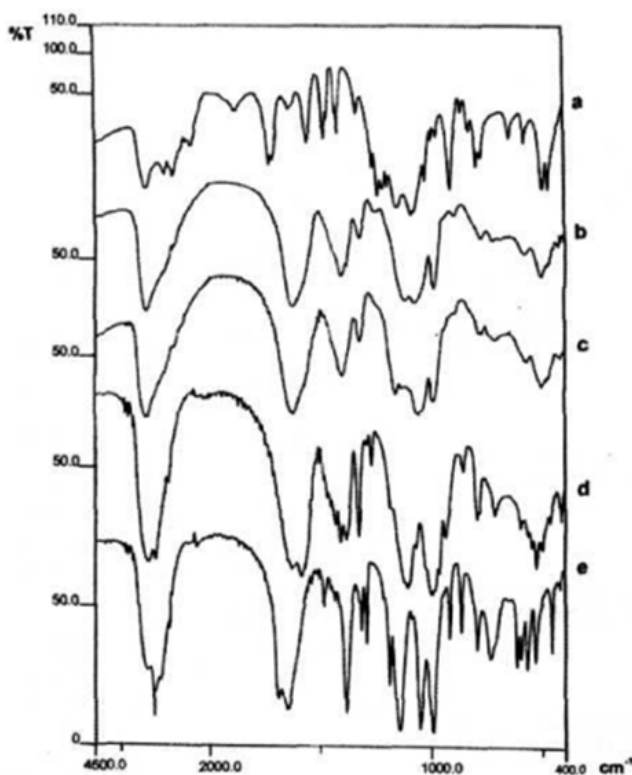


Рис. 3 – ІЧ-спектри H_3PMG (a), LaPMG (b), CePMG (c), NdPMG (d), ErPMG (e) [16]

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 .

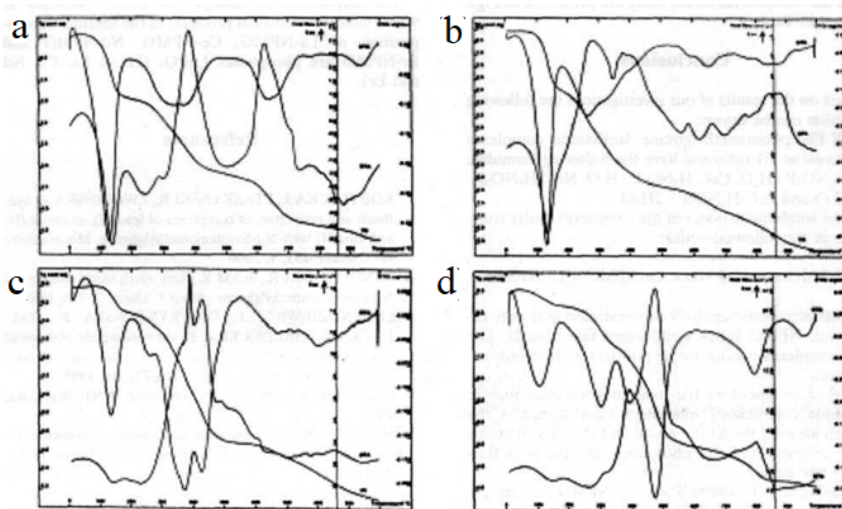


Рис. 4 – Термограми комплексів LaPMG (a), CePMG (b), NdPMG (c), ErPMG (d), [16]

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-членних 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.

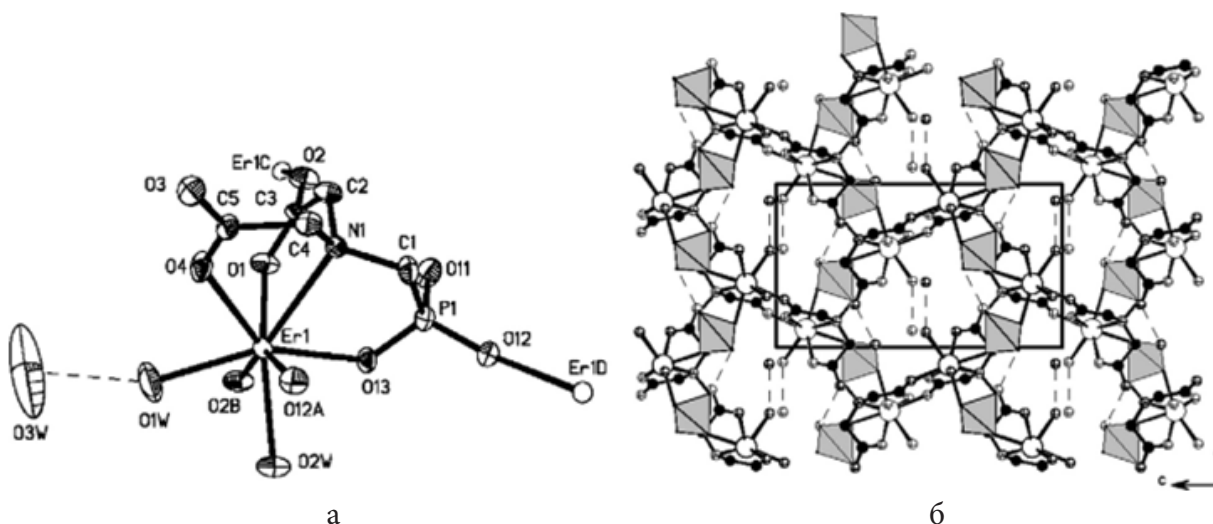


Рис. 5 – Асиметрична одиниця комплексу $\text{Er}(\text{HPMIDA})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (а) та загальний вид структури вздовж осі a (б) [19]
 Fig. 5 – The asymmetric unit of the complex $\text{Er}(\text{HPMIDA})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (a) and the general 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 $5,6 \times 12,9$ Å. 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 Tb ($^5\text{D}_4$) для $\lambda_{\text{ex,em}} = 380, 488$ нм складає близько 1 мс (рис. 6).

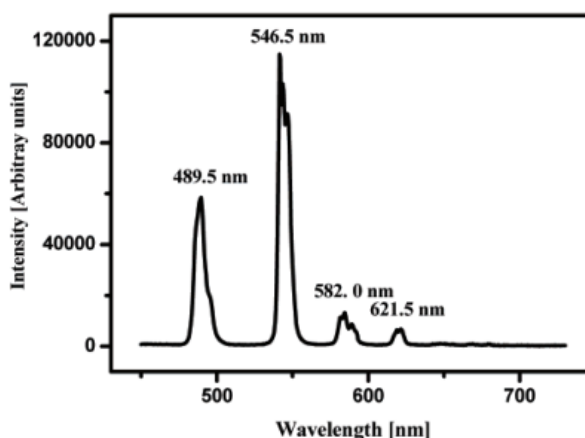


Рис. 6 – Спектр випромінювання твердотільного комплексу $\text{Tb}(\text{HPMIDA})$ [19]
 Fig. 6 – Emission spectrum of solid-state complex $\text{Tb}(\text{HPMIDA})$, [19].

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.

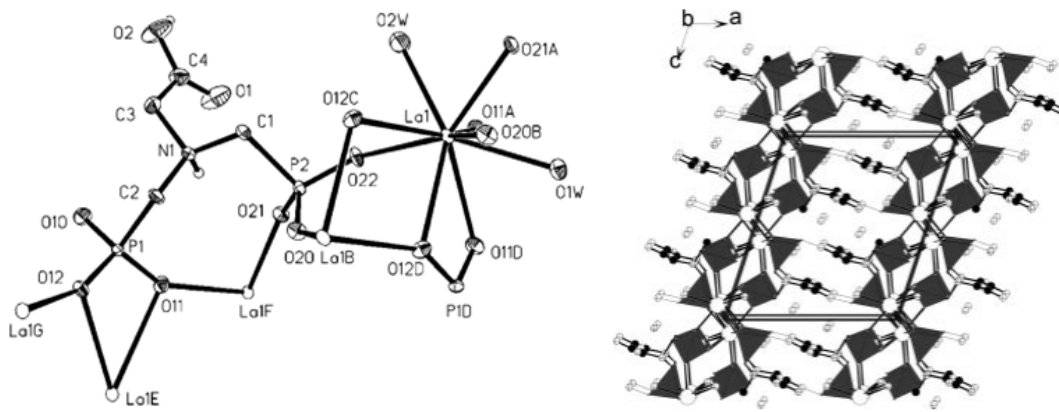


Рис. 7 – Асиметрична одиниця комплексу $\text{La}(\text{H}_2\text{BPMG})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (а) та загальний вид структури вздовж осі b (б), [20]

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.

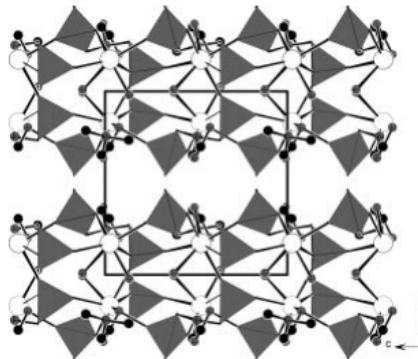
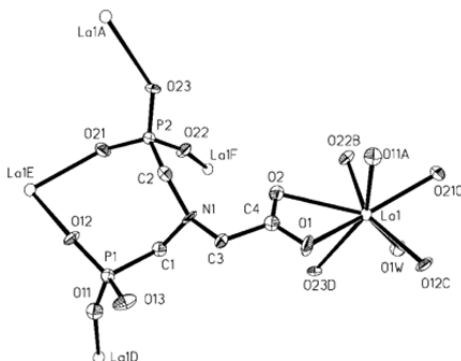


Рис. 8 – Асиметрична одиниця комплексу $\text{La}(\text{H}_2\text{BPMG})(\text{H}_2\text{O})$ (а) та загальний вид структури вздовж осі b (б) [20]

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.

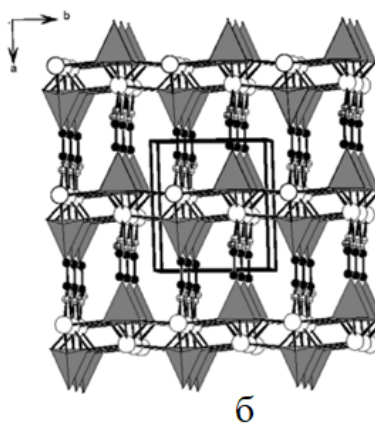
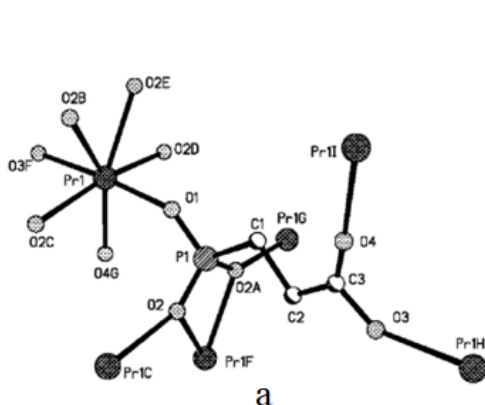
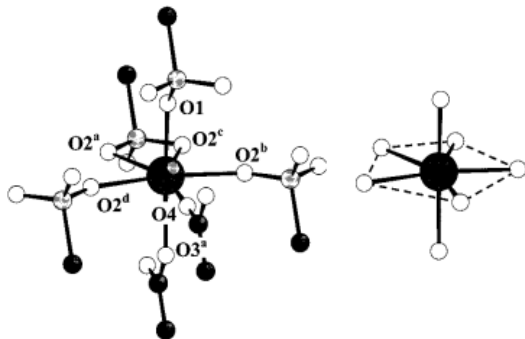


Рис. 9 – Асиметрична одиниця $\text{Pr}[\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2]$ (а) та загальний вид структури вздовж осі c (б), [34]

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.

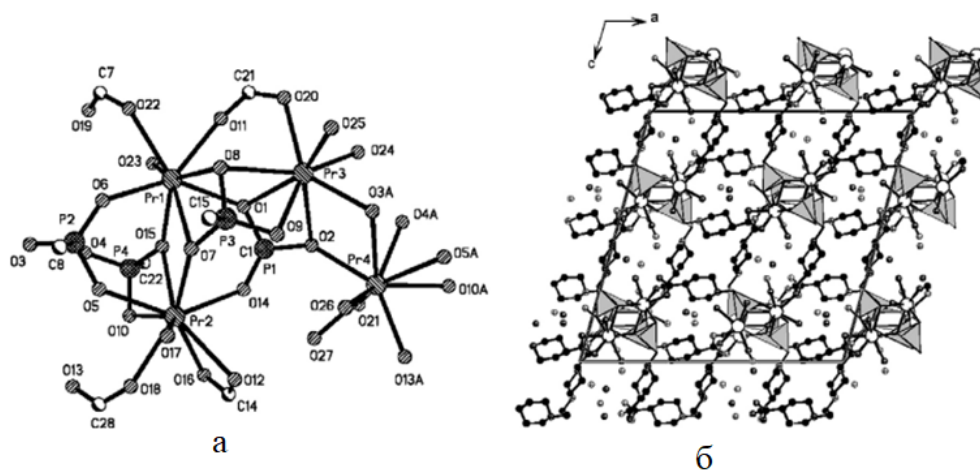


Рис. 10 – Координаційне геометричне оточення навколо іона Pr(III) (а) та структура комплексу $\text{Pr}_4(\text{H}_2\text{O})_7[\text{O}_2\text{C}-\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}-\text{CH}_2-\text{PO}_3]_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (б), [35]
 Fig. 10 – Coordinating geometric environment around the Pr(III)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

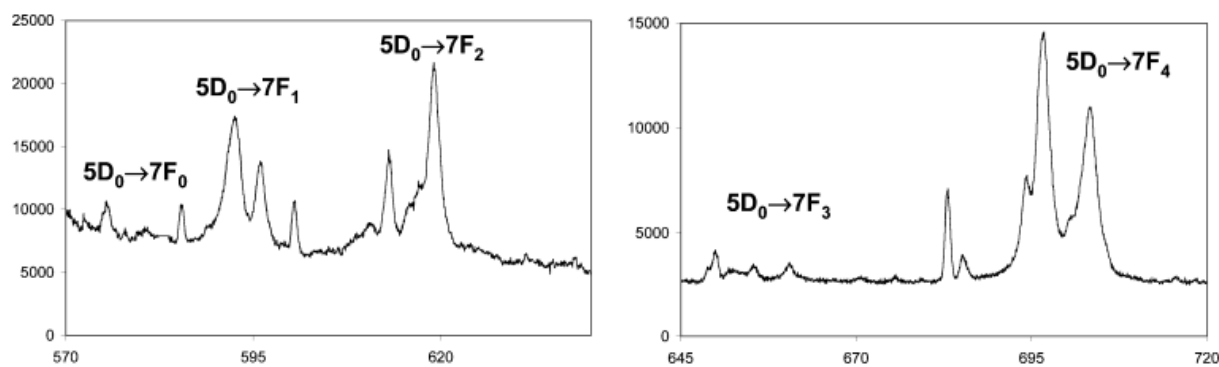


Рис. 11 – Спектри флуоресценції MIL-84(Y,Eu), ($\lambda_{\text{ex}} = 384,8$ нм, $T=298\text{K}$), [35]
 Fig. 11 – Fluorescence spectra of MIL-84(Y,Eu), ($\lambda_{\text{ex}} = 384,8$ нм, $T=298\text{K}$), [35].

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.

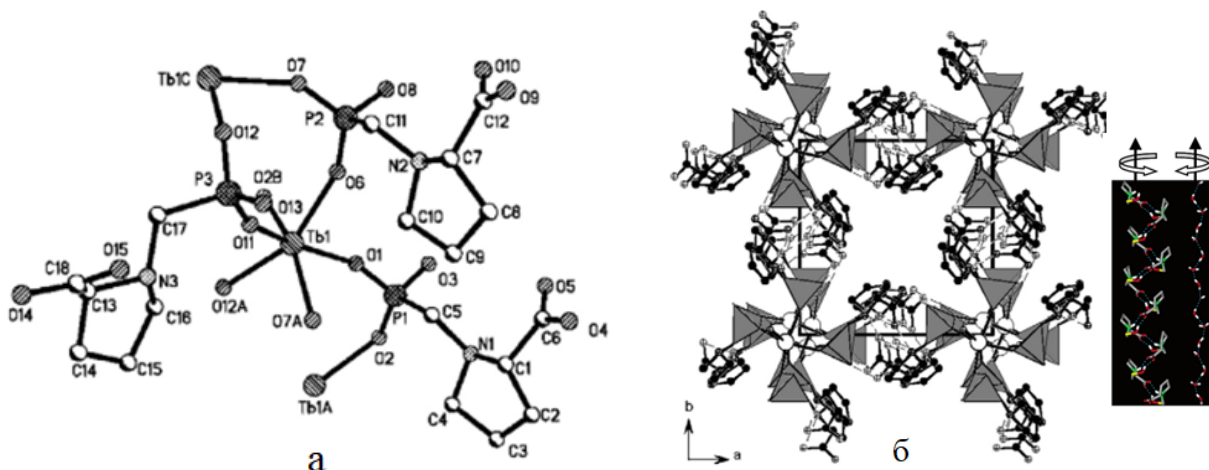


Рис. 12 – Асиметрична одиниця (а) та загальний вигляд структури $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{L})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ вздовж осі c (б). Ґраткові молекули води опущено для ясності[47].

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.

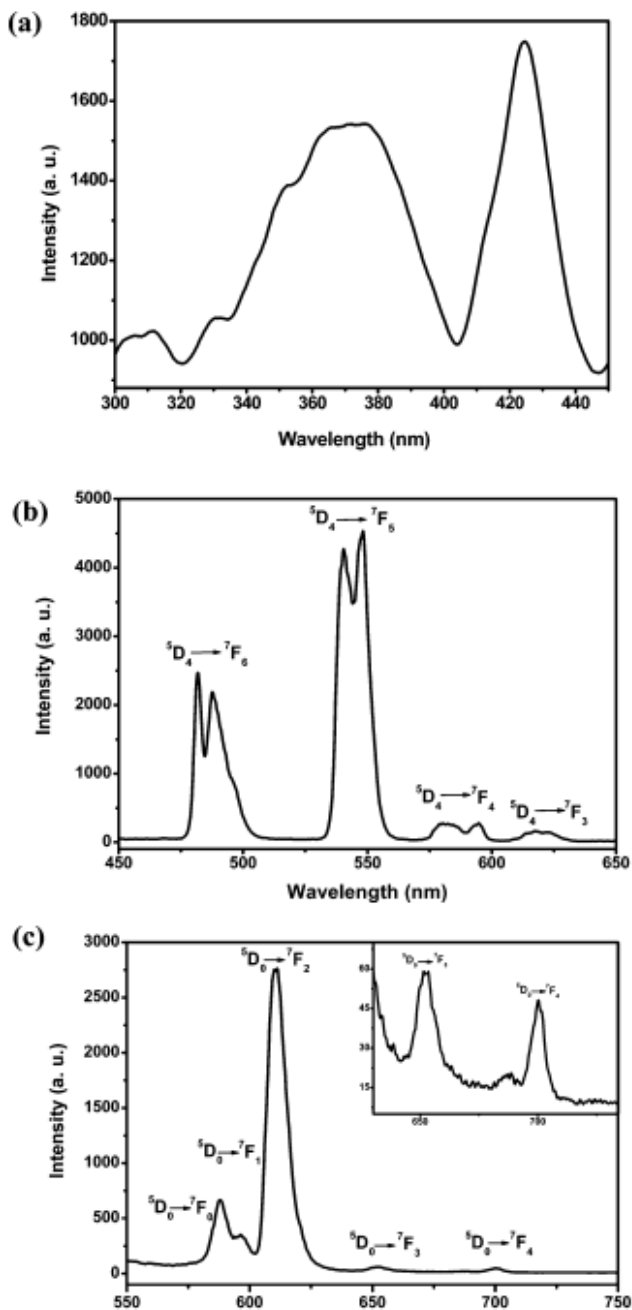


Рис. 13 – Спектри випромінювання вільного H_3L ($\lambda_{\text{exc}} = 235$ нм) (а), комплексу Tb(III) (б) та Eu(III) (с) ($\lambda_{\text{exc}} = 249$ нм), $T = 298$ К

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, Ć 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.

ХІМІЧНА СТРАТЕГІЯ СИНТЕЗУ ХАЛКОНІВ – ПОХІДНИХ ДЕГІДРООЦТОВОЇ КИСЛОТИ ТА ЇХНІХ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК La(III)

В. Я. Черній¹, І. Третьякова¹, Н. Федосова¹, І. Денисенко¹, Н. Г. Кобилінська²

¹Інститут загальної та неорганічної хімії імені В. І. Вернадського НАН України, пр. Акад. Палладіна, 32/34, Київ 03142, Україна;

²Інститут колоїдної хімії та хімії води імені А. В. Думанського НАН України, бульв. Акад. Вернадського, 42, Київ 03680, Україна

*e-mail: kobilinskaya@univ.kiev.ua

У зазначеному дослідженні серію конденсованих похідних дегідрацетової кислоти зі структурою халконів було синтезовано за реакції Кневенагеля з використанням ізопропанолу як розчинника. Вихід реакції становив 30–75%. Показано, що одержані сполуки здатні до хелатоутворення з рідкісноземельними металами, в т. ч. й з іонами La(III). Будову отриманих лігандів та їхніх комплексів з іонами La(III) було досліджено за допомогою термогравіметричного аналізу, ІЧ- та ¹H-ЯМР- спектроскопій. За даними термогравіметричного аналізу всі отримані комплекси кристалізуються з трьома молекулами води. Показано, що дегідратація гідроксокомплексів La(III) відбувається за температури 120–180°C, а подальше зростання температури до 300–400 °C призводить до деструкції органічних лігандів із виділенням CO₂ та води. Відповідно до методу Горвіца – Метцгера, енергія активації процесу дегідратації координаційно зв'язаних із центральним іоном металу молекул води комплексів становила близько 64,2 кДж/моль. Оптичні властивості було досліджено за допомогою електронної спектроскопії, демонструючи, що комплекси похідних дегідрацетової кислоти з La(III) індукують і проявляють вищі оптичні властивості порівняно з вихідними лігандами. Показано, що варіювання природи замісників та довжини поліметенового ланцюга у складі халконів на основі дегідрацетової кислоти впливає на їхні оптичні властивості.

Ключові слова: халкони, дегідрацетова кислота, лантан(III), ІЧ-спектроскопія, ЯМР-спектроскопія, молярний коефіцієнт екстинції.

ВСТУП. Перспективними лігандами для одержання металокомплексів із цінними для практичного використання властивостями є халкони [1]. Халкони є унікальними речовинами з винятковими структурними характеристиками, адже є ключовими

структурними складовими безлічі біологічно активних молекул як синтетичного, так і природного походження [2]. Зусилля вчених та дослідників, спрямовані на максимальну реалізацію їхнього потенціалу для різних застосувань, які зумовлені їхньою

високою хімічною реакційною здатністю, так у промисловості халкони тестуються для використання в сенсорах [3, 4], каталізі, технологіях інгібування [1]. Однак основні зусилля спрямовані на керування та застосування їхньої біологічної активності [5]. Синтетичні халкони або безпосередньо виділені з природної сировини досліджують в усьому світі для розроблення потужних і ефективних ліків для лікування деяких серйозних захворювань [6], таких як рак, діабет, ВІЛ, туберкульоз, малярія тощо, що робить їх корисними в багатьох галузях, включаючи медицину, біохімію, агрохімію, тощо. Один із найвідоміших та найбільш досліджених халконів природного походження є куркумін [7, 8]. Куркумін та його похідні знайшли широке використання як антиоксиданти, протипухлинні агенти та ін. [7, 9, 10]. Водночас синтетичні сульфопохідні халконів продемонстрували ефективну здатність блокувати K^+ канали [11]. Основи Маніха, отримані з халконів, що містять гетероциклічний фрагмент, виявляють цитотоксичність проти ліній P338 та L1210 клітин лейкемії у мишей, а також деяких ліній ракових клітин людини [12]. Окрім того, вони виявляють антибактеріальні, протигрибкові та протизапальні властивості. Похідні халконів з електронодонорними замісниками (метокси, гідрокси-групи) демонструють найбільшу антимікробну активність [13].

Халкони з хіноліновим фрагментом мають значну активність відносно низки мікроорганізмів (*E. Coli*, *Aspergillusniger*, *Bacillussubtiles*, *Staphylococcusalbus*, *Candida-albicans*, *Rhodolorullarubera* та ін.) [14]. Конденсацією ароматично заміщених 2-хлор-3-формілхінолінів із різними кето-

нами синтезували низку халконів, що містять хлорхінолінові групи, при цьому виявлено, що деякі з них проявляють високу антималярійну та антиамебну активність [15]. Дослідження показали, що антималярійні властивості деяких похідних халконів залежать від їхньої здатності інгібувати у паразитів фермент цистеїн протеазу [16]. Халкони, як α,β -ненасичені кетони, що мають лінійну або близьку до планарної структури, а ця структура є стабільною в умовах дії цистеїн протеази. Таким чином, сама структура халкону забезпечує його легкий підхід до активного центра ферменту, що дозволяє ефективно його блокувати.

Абдулла та спів. [17] синтезували серію заміщених халконів на основі хіноліну і вивчили їхню антибактеріальну активність, одержані сполуки з бром- і хлор-замісниками показали сильну антибактеріальну активність. Тобто, халкони, до складу яких входять один-два атоми хлору або фтору, виявляють високу протигрибкову та протимікробну активність. Водночас отримано низку халконів [18], що містять в бензольному кільці ацетамідну групу, серед яких знайдено сполуки, що виявляють значну антипроліферативну активність, яка не менше, ніж удвічі більша порівняно з ацетилсаліциловою кислотою та ацетамінофеном. Синтезовані за допомогою альдольної конденсації 2,5-диметил-3-фурилхалкони проявляють високі антибактеріальні, протигрибкові та антиоксидантні властивості [19]. Спектр синтетичних халконів останнього десятиліття поповнили похідні дегідрооцтової [20, 21], які проявляють активність щодо низки шлункових ферментів (амілазу, ліпазу, трипсин і пепсин)[17]. Низку халкон-1,2,3-триазолів, що є похідними дегідрацетової кислоти,

протестовано як потенційні антимікробні (*Staphylococcusepidermidis*, *Bacillussubtilis*, *Escherichiacoli* та *Pseudomonasaeruginosa*) та антигрибкові (*Aspergillusniger* та *Candidaalbicans*) агенти [22]. Конденсовані похідні дегідрацетової кислоти є певною мірою структурно близькими до природного халкону – куркуміну, їх широко досліджують як біологічно активні сполуки [23]. Деякі з них містять у своєму складі хелатуючий центр та можуть бути цікавими в координаційній хімії як ліганди [24].

Координаційні сполуки халконів із лантанідами є перспективними речовинами для створення новітніх матеріалів [25], які можна застосувати в різноманітних сучасних технологіях, таких як, наприклад, люмінесцентні мітки в біомедицині [26], випромінювальні компоненти в електро- та люмінесцентних приладах тощо. Варіювання природи замісників у складі халконів впливає на їхні біологічні та хімічні, а також оптичні властивості [27]. Тому дизайн, синтез і дослідження нових координаційних сполук лантаніодів, у т. ч. й з халконами, є актуальним напрямком досліджень для науковців багатьох наукових груп [28].

У цій роботі було одержано низку нових халконів на основі конденсованих за реакцією Кневенагеля похідних дегідрацетової кислоти з різними замісниками. Халкони було використано як ліганди для отримання відповідних комплексних сполук із La(III), вивчення їхнього складу, будови, спектральних характеристик, термічної стійкості тощо.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Реагенти. При одержанні координаційних сполук використовували LiOH (98.0 %, Sigma-Aldrich), $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

(99.9 %, Sigma-Aldrich). Органічні розчинники (диметилформамід, метанол, ізопропанол) від Sigma-Aldrich використовували без додаткового очищення.

Методи дослідження. ^1H -ЯМР-спектри записували в ДМСО- d_6 на ЯМР-спектрометрі Varian із тактовою частотою для протонів 500 МГц. Як внутрішній стандарт використовували тетраметилсилан. Концентрація зразків становила 20 мг/мл.

MALDI-TOF MS-спектри зареєстровано на Bruker Daltonics Ultraflex II TOF/TOF 200 в режимі позитивної іонізації.

Термогравіметричні дослідження проводили на дериватографі NETZSCH (STA 449F1) в інтервалі температур 25–600 °C зі швидкістю нагрівання 10 °C/хв в атмосфері азоту. Як стандарт використовували кристалічний порошок Al_2O_3 .

ІЧ-спектроскопічні дослідження синтезованих сполук проводили на спектрометрі Spektrum Two Perkin Elmer у діапазоні 400–4000 cm^{-1} із використанням таблеток KBr.

Електронні спектри поглинання реєстрували на спектрофотометрі Shimadzu UV-3600 за кімнатної температури, розчинник ДМФА. Концентрація робочих розчинів одержаних лігандів та комплексних сполук на їхній основі становила 2.0–3.0 10^{-6} моль/л. Для визначення молярного коефіцієнта екстинкції 10 мг зразка розчиняли у 5 мл розчинника. Отримані розчини розводили до концентрації аналіту на рівні 0.5 10^{-6} моль/л – 5.0 10^{-6} моль/л.

Синтез конденсованих похідних дегідрацетової кислоти (загальна методика). До 10 ммоль дегідрацетової кислоти в 10 мл ізопропанолу додавали еквімолярну кількість альдегіду і нагрівали до температури кипіння. До гомогенної реакційної суміші

додавали 5 крапель піперидину і кип'ятили протягом 4 годин. Після цього у вакуумі відганяли 5 мл розчинника, охолоджували і відфільтровували кристали, що утворилися. Продукт промивали декілька разів на фільтрі невеликою кількістю ізопропанолу і перекристалізовували з системи ДМФ-ізопропанол, за необхідності додаючи невелику кількість води. Після цього продукт відфільтровували, промивали на фільтрі холодним 80% водним ізопропанолом, двічі водою і сушили на повітрі.

Ліганд L1: (3-ацетил-4-гідрокси-6-метил-2Н-піран-2-он). ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ , м.ч.: 16.54 (с, 1Н), 6.28 (с, 1Н), 2.54 (с, 3Н), 2.25 (с, 3Н).

Ліганд L2: (Е)-4-гідрокси-6-метил-3-(3-(тіофен-2-іл)акрилоїл)-2Н-піран-2-он ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ , м.ч.: 17.76 (с, 1Н), 8.14 (д, $J = 15.5$ Гц, 1Н), 7.94 (д, $J = 15.5$ Гц, 1Н), 7.86 (д, $J = 5.0$ Гц, 1Н), 7.67 (д, $J = 2.8$ Гц, 1Н), 7.22 (дд, $J = 5.0, 3.6$ Гц, 1Н), 6.31 (с, 1Н), 2.27 (с, 3Н).

Ліганд L3: (Е)-4-гідрокси-6-метил-3-(3-(нафталіноіл-1-іл)акрилоїл)-2Н-піран-2-он. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ , м.ч.: 17.53 (с, 1Н), 8.64 (д, $J = 15.6$ Гц, 1Н), 8.39–8.17 (м, 2Н), 8.10 (д, $J = 8.1$ Гц, 1Н), 7.98 (дд, $J = 22.5, 7.1$ Гц, 2Н), 7.72–7.55 (м, 3Н), 6.33 (с, 1Н), 2.28 (с, 3Н).

Ліганд L4: (4-гідрокси-6-метил-3-((2Е,4Е)-5-фенілпента-2,4-діеноїл)-2Н-піран-2-он). ^1H ЯМР (300 МГц, Хлороформ- d) δ , м.ч.: 18.09 (с, 1Н), 8.07–7.65 (м, 2Н), 7.60–7.46 (м, 2Н), 7.45–7.30 (м, 3Н), 7.22–6.98 (м, 2Н), 5.95 (с, 1Н), 2.28 (с, 3Н).

Синтез комплексів La(III) з похідними дегідрацетової кислоти (загальна методика). До 3 ммоль відповідного халкону у 5 мл ДМФ додавали 3 ммоль гідроксиду

літію, розчиненого у 10 мл метанолу. При цьому інтенсивність забарвлення розчину зменшувалася. До одержаного розчину додавали 1 ммоль $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в 5 мл метанолу. Реакційну суміш перемішували 10 хвилин на магнітній мішалці; осад, що утворився, фільтрували, промивали 5 разів 3 мл метанолу та тричі водою на фільтрі. Сушили у вакуумі за 75°C протягом 6 годин.

Отримані координаційні сполуки являли собою стійкі на повітрі кристалічні порошки, яскраво забарвлені від жовтого до помаранчевого кольору, що гармонують із кольоровою гамою вихідних лігандів.

Комплекс La(L1) $_3$: тріс((3-ацетил-6-метил-2-оксо-2Н-піран-4-іл)окси)лантан. Вихід 93%. ^1H ЯМР (500 МГц, ДМСО- d_6) δ , м.ч.: 5.48 (с, 3Н), 2.29 (с, 9Н), 2.01 (с, 9Н). MALDI-TOF MS (позитивний режим) m/z : Розраховано для $[\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{LaO}_{12} + \text{Na}]^+$: 662,9994. Знайдено: 663.0153.

Комплекс La(L2) $_3$: тріс((6-метил-2-оксо-3-((Е)-3-(тіофен-2-іл)акрилоїл)-2Н-піран-4-іл)окси)лантан. Вихід 79%. ^1H ЯМР (500 МГц, ДМСО- d_6) δ , м.ч.: 7.83 (д, $J = 15.2$ Гц, 3Н), 7.63–7.53 (м, 6Н), 7.24–6.94 (м, 6Н), 5.62 (с, 3Н), 2.03 (с, 9Н). MALDI-TOF MS m/z : відсутній.

Комплекс La(L3) $_3$: тріс((6-метил-3-((Е)-3-(нафталіноіл-1-іл)акрилоїл)-2-оксо-2Н-піран-4-іл)окси)лантан. Вихід 81%. ^1H ЯМР (500 МГц, ДМСО- d_6) δ , м.ч.: 8.32 (д, $J = 15.3$ Гц, 3Н), 8.07 (д, $J = 15.3$ Гц, 3Н), 8.03–7.81 (м, 9Н), 7.65 (д, $J = 7.3$ Гц, 3Н), 7.58–7.42 (м, 6Н), 7.41–7.29 (м, 3Н), 5.66 (с, 3Н), 1.92 (с, 9Н). MALDI-TOF MS (позитивний режим) m/z : Розраховано для $[\text{C}_{57}\text{H}_{39}\text{LaO}_{12} + \text{Na}]^+$: 1077,1403. Знайдено: 1077.4386.

Комплекс La(L4) $_3$: тріс((6-метил-2-оксо-3-((2Е,4Е)-5-фенілпента-2,4-діеноїл)-2Н-пі-

ран-4-іл)окси)лантан. Вихід 93%. ^1H ЯМР (500 МГц, $\text{DMSO}-d_6$) δ , м.ч.: 7.60 (д, $J = 14.6$ Гц, 3H), 7.63–7.39 (м, 6H), 7.35–7.25 (м, 12H), 7.14 (т, $J = 13.4$ Гц, 3H), 6.75 (д, $J = 15.5$ Гц, 3H), 5.63 (с, 3H), 2.04 (с, 9H). MALDI-TOF MS (позитивний режим) m/z : Розраховано для $[\text{C}_{51}\text{H}_{39}\text{LaO}_{12}+\text{H}]^+$: 983.1578; $[\text{C}_{51}\text{H}_{39}\text{LaO}_{12}+\text{Na}]^+$: 1005.1397. Знайдено: 983.1577; 1005.1373.

Синтез халконів та їхніх комплексних сполук. Синтез халконів на основі

дегідрацетової кислоти проводили шляхом її взаємодії з ароматичними альдегідами. Виходи реакції становили 31–76% (Рис. 1) [16].

Для одержання комплексів лантану відповідні халкони переводили в депротоновану форму шляхом їхньої взаємодії з гідроксидом літію (рис. 2), а потім у реакційну суміш вводили розчин хлориду лантану. Всі реакції проводили у метанольному розчині.

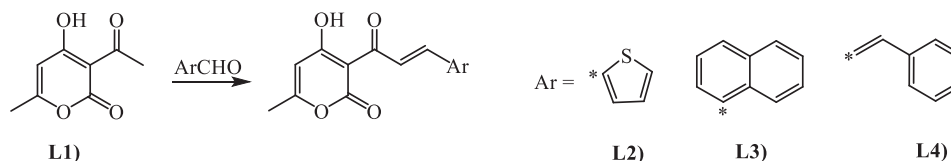


Рис. 1. Схема синтезу халконів на основі дегідрацетової кислоти
Fig. 1. Synthetic route for the chalcones based on dehydroacetic acid.

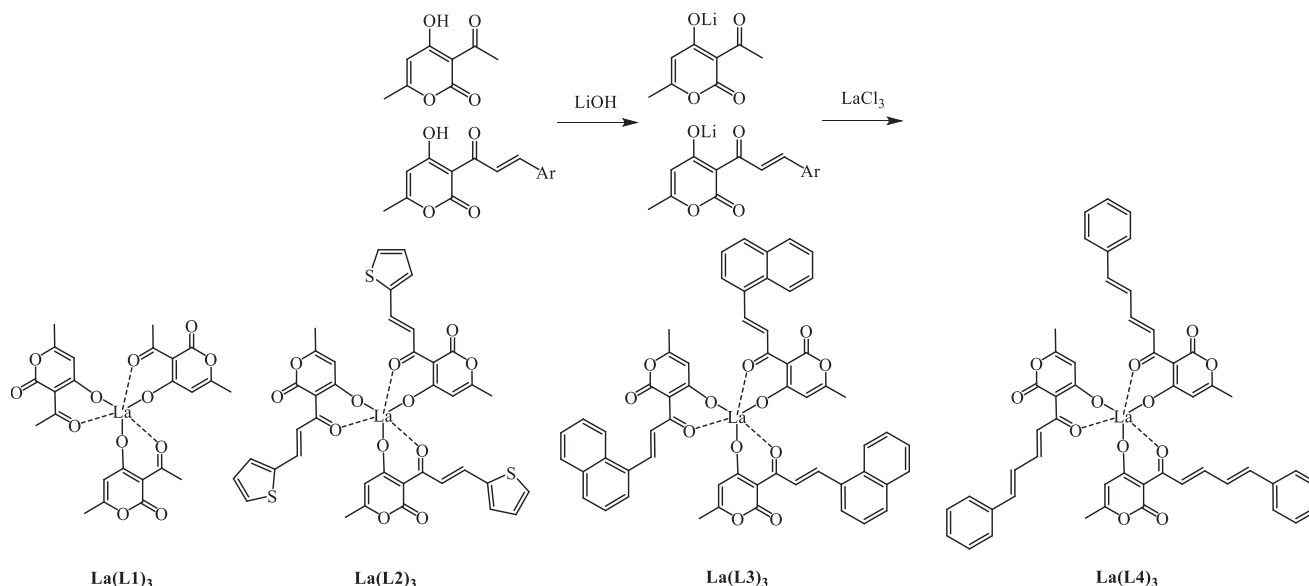


Рис. 2. Схема синтезу комплексних сполук на основі халконів – похідних дегідрооцтової кислоти та хлориду La(III)

Fig. 2. Synthesis of complex compounds based on chalcones as derivatives of dehydroacetic acid and La(III) chloride.

Загалом синтезовано чотири комплекси лантану, що містять нові халкони як ліганди й відповідають складу $\text{La}(\text{L1-L4})_3$. Виходи комплексів становили 79–93% (**Табл. 1**).

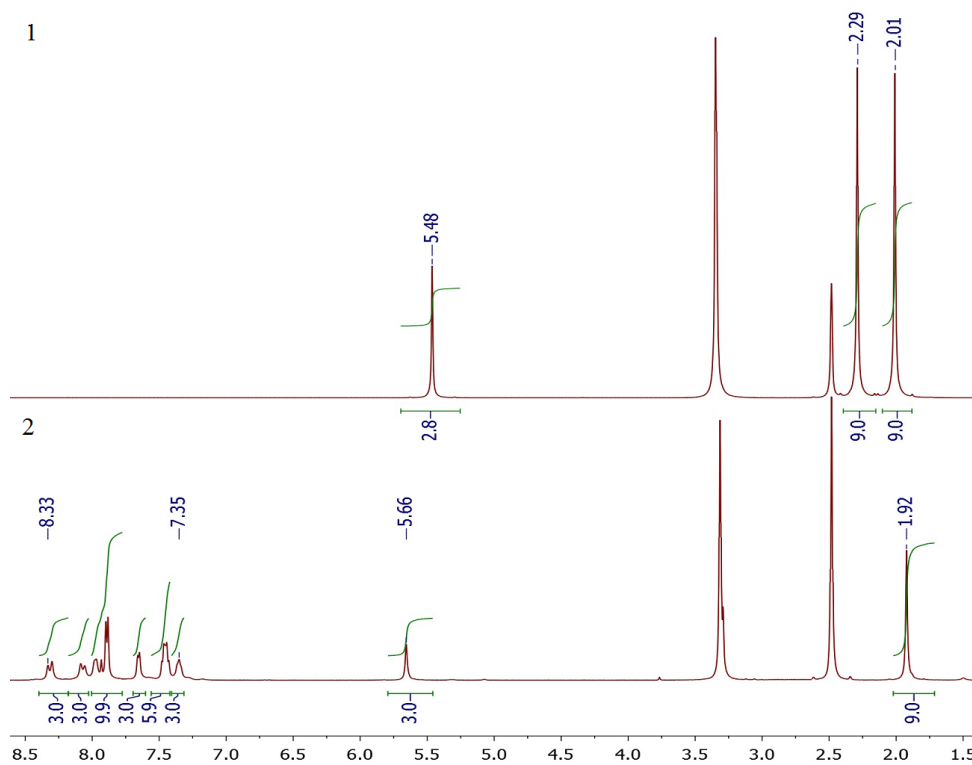
Таблиця 1

Виходи реакцій та хімічні зсуви OH-лігандів, CH- та CH_3 -сигналів протонів піранового циклу в ^1H ЯМР-спектрах вихідних лігандів та їхніх комплексних сполук з La(III)

Table 1.

Reaction yields and chemical shifts of OH-ligands, CH- and CH_3 - signals of protons of the pyran cycle in ^1H NMR spectra of the starting ligands and their complex compounds with La(III).

Зразок	Вихід, (%)	$\delta(\text{OH})$, (м. ч.)	$\delta(\text{CH})$, (м. ч.)	$\delta(\text{CH}_3)$, (м. ч.)	Зразок	Вихід, (%)	$\delta(\text{CH})$, (м. ч.)	$\delta(\text{CH}_3)$, (м. ч.)
L1	–	16.54	6.28	2.25	La(L1)₃	93	5.48	2.01
L2	76	17.76	6.31	2.27	La(L2)₃	79	5.62	2.03
L3	31	17.53	6.33	2.28	La(L3)₃	81	5.66	1.92
L4	54	18.09	5.95	2.28	La(L4)₃	93	5.63	2.04

Рис. 3. ПМР-спектри $\text{La}(\text{L1})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1) та $\text{La}(\text{L3})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2)Fig. 3. ^1H NMR spectra of $\text{La}(\text{L1})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1) and $\text{La}(\text{L3})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2).

Дослідження одержаних сполук методом ^1H ЯМР-спектроскопії. У ПМР-спектрах вихідних халконів, зареєстрованих у ДМСО (Рис. 3), присутні усі характеристичні сигнали: в області 18.1–16.5 м. ч. ОН групи, 6.33–5.95 м. ч. СН протону та 2.28–2.25 м. ч. метильної групи піранового циклу. Також присутні відповідні сиг-

нали метинових протонів та арильних замісників, що входять до складу молекули (Рис. 3). В результаті комплексоутворення зникають сигнали ОН протонів в області 16.54–18.09 м. ч., а сигнали СН та CH_3 протонів піранового циклу зміщуються у сильне поле на 0.32–0.80 м. ч. та 0.24–0.36 м. ч. відповідно (Табл. 1).

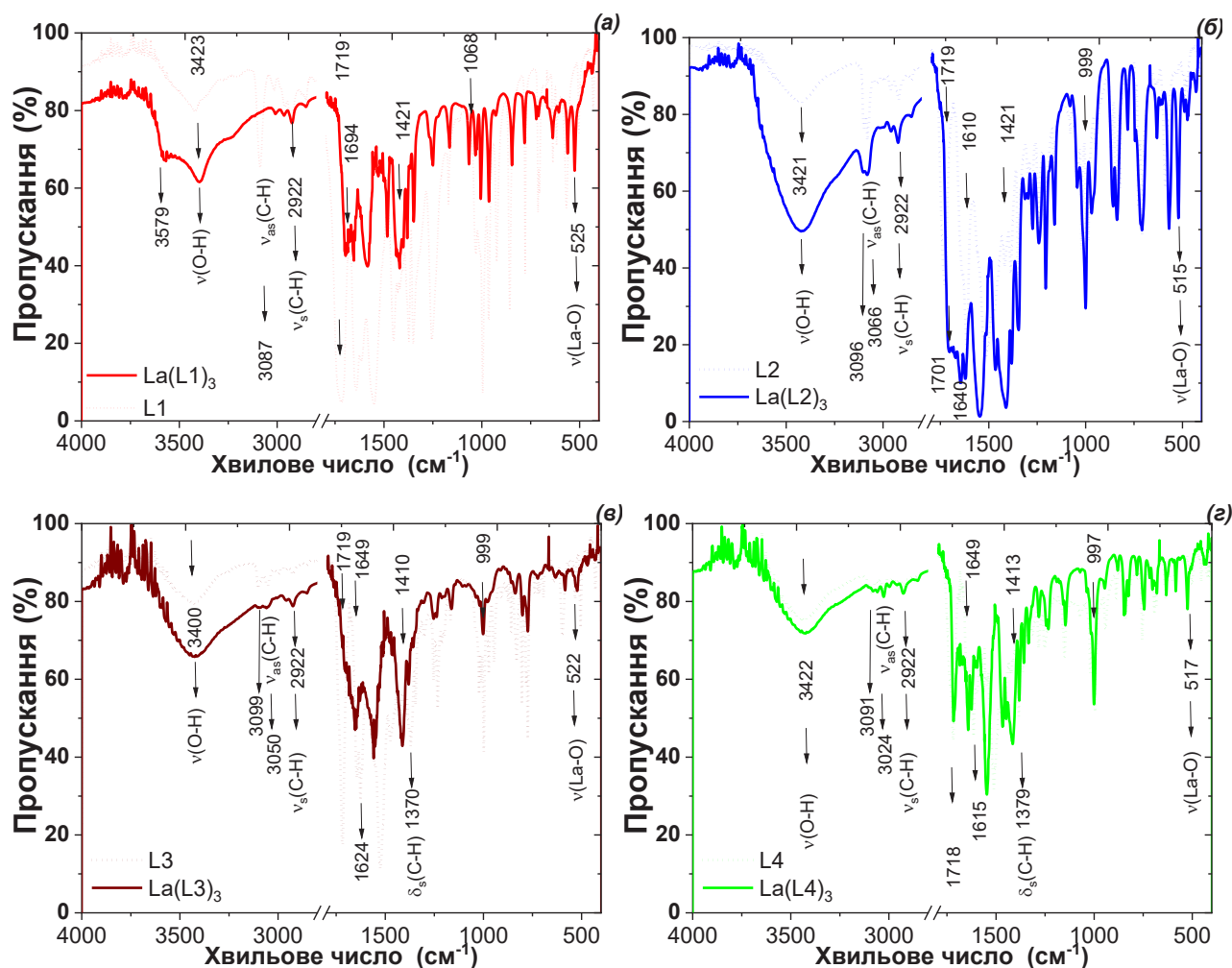


Рис. 4. ІЧ-спектри одержаних лігандів та їхніх комплексів La(III)

Fig. 4. IR spectra of the as-prepared ligands and corresponding complexes with La(III) ions.

ІЧ-спектральні дослідження синтезованих сполук. ІЧ-спектри некоординованих **L1–L4** мають схожі профілі смуг поглинання, зумовлені їхньою структурною схожістю (Рис. 4). Спільними рисами ІЧ-спектрів усіх досліджуваних сполук є: наявність уширеної смуги поглинання середньої інтенсивності в області $3426\text{--}3464\text{ cm}^{-1}$, що відповідає валентним коливанням воднево-зв'язаних ОН-груп та вузьких інтенсивних смуг поглинання в областях $2920\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$ та $3010\text{--}3130\text{ cm}^{-1}$, що є характеристичними для $\nu(\text{C-H})$ коливань алкільних та піранових фрагментів відповідно. Крім того, у спектрах спостерігаються смуги валентних і деформаційних коливань подвійних зв'язків піранового фрагменту на ділянці $1600\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$ та дві інтенсивні смуги поглинання, що належать до валентних коливань поліметенового ланцюга ($\nu(\text{C}=\text{C})$) та карбонільної групи ($\nu(\text{C}=\text{O})$) на ділян-

ках $1210\text{--}1180\text{ cm}^{-1}$ та $1720\text{--}1690\text{ cm}^{-1}$ відповідно. Унаслідок координації всі сигнали піранового та карбонільного фрагментів зазнають зсуву в низькочастотну ділянку на $10\text{--}55\text{ cm}^{-1}$, у тому числі $\text{C}=\text{O}$ групи, що вказує на координацію через атоми кисню карбонільної групи. Смуги в ІЧ-спектрах комплексів при $525\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ відповідають валентним коливанням $\nu(\text{La-O})$ [25].

Мас-спектрометричні дослідження синтезованих сполук. Аналіз MALDI-TOF мас-спектрометричних даних свідчить про приєднання трьох лігандів до іона металу. Було зареєстровано молекулярні іони $[\text{M}+\text{H}]^+$ та $[\text{M}+\text{Na}]^+$, а також продукти фрагментації молекулярних іонів лігандів.

Термогравіметричні дослідження комплексних сполук. Процес термодеструкції одержаних комплексних сполук вивчено за допомогою термогравіметричного аналізу в інертній атмосфері (Рис. 5).

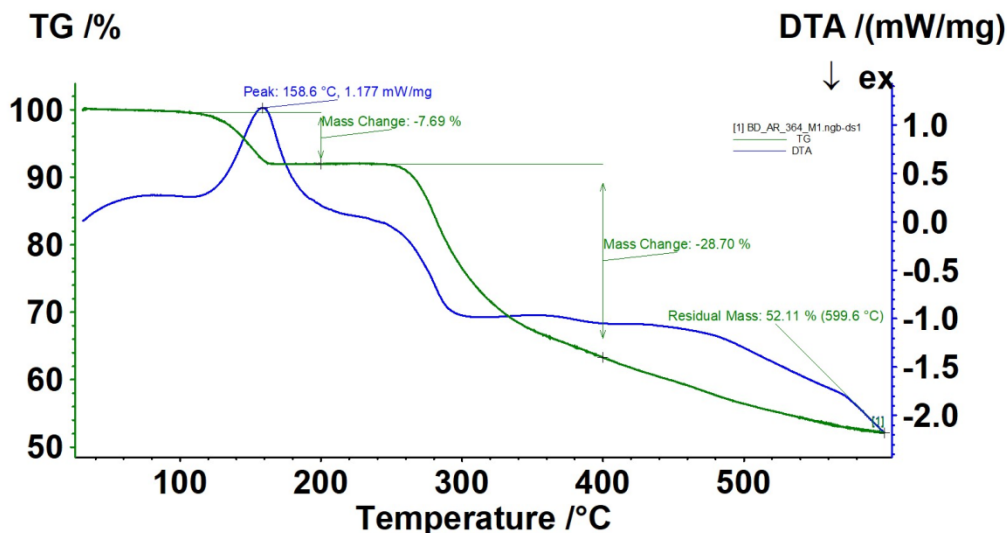


Рис. 5. ТГ- та ДТА-криві дериватограми термічного розкладання комплексу $\text{La}(\text{L1})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ в атмосфері N_2

Fig. 5. TG and DTA curves of the thermogravimetric analysis of the $\text{La}(\text{L1})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ complex in N_2 atmosphere.

Як видно з *рис. 5*, повна дегідратація комплексу $La(L1)_3 \cdot xH_2O$ відбувається в інтервалі температур 110–160 °С і супроводжується видаленням трьох молекул води у перерахунку на формульну одиницю комплексу, що відповідає $\Delta m = 7.69\%$ за ТГ-кривою, а згідно теоретичного розрахунку – 7.72 %. Подальше збільшення температури до 302 °С призводить до початку термодеструкції органічного ліганду у складі комплексу. При підвищенні температури до 400 °С відбувається подальша термоокислювальна деструкція комплексу, сумарна втрата маси вигорання органічного залишку зразка в інтервалі температур 300–400 °С зразка, відповідно до даних ТГ-кривої, дорівнює 28.70%. За подальшого нагрівання зразка відбувається послідовне перетворення карбонату лантану, що утворився внаслідок деструкції ліганду, знайдено втрату маси по кривій ТГА 11.5 %). Загальна втрата маси дослідженого комплексу за кривою ТГ дорівнює 47.89%, а сухий залишок – 52.11%. При узагальненні результатів спектроскопічних та процесів термодеструкції загальну формулу комплексу можна надати як $La(L1)_3 \cdot 3H_2O$.

На ДТА-кривій термограми чітко проявляється один екзотермічний пік із максимумом за 140.4 °С, що відповідає за втрату молекул води у $La(L1)_3 \cdot xH_2O$. Форма кривої ДТА свідчить про протікання в інтервалі температур від 300 до 400 °С переважно ендотермічних процесів, які характерні для термоокислювальної деструкції комплексних сполук, що зумовлено вигоранням органічного залишку ліганду.

Оброблення ТГ- та ДТА-кривих за методом Горовиця – Мецгера [29] дозволила визначити енергію активації процесу (E_a) різних стадій термодеструкції комплексу лантану.

Припускаючи, що цей процес описано кінетичною реакцією першого порядку, енергія активації процесу дегідратації координаційно зв'язаних молекул води $La(L1)_3 \cdot 3H_2O$ складає близько 64.2 кДж/моль. В інтервалі температур від 300 до 400 °С також спостерігається виділення води з органічних лігандів. Проте цьому процесу передують інші хімічні перетворення, зумовлені руйнуванням органічної частини комплексу і на протікання таких процесів потрібні дещо більші витрати енергії, що відображено у підвищенні значення E_a до 128 кДж/моль.

Оптичні дослідження одержаних сполук. Електронні спектри лігандів і відповідних комплексів La(III) знімали в ДМФА в діапазоні 265–500 нм за однакової концентрації ліганду та відповідної комплексної сполуки (*Рис. 6*).

У спектрі поглинання вихідної ДНА-смуги високої інтенсивності при 245 нм (не показано) і 302 нм зумовлені $\pi \rightarrow \pi^*$ та $n \rightarrow \pi^*$ переходами груп $-C=C$ і $>C=O$ піранового циклу відповідно. Електронний спектр поглинання отриманого комплексу лантану з дегідрацетовою кислотою в диметилформаміді практично не відрізняється від відповідного спектра вихідного ліганду, тоді як інтенсивність смуги при ~ 300 нм збільшується майже втричі (*Рис. 6а*). При переході до конденсованих похідних дегідрацетової кислоти спостерігається гіпсохромний зсув зазначеного максимуму поглинання до 20–30 нм (~ 320 – 329 нм), що супроводжується посиленням його інтенсивності (*Рис. 6б*). Крім того, у електронних спектрах синтезованих халконів на основі дегідрацетової кислоти з'являється ще один максимум поглинання в області 369–375 нм, положення якого залежить від природи замісників і довжини поліметинового ланцюга.

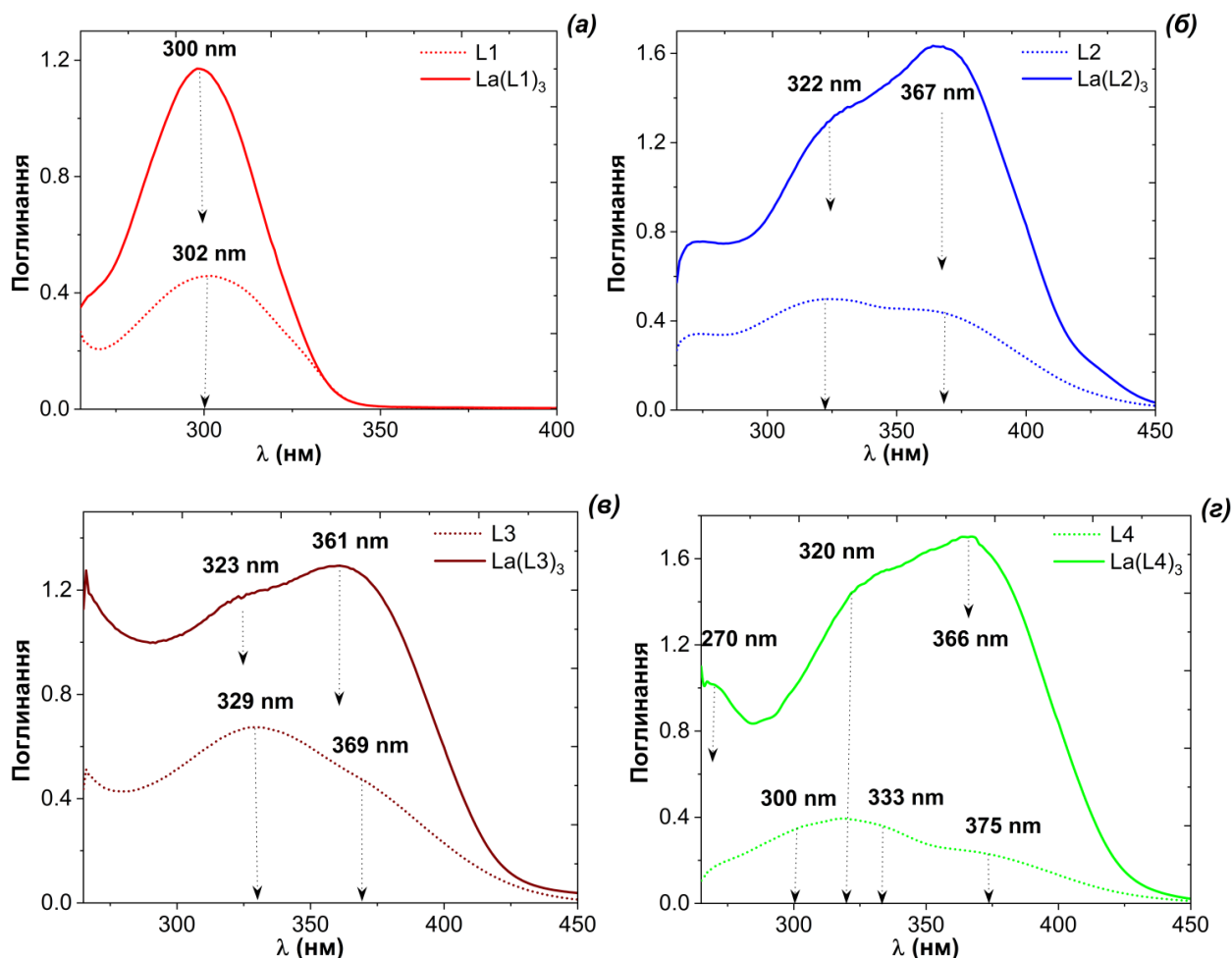


Рис. 6. Електронні спектри поглинання одержаних лігандів та їхніх комплексів La(III) в ДМФА

Fig. 6. UV-Vis absorption spectra of the ligands and corresponding complexes with La(III) in DMF solution.

При комплексоутворенні змінюються енергетичні стани лігандів, у результаті чого у спектрах координаційних сполук спостерігаємо зсуви смуг поглинання порівняно зі спектрами відповідних некоординованих лігандів. При утворенні комплексів лантану практично у всіх випадках відбувається частковий перерозподіл ін-

тенсивності на користь короткохвильових смуг (до 10 nm) порівняно з вихідними лігандами. Максимум поглинання одержаних комплексів батохромно зміщуються у ряду: $\text{La}(\text{L4})_3 > \text{La}(\text{L3})_3 > \text{La}(\text{L2})_3$. Дані електронної спектроскопії одержаних лігандів та їхніх комплексів з La(III) у ДМФА узагальнено в табл. 2.

Таблиця 2

Порівняння оптичних властивостей одержаних лігандів та їхніх комплексів із La(III) у ДМФА

Table 2.

Comparison of the optical properties of the obtained ligands and their complexes with La(III) in DMFA.

Зразок	λ , нм	ϵ , л/моль·см	$\log \epsilon$	Зразок	λ , нм	ϵ , л/моль·см	$\log \epsilon$
L1	302	81140	4.91	$La(L1)_3$	302	247235	5.39
L2	322	137700	5.14	$La(L2)_3$	367	496341	5.67
L3	329	215000	5.33	$La(L3)_3$	361	452530	5.66
L4	320	118566	5.07	$La(L4)_3$	366	551340	5.74

Оптичні дослідження розчинів халконів на основі конденсованих похідних дегідро-оцтової кислоти та їхніх комплексів La(III) також дозволили розрахувати молярні коефіцієнти екстинкції (ϵ) за постійної довжини хвилі (Табл. 2), що відповідає максимальному рівню поглинання розчинів. Показано, що за різних концентрацій ліганду та його комплексу з La(III) величини ϵ змінюються на рівні 81140–215000 л/моль·см та 247235–551340 л/моль·см відповідно. Різниця між інтенсивністю поглинання ліганду та його комплексу з La(III) відповідає збільшенню вкладу хромофорної системи у складі досліджуваної сполуки. Природа замісників і довжина поліметинового ланцюга як у халконів, так і комплексів на їхній основі суттєво впливає на молярний коефіцієнт екстинкції одержаних речовин. Виходячи з величин молярних коефіцієнтів екстинкції найкращі оптичні властивості досягають для комплексу La(III) з лігандом, що має найдовший поліметиновий ланцюг у складі ароматичних замісників – $La(L4)_3 \cdot 3H_2O$ ($\epsilon = 551340$ л/моль·см).

Таким чином, було отримано низку комплексів лантану з конденсованими

похідними дегідрацетової кислоти (халконами). Їхня будова відповідає формулі $La(LX)_3 \cdot 3H_2O$.

ВИСНОВКИ. Описано синтез нових похідних (E)-3-(3-(4-фторфеніл)акрилоїл)-4-гідрокси-6-метил-2Н-піран-2-ону, одержаних за реакцією Кневенагеля при взаємодії з відповідними альдегідами та продуктів їхньої взаємодії з іонами La(III). Синтезовані органічні ліганди й комплекси La(III) було досліджено за допомогою MALDI-TOF, ІЧ та 1H ЯМР-спектроскопії, термогравіметричного аналізу. Результати досліджень одержаних комплексних сполук фізико-хімічними методами свідчать про реалізацію в усіх випадках бідентатно-хелатного способу координації ліганду через атоми кисню піранового циклу та карбонільних груп. За допомогою мас спектрометричних досліджень зроблено висновок про приєднання трьох лігандів. Проаналізовано закономірності зміщення смуг поглинання в електронних спектрах одержаних халконів, похідних дегідрацетової кислоти, та їхніх координованих похідних в діапазоні 265–500 нм. Показано, що одержані комплексні сполуки характеризуються

високими оптичними властивостями. Значення молярних коефіцієнтів в екстинкції отриманих комплексів La(III) були в діапазоні від $2.4 \cdot 10^5$ л·моль⁻¹·см⁻¹ до $5.5 \cdot 10^5$ л·моль⁻¹·см⁻¹, що свідчить про високі оптичні властивості комплексів халконів на основі дегідрооцтової кислоти з іонами La(III). Тривають подальші модифікації халконів на основі дегідрооцтової кислоти з низкою розгалужених замісників фрагментів для розроблення халконових комплексів із високим ступенем поглинання УФ-випромінювання для вивчення їхнього потенціалу як фотонних матеріалів та оптоелектронних пристроїв.



Зазначені дослідження фінансує Європейський Союз у рамках проєкту H2020-MSCA-RISE-2019 за грантовою угодою № 872331 (акронім: NoBiasFluors), а також за підтримки гранту групи молодих вчених НАН України на 2022–2023 рр. (№ д/р 0122U002204).

Наша головна вдячність – Збройним Силам України за їхню підтримку, яка дозволяє нам виконувати це дослідження.



Фінансується
Європейським Союзом

CHEMICAL STRATEGY FOR THE SYNTHESIS OF CHALCONES AS DEHYDROACETIC ACID DERIVATIVES AND THEIR LANTANIUM(III) COMPLEXES.

V. Chernii^a, I. Tretyakova^a, N. Fedosova^a,
I. Denysenko^a, Y. Dovbii^a, N. Kobylinska^{b*}

^aV.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Science of Ukraine,
32/34 Palladin Ave, 03142 Kyiv, Ukraine;

^bA. V. Dumansky Institute of Colloid and Water Chemistry, National Academy of Science of Ukraine,
42 Akad. Vernads'koho Bulvd., 03680 Kyiv, Ukraine

*e-mail: kobilinskaya@univ.kiev.ua

In this study, a series of condensed derivatives of dehydroacetic acid with a chalcone structure were synthesized by the Kneve-

nagel reaction using isopropanol as a solvent. The yield of the reaction was 30–75%. It was shown that the obtained compounds are capable of chelating with rare earth metals, including La(III) ions. All the La(III) complexes have distorted three coordinated ligands according to MALDI MS spectral data. The presence of three coordinated water molecules in the La(III) complexes are confirmed by thermal study such as TG and DTA data. It is shown that the dehydration of La(III) hydroxocomplexes occurs at a temperature of 120–180 °C, and a further increase in temperature to 300–400 °C leads to the destruction of organic ligands with the release of CO₂ and water. According to Horowitz – Metzger method, the activation energy of the dehydration process of water molecules coordinated to a metal ion of La(L1)₃·3H₂O complex was about 64.2 kJ/mol. The optical properties have been investigated by means of UV-Vis spectroscopy measurements, demonstrating that the La(III) complexes of the ligands induces a

optically more favourites behaviour compared to starting ligands. It is shown that varying the nature of the substituents and the length of the polymethene chain in the composition of dehydroacetic acid-based chalcones affects their optical properties. The molar extinction coefficient (ϵ) values of the obtained La(III) complexes were ranged from $2.4 \cdot 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ to $5.5 \cdot 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, suggests a strong optical properties of the dehydroacetic acid-based chalcones complexes with La(III) ions. Further dehydroacetic acid-based chalcone modifications with a series of antenna moieties for the development of highly UV-Visible chalcones complexes are in progress to study their various optical potential.

Keywords: chalcones, dehydroacetic acid, lanthanum(III), FTIR spectroscopy, NMR spectroscopy, molar extinction coefficient.

ЛІТЕРАТУРА

1. Singh A.K., Anadebe V.Ch., Singh M., Arshad N., Barik R.Ch., Qureshi M.A.R., Quadri T.W., Akpan E.D., Olasunkanmi L.O., Shukla S.K., Tuteja J., Thakur S., Pani B., Ebenso E. E. Coordination chemistry of chalcones and derivatives and their use as corrosion inhibitors: A comprehensive review. *Coord. Chem. Rev.*, 2024, **517**: 215985 <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2024.215985>
2. Shalaby M. A., Rizk S.A., Fahim A. M. Synthesis, reactions and application of chalcones: a systematic review. *Org. Biomol. Chem.* 2023, **26** (21): 5317-5346 <https://doi.org/10.1039/d3ob00792h>
3. Sun Y., Chen H., Cao D., Liu Z., Chen H., Deng Y., Fang Q. Chalcone derivatives as fluorescence turn-on chemosensors for cyanide anions. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 2012, **244**: 65-70 <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2012.06.012>
4. Karaca H., Kazancı S. The metal sensing applications of chalcones: The synthesis, characterization and theoretical calculations. *J. Mol. Struct.*, 2022, **1248**: 131454 <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.131454>
5. Singh P., Anand A., Kumar V. Recent developments in biological activities of chalcones: A mini review. *Eur. J. Med. Chem.*, 2014, **85** (October): 758-777 <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2014.08.033>
6. Maurya A., Agrawal A. Recent Advancement in Bioactive Chalcone Hybrids as Potential Antimicrobial Agents in Medicinal Chemistry. *Mini-Rev. Med. Chem.* **2024**, **24** (2): 176-195. <https://doi.org/10.2174/1389557523666230727102606>
7. K. Indira Priyadarsini. Photophysics, photochemistry and photobiology of curcumin: Studies from organic solutions, bio-mimetics and living cells. *J. Photochem. Photobiol.*, 2009, **10**(2): 81-95 <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2009.05.001>
8. Nur R., Bayu A., Tuti W., Zaher J. Recent trends in the synthesis and bioactivity of coumarin, coumarin-chalcone, and coumarin-triazole molecular hybrids. *Molecules* 2024, **29**(5): 1026 <https://doi.org/10.3390/molecules29051026>
9. Pröhl M., Schubert U.S., Weigand W., Gottschaldt M. Metal complexes of curcumin and curcumin derivatives for molecular imaging and anticancer therapy. *Coord. Chem. Rev.*, 2016, **307**(Part 1): 32-41 <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.09.001>
10. Anand P., Kunnumakkara A.B., Newman R.A., Aggarwal B.B. Bioavailability of Curcumin: Problems and Promises, *Mol. Pharm.*, 2007, **4**(6): 807-818 <https://doi.org/10.1021/mp700113r>
11. Yarishkin O.V., Ryu H.W., Park J., Yang M.S., Hong S., Park K.H. Sulfonate chalcone as new class voltage-dependent K⁺ channel blocker. *Bioorg Med Chem Lett.* 2008, **18**(1): 137-140 <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2007.10.114>
12. De Vincenzo R., Ferlini C., Distefano M., Gaggini C., Riva A., Bombardelli E., Morazzoni P. Valenti P., Belluti F., Ranelletti F.O., Mancuso S., Scambia G. In vitro evaluation of newly developed chalcone analogues in human cancer cells. *Cancer Chemother Pharmacol.* 2000, **46**:305-312 <https://doi.org/10.1007/s002800000160>
13. Konieczny M.T., Konieczny W., Sabisz M., Składanowski A., Wakieć R., Augustynowicz-Kopeć E., Zwolska Z. Acid-catalyzed synthesis of

- oxathiolone fused chalcones. Comparison of their activity toward various microorganisms and human cancer cells line. *Eur. J. Med. Chem.* 2007, **42**(5): 729–733
<https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2006.12.014>.
14. Azad M., Ali Munawa M., Siddiqui H.L. Antimicrobial Activity and Synthesis of Quinoline-Based Chalcones. *J. Appl. Sci.*, 2007, **7**: 2485–2489
<https://doi.org/10.3923/jas.2007.2485.2489>
 15. Awasthi S.K., Mishra N., Kumar B., Sharma M., Bhattacharya A., Mishra L.C., Bhasin V.K. Potent antimalarial activity of newly synthesized substituted chalcone analogs in vitro. *Med. Chem. Res.*, 2009, **18**(6): 407–420
<https://doi.org/10.1007/s00044-008-9137-9>.
 16. Valla A., Valla B., Cartier D., Le Gluillou R., Labia R., Florent L., Charneau S., Schrevel J., Potier P. New syntheses and potential antimalarial activities of new 'retinoid-like chalcones. *Eur. J. Med. Chem.*, 2006., **41**(1): 142–145
<https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2005.05.008>.
 17. Abdullah M.I., Mahmood A., Madni M., Masood S., Kashif M. Synthesis, characterization, theoretical, anti-bacterial and molecular docking studies of quinoline based chalcones as a DNA gyrase inhibitor. *Bioorg. Chem.*, 2014, **54**: 31–37
<https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2014.03.006>
 18. Patil C.B., Mahajan S.K., Katti S.A. Chalcone: A Versatile Molecule. *J. Pharm. Sci. Res.*, 2009, **1**(3): 11–22.
 19. Subramanian M., Vanangamudi G., Thirunayanan G. Hydroxyapatite catalyzed aldol condensation: synthesis, spectral linearity, antimicrobial and insect antifeedant activities of some 2,5-dimethyl-3-furyl chalcones. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2013, **110**: 116–123
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.03.023>
 20. Chernii V.Ya., Tretyakova I.M., Fedosova N.M., Denysenko I.M., Dovbii Ya.M., Kovalska V.B., Chernii S.V., Pekhnyo V.I., Starukhin A.S. Synthesis and properties of chalcones based on dehydroacetic acid, *Ukr. Chem. J.*, 2021, **87** (5): 3–14
<https://doi.org/10.33609/2708-129X.87.05.2021.3-14>
 21. Lakhia R., Verma N.K., Raghav N., Pundeer R. Chalcone and pyrazoline derivatives of dehydroacetic acid as digestive enzyme effectors and in silico studies. *J. Mol. Struct.*, 2023, **1291**:135884
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.135884>
 22. Kashmiri L., Pinki Y., Ashwani K., Anil K., Kumar P.A. Design, synthesis, characterization, antimicrobial evaluation and molecular modeling studies of some dehydroacetic acid-chalcone-1,2,3-triazole hybrids. *Bioorg. Chem.*, 2018, **77**: 236–244
<https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2018.01.016>
 23. Jilalat A., Al-Garadi W., Karrouchi K., Essassi E. Dehydroacetic acid (part 1): chemical and pharmacological properties. *J. Mar. Chim. Heterocycl.* 2017, **16**(1): 47
<https://doi.org/10.48369/IMIST.PRSM/jmch-v16i1.8199>
 24. Marir A., Nardjes M.T., Barkahem A., Erwann J., Djedouani, A.; Aribi-Zouioueche, L.; Rabilloud, F. Cobalt(II), Nickel(II) and Zinc(II) complexes based on DHA: Synthesis, X-ray crystal structure, antibacterial activity and DFT computational studies. *J. Mol. Struct.*, 2020, **1217**: 128353
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128353>
 25. Abbas Z., Dasaria S., Patra A.K. Ternary Eu(III) and Tb(III) β -diketonate complexes containing chalcones: photophysical studies and biological outlook. *RSC Adv.*, 2017, **7**: 44272–44281
<https://doi.org/10.1039/C7RA08543E>
 26. Sulpizio C., Breibeck J., Rompel A. Recent progress in synthesis and characterization of metal chalcone complexes and their potential as bioactive agents, *Coord. Chem. Rev.*, 2018, **374**: 497–524.
<https://doi.org/10.1016/J.CCR.2018.05.023>.
 27. Sabarathinam S., Ganamurali N., Satheesh S., Dhanasekaran D., Raja A. Pharmacokinetic correlation of structurally modified chalcone derivatives as promising leads to treat tuberculosis. *Future Med. Chem.*, 2023, **15** (20): 1903–1913
<https://doi.org/10.4155/fmc-2023-0161>.
 28. Virgil V.L., Hanganu A., Mădălan A.M. Synthesis, Crystal Structure, and Optical Properties of Mononuclear Eu(III) and Tb(III) Complexes Containing a Chalcone Ligand. *Crystals*, 2023, **13**: 1406 <https://doi.org/10.3390/cryst13091406>
 29. Horowitz, H.H.; Metzger, G. A new analysis of thermogravimetric traces. *Anal. Chem.* **1963**, **35**: 1464–1468.

Стаття надійшла 25.12.2023

VISIBLE AND NEAR INFRARED EMISSION OF POLYMER MATERIALS CONTAINING PORPHYRIN AND ITS YTTERBIUM DERIVATIVE.

N.N. Semenishyn^{*1}, V.V. Linnyk^{1,2}, S.S. Smola¹, O.O. Kiosse², S.N. Savin², N.V. Rusakova¹

¹A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute, National Academy of Sciences of Ukraine,
86 Lustdorfs'ka doroga, 65080 Odesa, Ukraine;

²I.I. Mechnikov Odesa National University,
2 Vsevoloda Zmiiienka St, 65082 Odesa, Ukraine

*email: ssmbikola@yahoo.com

A series of porphyrin containing polymer materials of various structure was developed. Free 5-(*p*-aminophenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin and its ytterbium derivative were used to prepare materials of different structure and they were obtained by different approaches. Thus, two polymers were used in this study – the poly(methyl methacrylate) (PMMA), polystyrene (PS) as well as their copolymers of different composition (the molar ratio of 0.25/0.75, 0.5/0.5 and 0.75/0.25). Also part of materials were obtained by coprecipitation of polymer(s) with corresponding porphyrin derivative. The latter material is more transparent, which allows obtaining an absorption spectrum with good resolution. All materials have notable emission characteristics – they emit in visible or near infrared (IR) range. Increasing of PMMA content in the final material causes the increase of fluorescence quantum yield for both copolymers and coprecipitated materials. It can be explained by a higher light transmission coefficient of PMMA compared to PS. It was found out that *4f*-luminescence in ytterbium-containing materials does not depend on the type of polymer matrix and the variability of its composition in contrast to fluorescence in the visible range. Almost 100% transparency of the studied polymers in the area of ytterbium ion radiation (980 nm) explains this phenomenon. It was also shown that obtained materials are stable for a long period of time and they keep the permanence of their emission parameters. This phenomenon can be explained by the extraordinary stability of PMMA even to UV radiation and by the high stability of porphyrin molecules. The use of a low concentration (0.1%) of lanthanide-porphyrin in the final material allows the IR emission efficiency of the Yb(III) ion to remain at the same level as in the corresponding methanol solution.

Keywords: polymers; lanthanides; porphyrins; fluorescence; *4f*-luminescence.

INTRODUCTION. Tetrapyrrole derivatives such as porphyrins, phthalocyanines and porpholactones are highly stable macrocyclic compounds that play an important role in many biochemical phenomena related to the development of life [1–3]. Their complexes with lanthanides have special properties, such as paramagnetism, nonlinear optical parameters and intense light emission in the visible and near-IR ranges[4]. Many studies focuses on their bioimaging capabilities and as sensors. [5]. Also, recently there has been an increase of works devoted to the sensitization of lanthanide ions emitting in the near-IR region of the spectrum [6–8]. In addition, IR radiation is an extremely effective tool for protecting securities and banknotes from counterfeiting [9]. The increase in the quantum yield of *4f*-luminescence of Yb(III)-tetrapyrrole complexes in the IR range achieved in recent years[10] reflects the viability of these studies and open up opportunities for their use not only in the medical and biological aspect, but also as materials for optoelectronics.

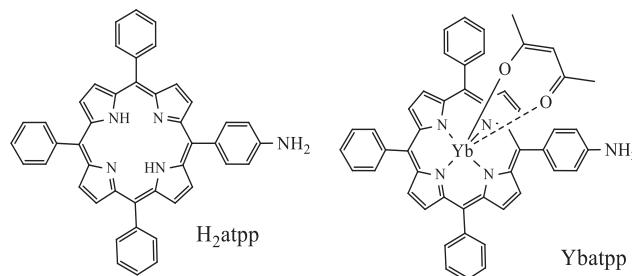
In the modern context, porphyrin polymers are widely used to solve different problems in various fields of science and technology [11–13]. Immobilization of porphyrins on a polymer provides several advantages that are not present in free compounds. Among them, it is worth noting cooperative interactions in polymer chains, separation of active centers, the possibility of specific binding of various substrates on active centers, increasing the stability of tetrapyrrole pigment, as well as reducing its toxicity relative to biological environments.

These systems are promising as highly selective catalysts, organic semiconductors, polymer films with high electrical conductivity, light-sensitive materials for recording holo-

graphic images, as well as sensors for oxygen and toxic gases [14, 15]. Currently, medicine and pharmacology are among the promising fields of application of porphyrin polymers. In recent years, there has appeared an information about the possibility of using polymer porphyrin systems for the diagnosis and treatment of various forms of cancer, disinfection of blood and its components from pathogenic viruses, as well as as artificial oxygen carriers [16].

One of the main classification features of systems formed by high molecular weight compounds and porphyrins is the method of binding tetrapyrrole macrocycles to the carrier polymer. According to this feature, two large groups of polymer-bound systems are distinguished: physically fixed and chemically bound porphyrins. Porphyrins, which are chemically bound to the polymer, are of particular interest from the point of view of stability of polymer systems, specific properties and variety of applications [17].

EXPERIMENT AND DISCUSSION OF THE RESULTS. Monoaminotetraphenylporphyrin (H_2atpp) was used as a starting porphyrin to obtain a complex with Yb(III) ions, as well as a component of polymeric materials. The synthesis of the complex was carried out according to the improved method in the medium of boiling imidazole, which ensured easier isolation and high yields of the complexes.



Scheme 1 – Structure of studied porphyrins.

The radical polymerization method was used to make samples in the form of films: a solution of porphyrin or metalloporphyrin was prepared in freshly distilled methylmethacrylate with a concentration of 10^{-3} mol/l and 0.01 mol/l of benzoyl peroxide was added. The polymerization process was carried out for 2–3 hours at a temperature of 70–80 °C. Based on measurements of area, density and mass, their thickness was calculated. This technique allows obtaining films with a thickness from 5 to 1000 μm ; films with a thickness of 10 μm were used for spectral analysis.

Attempts to synthesize the Yb-atpp copolymer failed. Complex is demetalated because of the action of benzoyl peroxide, so IR luminescence will no longer be observed in the final material.

Spectra of molecular fluorescence, 4*f*-luminescence and excitation spectra were recorded on a spectrofluorimeter “Fluorolog FL 3–22” (“Horiba JobinYvon”) using 450 W Xe-lamp. Spectra of 4*f*-luminescence of Yb(III) complexes were registered in 900–1100 nm range (transition ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$). Spectra of molecular fluorescence of porphyrins were registered at 550–800 nm (S_1 - S_0 transitions). Integral intensity of luminescence was measured using software of the device. The relative quantum yield of molecular fluorescence (φ_{ML}) was determined using solution of Zn-tpp (H_2tpp – 5,10,15,20-tetraphenylporphyrin) in ethanol as a primary standard (0.022). Determination of the φ_{ML} (accuracy is $\pm 10\%$) was made using formula:

$$\Phi_{\text{ML}} = \varphi_0 I_x A_0 n_x^2 / (I_0 A_x n_0^2),$$

where φ_0 and φ_x – luminescence quantum yield of the standard and of the sample respectively, A_0 and A_x – absorption at the wavelength of Soret

band of the standard and of the sample respectively, I_x and I_0 – integral luminescence intensity of the standard and of the sample respectively,

n_0 and n_x – refractive index of the standard medium and of the sample medium respectively.

Technologies for producing materials, which can emit in a given range and given intensity or capable of transforming light from one range to another, require polymer matrices of high strength and photostability. An important aspect is that almost all technologies require the optical transparency of the final polymer product. The absence of color is achieved by the introduction of modifiers for some polymers, but, for example, the polymethyl methacrylate (PMMA) homopolymer retains optical transparency in the visible and part of the UV and IR ranges of light without the addition of any components, so it is an interesting model polymer matrix for the construction of photoactive materials.

PMMA, polystyrene (PS) and a copolymer of PS with PMMA in the molar ratio of 0.25/0.75, 0.5/0.5 and 0.75/0.25 were studied as polymer matrices in the work for the manufacture of thin films with a thickness of 10 μm .

Thin-layer films for the study of porphyrin-sensitized 4*f*-luminescence in a polymer matrix were obtained from PMMA containing such porphyrin derivatives as: 5-(*p*-aminophenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin and its complex with the Yb(III) ion (acetylacetonate in as an axial ligand).

The most interesting results were obtained on PMMA films, and the advantages of this material can be highlighted as follows: 1. Resistance to UV radiation and high transmittance: PMMA polymer has a high light transmittance (92%), which exceeds the indicators of other polymer materials. Its resistance to UV radiation

makes it effective for applications exposed to solar radiation. 2. Filtration of hard ultraviolet light: Polymethyl methacrylate does not transmit ultraviolet light at wavelengths below 300 nm, similar to ordinary glass. 3. Infrared light: Polymethyl methacrylate transmits infrared light up to 2,800 nm and blocks longer wavelength infrared light up to 25,000 nm, making it excellent for applications involving near-IR radiation zones. 4. Wide application: Compared to materials like polystyrene and polyethylene, PMMA is widely used for outdoor applications due to its optical properties and resistance to environmental influences.

Copolymers

The given properties of the obtained modified films are especially valuable considering the fact that porphyrins are very stable macrocyclic compounds due to the 18π -aromatic system, which is a strong argument for obtaining materials with excellent operational characteristics and shelf life. In addition, due to high molar absorption coefficients, the required concentration of porphyrins in the starting ma-

terial is extremely low, which ensures its availability. Note, that the nature of the matrix and the method of preparation affect the emission characteristics, as can be seen from the data in the Table 1. For example, the samples of lanthanide-porphyrin copolymers films actually do not contain Yb complexes, instead they are only porphyrin-containing because of demetalation (control of UV-vis absorption spectra) and their characteristics are almost the same as for the corresponding materials with H_2atpp .

The properties of materials H_2atpp -PMMA, H_2atpp -PS and copolymer materials **1** (PMMA/PS = 0.25/0.75), **2** (PMMA/PS = 0.5/0.5), **3** (PMMA/PS = 0.75/0.25) are shown in Table 1. Note, that the final materials, which obtained under copolymerization conditions are not perfectly transparent, therefore, unlike solutions, the absorption spectrum of the final material cannot be recorded with good resolution and its observable profile actually consists of the two most intense bands with maxima at approximately 420 nm (Soret band) and 516 nm (fourth Q-band).

Table 1.

Photophysical parameters of copolymer materials (298 K, $C=1\times 10^{-5}M$).

Compound	λ_{abs} , nm	λ_p , nm	E_{SI} , cm^{-1}	$\phi_F \times 10^{2*}$
H_2atpp -PS	420,516	654	15290	6
1	420,514	655	15270	7
2	419,514	653	15310	7
3	419,514	653,720	15310	7
H_2atpp -PMMA	419,514	653,718	15310	8
Yb- $atpp$ -PS	420,516	–	15290	6
Yb-1	420,514	–	15270	8
Yb-2	419,514	–	15310	8
Yb-3	419,514	–	15310	10
Yb- $atpp$ -PMMA	419,514	–	15310	11

* $\pm 10\%$

For porphyrin-containing films, the ratio of intensities of both bands of molecular fluorescence (MF) in the spectrum profile is preserved despite the variability of the composition of PS and PMMA in the copolymer. Also, which is very important, a weak hyperchromic

shift of both MF bands is observed when the PMMA component increases. The increase in the quantum yield in the sequence $1 < 2 < 3$ can be explained by a higher light transmission coefficient for PMMA compared to PS.

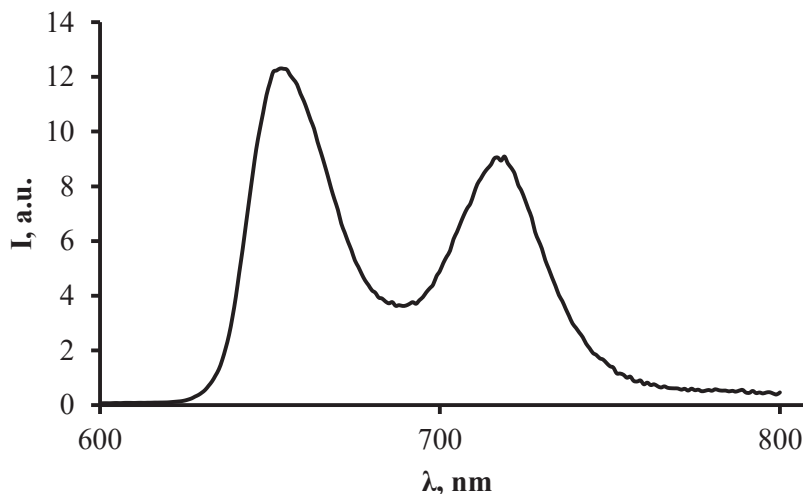


Fig. 1 – Fluorescence spectrum of 5-(*p*-aminophenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin a film based on PMMA.

The positions of maxima at 653 and 718 nm in the molecular fluorescence spectra of films containing H_2atpp (Fig. 1) correspond to the spectra of porphyrin solutions. Thus, the use of porphyrin compounds with unquenched fluorescence makes it possible to transform the light of the near UV and blue visible region into red light.

Doped polymers

Absorption spectra of porphyrin-containing materials H_2atpp -PMMA, H_2atpp -PS and mixed-polymer materials **4** (PMMA/PS = 0.25/0.75), **5** (PMMA/PS = 0.5/0.5), **6** (PMMA/PS = 0.75/0.25) and their lanthanide-porphyrin analogs are shown in Table 2. In contrast to copolymerization, the films obtained by coprecipitation are formed transparent, which allows obtaining an absorption spectrum with good resolution. Its profile fits with the spectrum of

the DMF solution and consists of five bands with maxima at approximately 420 nm (Soret band), 514, 551, 593, and 648 nm (visible region Q-bands).

Similar to absorption spectra, fluorescence spectra of porphyrin-containing materials also have a clear spectrum with characteristic bands at 650 and 720 nm. The higher fluorescence efficiency of the obtained samples, in comparison with their copolymer analogues, is due to the quality of the film, which minimally scatters both the photoexcitation light and the porphyrin fluorescence arising in the material (Table 2). The tendency of increasing the fluorescence quantum yield as the PMMA content increases remains similar to the materials obtained by the first method, which, in our opinion, is also related to the degree of transparency, which is directly proportional to the quantum yield value.

Table 2.
Photophysical parameters of doped polymer materials obtained by coprecipitation (298K, $C=1 \times 10^{-5} M$).

#	λ_{abs} , nm	λ_{max} , nm		E_{S1} , cm^{-1}	$\varphi \times 10^{2*}$	
		MF	4f		MF	4f-lum
H ₂ atpp-PS	419,514,551,593,648	654,720	–	15290	9	–
4	419,514,551,593,648	655,721	–	15270	9	–
5	419,514,551,593,648	653,719	–	15310	10	–
6	419,514,551,593,648	653,720	–	15310	11	–
H ₂ atpp-PMMA	419,514,551,593,648	653,718	–	15310	12	–
Yb-atpp-PS	426,557,593	–	980	–	–	2.1
Yb-4	427,558,594	–	980	–	–	2.1
Yb-5	427,558,594	–	978	–	–	2.2
Yb-6	427,558,594	–	978	–	–	2.1
Yb-atpp-PMMA	427,558,594	–	978	–	–	2.3

* $\pm 10\%$;

It is known that in the solid state the fluorescence of porphyrins is very weak compared to solutions. This is explained by concentration quenching. It consists in the fact that the first intense emission band of porphyrin with a maximum at 650 nm almost perfectly coincides with the last absorption band with a maximum at approximately the same 650 nm. Due to the large value of the molar extinction coefficient ($lg\varepsilon > 4$) of the specified absorption band, neighboring tetrapyrrole molecules effectively absorb the emitted light, and this chain process, combined with energy dissipation at each step, leads to extremely low quantum yield values. But in the case of the proposed materials, the concentration was selected in such a way that the effect of concentration quenching was minimal with sufficient radiation efficiency.

Porphyrin-sensitized 4f-luminescence of the Yb(III) ion at 978 nm (transition ${}^2F_{5/2} \rightarrow$

${}^2F_{7/2}$) was recorded in polymer matrices of various nature (Fig. 2).

It is observed that the quantum yield values of 4f-luminescence in ytterbium-containing materials does not depend on the type of polymer matrix and the variability of its composition (Table 2). An important argument in explaining such a phenomenon is almost 100% transparency of the studied polymers in the area of ytterbium ion radiation (980 nm) compared to its approximately 90% transparency for the visible range, so in contrast to the latter the quantum yield of NIR-luminescence of ytterbium should be less sensitive to the type of polymer. Another important factor is the peculiarity of the IR light itself, which consists in the almost complete absence of light scattering compared to the visible and UV ranges. That is, IR light is more stable in such materials in contrast to visible light, and its efficiency remains under any conditions that were studied.

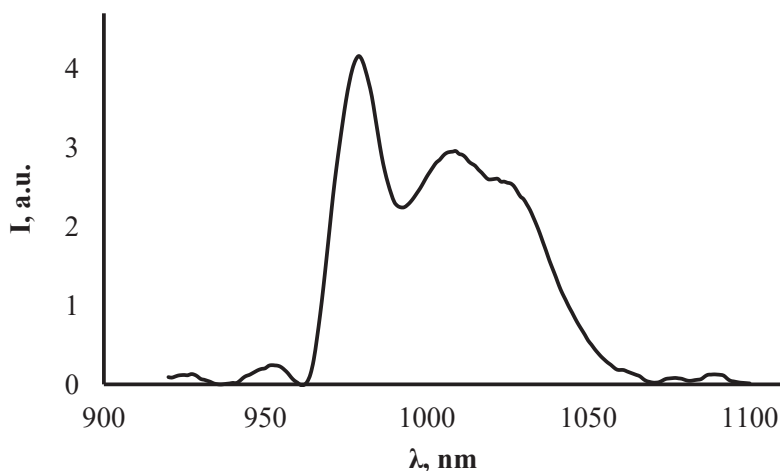


Fig. 2 – $4f$ -Luminescence spectrum of the Yb(III) ion in a PMMA-based film doped with a complex in the IR region.

Thus, it was established that the Yb(III) complex with 5-(*p*-aminophenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin is a modifier of PMMA, to give it the ability to transform visible light into IR light, due to the $4f$ -sensitizing activity of the porphyrin.

It is also important that the first samples of the obtained films do not change their optical characteristics during one year from the moment of their formation. Fig. 3 shows stable both molecular fluorescence and $4f$ -luminescence efficiency (within equipment error).

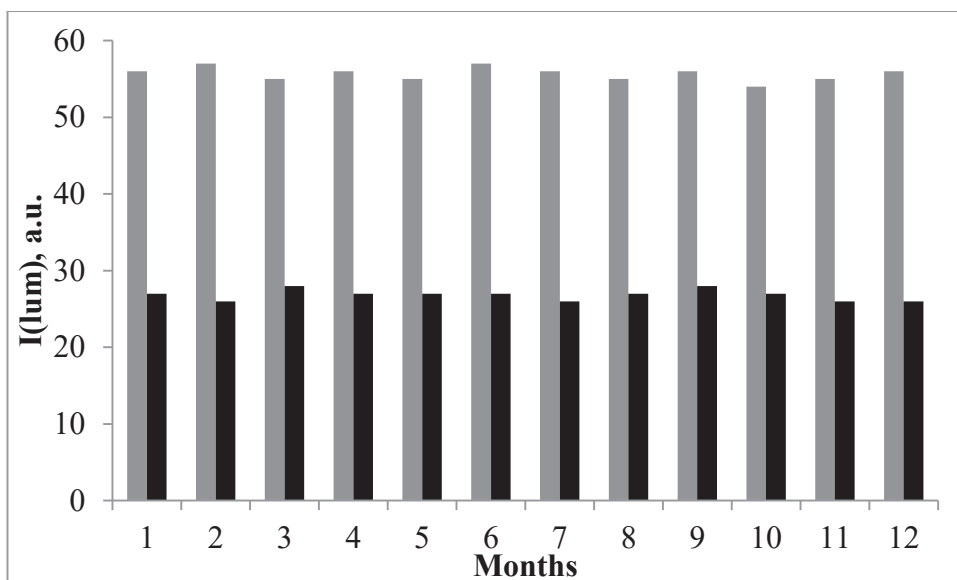


Fig. 3 – Changes in the intensity of different types of emission of PMMA-based materials (H₂atpp-PMMA – fluorescence, grey color; Yb-atpp-PMMA – IR-luminescence, black color) over the course of a year.

This effect can be explained by the extraordinary stability of PMMA even to UV radiation and the high stability of porphyrin molecules. On the other hand, lanthanide porphyrins are relatively labile structures and can be easily demetalated under the action of many components of air or liquids that may contact with them. This applies, for example, to solutions or compounds in their pure form, however, in this case, complexes that are completely surrounded by a polymer have no possibility of interaction with the external environment. This does not apply to molecules located on the surface of the material, but their number compared to others in the material is extremely small, so even the absorption spectrum does not change in any way with the appearance of demetalated compounds on the surface.

CONCLUSIONS. It is shown that Yb-centered IR emission in PMMA-, PS-based films is much less susceptible to changes in the chemical composition of the material base than fluorescence in the visible range. It was also demonstrated not only the preservation of the mechanical stability of the materials over a long period of time, but also their emission parameters. In particular, when using a low concentration of lanthanide-porphyrin of 0.1% in the final material, the efficiency of the infrared emission of the Yb(III) ion remains at the level of the corresponding methanol solution.



ACKNOWLEDGEMENTS.

The authors acknowledge the support from the Targeted Program of Basic Research of the National Academy of Sciences of Ukraine (State registration № 0122U000415).

ВИПРОМІНЮВАННЯ У ВИДИМІЙ ТА БЛИЖНІЙ ІНФРАЧЕРВОНІЙ ОБЛАСТІ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ, ЩО МІСТЯТЬ ПОРФІРИН ТА ЙОГО ПОХІДНУ ІТЕРБІЮ

**Н. Н. Семенишин^{*1}, В. В. Ліннік^{1,2},
С. С. Смола, О. О. Кіосс²,
С. Н. Савін², Н. В. Русакова¹**

¹Фізико-хімічний інститут імені О. В. Богатського НАН України,
Люстдорфська дорога, 86, Одеса 65080,
Україна;

²Одеський національний університет імені
І. І. Мечникова,
вул. Всеволода Змієнка, 2, Одеса 65082, Україна

E-mail: ssmbikola@yahoo.com

Отримано серію порфіринвмісних полімерних матеріалів різної структури. На основі 5-(*n*-амінофеніл)-10,15,20-трифенілпорфірину та його ітербієвої похідної одержано матеріали різної будови, які отримано за різних підходів. Для всіх отриманих матеріалів характерна люмінесценція – вони випромінюють у видимому або ближньому інфрачервоному (ІЧ) діапазоні. З'ясовано, що ІЧ-випромінювання є значно менш чутливим до змін хімічного складу полімерної основи, ніж флуоресценція у видимому діапазоні. Також було показано, що отримані матеріали є стабільними та зберігають свої емісійні параметри протягом тривалого часу. Використання низької концентрації (0,1%) ітербій-порфірину в кінцевому матеріалі дозволяє залишати ефективність інфрачервоного випромінювання іона Yb(III)

на тому ж рівні, що й у відповідному розчині метанолу.

Ключові слова: полімери, лантаноїди, порфірини, флуоресценція, 4f-люмінесценція.

REFERENCES

1. Vonlanthen M., Cuétara-Guadarrama F., Sorroza-Martínez K., González-Méndez I., Estrada-Montaño A.S., Rivera E. A review of porphyrin dendrimers as light-harvesting versatile platforms. *Dyes and Pigments*. 2024. **222**:111873.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2023.111873>
2. Kumar A., Kim D., Kumar S., Mahammed A., Churchill D.G., Gross Z. Milestones in corrole chemistry: historical ligand syntheses and post-functionalization. *Chemical Society Reviews*. 2023. **52**(2): 573–600.
<http://dx.doi.org/10.1039/d1cs01137e>
3. Li D., Cai S., Wang P., Cheng H., Cheng B., Zhang Y., Liu G. Innovative Design Strategies Advance Biomedical Applications of Phthalocyanines. *Advanced Healthcare Materials*. 2023. **12**(22): 2300263.
<https://doi.org/10.1002/adhm.202300263>
4. Chan Wai-Lun, Xie Chen, Lo Wai-Sum, Bünzli J.-C. G., Wong Wai-Kwok, Ka-Leung W. Lanthanide–tetrapyrrole complexes: synthesis, redox chemistry, photophysical properties, and photonic applications. *Chem. Soc. Rev.* 2021. **50**(21): 12189–12257.
<http://dx.doi.org/10.1039/c9cs00828d>
5. Wang J., Xia M., Wei J., Jiao T., Chen Q., Chen Q., Chen X. Dual-signal amplified cathodic electrochemiluminescence aptsensor based on a europium-porphyrin coordination polymer for the ultrasensitive detection of zearalenone in maize. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2023. **382**: 133532.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.133532>
6. Luo X., Zhang C., Yu Z., Wen S., Xian Y. Recent advances in responsive lanthanide-doped luminescence nanoprobes in the near-infrared-II window. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2023. **169**: 117368.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.117368>
7. Du Y., Ni S., Ma Q., Song X., Yang H. Engineering NIR-II luminescent lanthanide nanoprobes for imaging brain diseases in vivo. *Coordination Chemistry Reviews*. 2023. **496**: 215401.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215401>
8. Malhotra K., Hrovat D., Kumar B., Qu G., Houten J.V., Ahmed R., Piuanno P.a.E., Gunning P.T., Krull U.J. Lanthanide-Doped Up-conversion Nanoparticles: Exploring A Treasure Trove of NIR-Mediated Emerging Applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2023. **15**(2): 2499–2528.
<http://dx.doi.org/10.1021/acsami.2c12370>
9. Przybylska D., Grzyb T., Erdman A., Olejnik K., Szczeszak A. Anti-counterfeiting system based on luminescent varnish enriched by NIR- excited nanoparticles for paper security. *Scientific Reports*. 2022. **12**(1): 19388.
<http://dx.doi.org/10.1038/s41598-022-23686-9>
10. Hu J.-Y., Ning Y., Meng Y.-S., Zhang J., Wu Z.-Y., Gao S., Zhang J.-L. Highly near-IR emissive ytterbium(iii) complexes with unprecedented quantum yields. *Chemical Science*. 2017. **8**(4): 2702–2709.
<http://dx.doi.org/10.1039/c6sc05021b>
11. Altmann A., Eden M., Hüttmann G., Schell C., Rahmzadeh R. Porphyrin-based sensor films for monitoring food spoilage. *Food Packaging and Shelf Life*. 2023. **38**: 101105.
<https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2023.101105>
12. Habermeyer B., Chilingaryan T., Guillard R. Bactericidal efficiency of porphyrin systems. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*. 2021. **25**(05n06): 359–381.
<http://dx.doi.org/10.1142/s1088424621500358>
13. Ferreira D.P., Conceição D.S., Calhella R.C., Sousa T., Socoteanu R., Ferreira I.C.F.R., Vieira Ferreira L.F. Porphyrin dye into biopolymeric

- chitosan films for localized photodynamic therapy of cancer. *Carbohydrate Polymers*. 2016. **151**: 160–171.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.05.060>
14. Paolesse R., Nardis S., Monti D., Stefanelli M., Di Natale C. Porphyrinoids for Chemical Sensor Applications. *Chemical Reviews*. 2017. **117**(4): 2517–2583.
<http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00361>
15. Wang Y., Cui X., Zhang P., Wang Y., Lu W. Synthesis of porphyrin porous organic polymers and their application of water pollution treatment: A review. *Environmental Technology & Innovation*. 2023. **29**: 102972.
<https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.102972>
16. Tian J., Huang B., Nawaz M.H., Zhang W. Recent advances of multi-dimensional porphyrin-based functional materials in photodynamic therapy. *Coordination Chemistry Reviews*. 2020. **420**: 213410.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213410>
17. Ji W., Wang T.-X., Ding X., Lei S., Han B.-H. Porphyrin- and phthalocyanine-based porous organic polymers: From synthesis to application. *Coordination Chemistry Reviews*. 2021. **439**: 213875.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213875>

Стаття надійшла 01.02.2024.