

## ЯМР исследование парамагнитных свойств и изоструктурности комплексов нитратных солей лантанидов цериевой подгруппы с 18-краун-6 в неполярных растворителях

С. П. Бабайлов

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия  
E-mail: babajlov@niic.nsc.ru

Ранее нами с помощью 1D (NOE и релаксационная спектроскопия) и 2D ЯМР {NOE и EXSY} было осуществлено отнесение сигналов и исследована молекулярная динамика комплексов лантанидов (Ln) цериевой подгруппы с 18-членным макроциклическим полиэфиром 18-краун-6 [Ln(18-краун-6)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] и обнаружено два типа конформационной молекулярной динамики [Babailov S.P. Inorg. Chem. **2012**, 51, 1427-1433], где Ln = La (I), Ce (II), Pr (III) и Nd (IV). Отнесение сигналов в спектрах ЯМР комплексов II-IV (при низких температурах T=170 K) проводилось с помощью модельных расчетов парамагнитных лантанид-индуцированных сдвигов (ЛИС) в предположении, что структура комплексов I-IV в растворе аналогична структуре комплексов La в кристаллической фазе, известной по данным РСА. Однако изоструктурность и парамагнитные свойства этих комплексов в зависимости от катиона Ln ранее детально не исследовались. В настоящей работе путем исследования парамагнитных свойства комплексов I-IV с помощью анализа линейности анаморфозы  $\Delta\delta/\langle S_z \rangle$  от  $k(\text{Ln})/\langle S_z \rangle$  была установлена изоструктурность этого ряда комплексов в растворе CDCl<sub>3</sub> и CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, где  $k(\text{Ln})$ - константы Блани,  $\Delta\delta$ - парамагнитные вклады ЛИС.

**Ключевые слова:** Лантанид-индуцированные сдвиги, ЯМР, хелатные лиганды, изоструктурность, краун-эфиры, координационно насыщенные комплексы лантанидов.

## NMR Spectroscopic Study of Paramagnetic Properties and Molecular Structure Similarity of Cerium Subgroup Lanthanide Nitrate Complexes with 18-Crown-6 in Non-polar Solvents

Sergey P. Babailov

Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 630090 Novosibirsk, Russia  
E-mail: babajlov@niic.nsc.ru

Earlier NMR spectra of lanthanide complexes [Ln(18-crown-6)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] have been analyzed [Babailov S.P. Inorg. Chem. **2012**, 51, 1427-1433], where Ln = La (I), Ce (II), Pr (III) and Nd (IV). The NMR signal assignment was performed by 1D NOE and relaxation spectroscopy as well as on 2D NOESY and EXSY experiments (at 170 K). Temperature dependencies of the <sup>1</sup>H NMR spectra of paramagnetic II-IV were analyzed using the dynamic NMR (DNMR) methods for six-site exchange. Two types of conformational dynamic processes were identified (the first one is conditioned by interconversion of complex enantiomeric forms and pseudorotation of a macrocycle molecule upon the C<sub>2</sub> symmetry axis; the second one is conditioned by macrocycle molecule inversion). The kinetic and thermodynamic parameters for molecular dynamics were determined by dynamic NMR. The results obtained using pseudo-contact shifts and lanthanide-induced enhancement of longitudinal relaxation rates experienced by some protons of paramagnetic II-IV complexes indirectly revealed that the structure of the complexes is similar. Nevertheless, paramagnetic properties and direct structure similarity of these complexes were investigated insufficiently. In the paper the <sup>1</sup>H NMR method is used to study the features of paramagnetic properties of complexes I-IV (at ambient temperature). The investigation was carried out by special method based on analysis of  $\Delta\delta/\langle S_z \rangle$  on  $k(\text{Ln})/\langle S_z \rangle$  (where  $k(\text{Ln})$  is Bleaney's constant,  $\Delta\delta$  is paramagnetic contribution to the lanthanide-induced shifts). The obtained results indicate that the structure of the complexes (in CDCl<sub>3</sub> and CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) are very similar.

**Keywords:** Lanthanide-induced shifts, NMR spectroscopy, chelating ligands, molecular structure similarity, crown ethers, saturated coordination complexes of lanthanides.

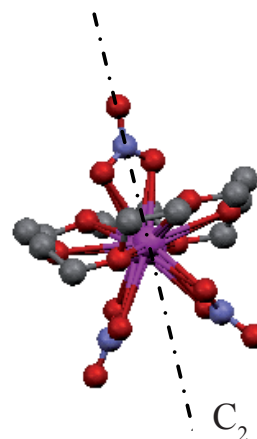
## Введение

Процессы химического обмена и информация о молекулярном строении координационных соединений редкоземельных элементов в растворах лежат в основе существующих технологий получения фоторезистов в микроэлектронике, препаратов для фотодинамической терапии, контрастных реагентов для магниторезонансной томографии, синтетических моделей для природных ионофоров и сенсоров для биологии и медицины.<sup>[1-4]</sup> Исследование лантанид-индуцированных сдвигов (ЛИС) в спектрах ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядрах лигандов позволяет получать как качественную, так и количественную информацию о молекулярном строении комплексов лантанидов в растворе.<sup>[1-6]</sup>

Ранее нами с помощью 1D и 2D ЯМР было осуществлено отнесение сигналов, и исследована молекулярная динамика комплексов нитратных солей лантанидов (Ln) цериевой подгруппы с 18-членным макроциклическим полиэфиром 18-краун-6 [Ln(18-краун-6)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], и обнаружено два типа конформационной молекулярной динамики, где Ln= La (I), Ce (II), Pr (III) и Nd (IV).<sup>[7-8]</sup> Отнесение сигналов в спектрах ЯМР комплексов II-IV (при низких температурах T = 170 K) проводилось с помощью модельных расчетов парамагнитных лантанид-индуцированных сдвигов (ЛИС) в предположении, что структура комплексов I-IV в растворе аналогична их структуре в кристаллической фазе, известной по данным РСА. В целом было получено хорошее согласие между набором (из 12 сигналов различных групп -CH<sub>2</sub>-) расчетных и экспериментальных значений ЛИС в условиях заторможенной молекулярной динамики для всех исследованных парамагнитных комплексов II-IV, что являлось косвенным аргументом в пользу изоструктурности этих комплексов в растворе. Однако непосредственно аналогичность молекулярного строения комплексов II-IV методом ЯМР при комнатной температуре не исследовалась. В связи с этим в настоящей работе с целью дополнительного изучения вопроса об изоструктурности комплексов II-IV нами проанализированы ЛИС в спектрах ЯМР комплексов I-IV при комнатной температуре (в условиях быстрой в шкале времени ЯМР динамики<sup>[7-8]</sup>) в зависимости от катиона Ln. Анализ осуществлялся в рамках специальной методики, изучающей линейность анаморфозы  $\Delta\delta/\langle S_z \rangle$  от  $k(\text{Ln})/\langle S_z \rangle$ , где  $k(\text{Ln})$  - константы Блини,  $\Delta\delta$  - парамагнитные вклады ЛИС.<sup>[3-6,9,10]</sup> Необходимо отметить, что данная методика ранее успешно использовалась для изучения комплексов Ln с координационными числами (КЧ) в диапазоне от 6 до 9.<sup>[5]</sup> Полученные в настоящей работе результаты свидетельствуют об изоструктурности молекул комплексов II-IV в растворах CDCl<sub>3</sub> и CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Кроме того, проведенный анализ свидетельствует об эффективности самой методики при ее использовании на примере координационно насыщенных инклюзивных комплексов Ln с координационным числом 12 и является дополнительным аргументом в пользу ее дальнейшего применения для других классов соединений Ln с КЧ в диапазоне значений от 6 до 12.

## Результаты и обсуждение

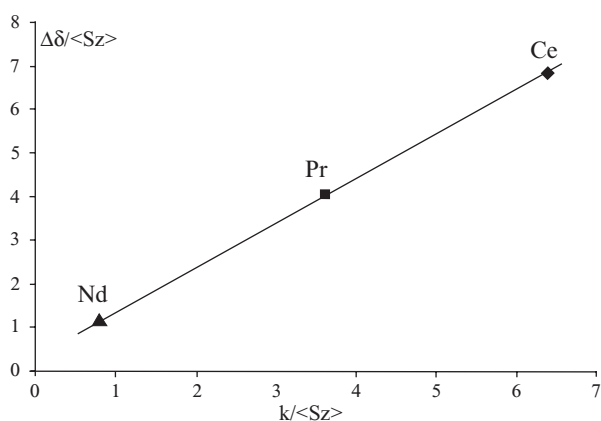
Ранее методом <sup>1</sup>H ЯМР обнаружено, что в спектрах комплексов II-IV, строение которых представлено на Рисунке 1, при низкой температуре (167–170 K) наблюдается 12 сигналов, соответствующих атомам H различных групп -CH<sub>2</sub>- молекул 18-краун-6. По мере повышения температуры происходит двухступенчатое повышение симметрии спиновой системы (соответствующее двум различным типам молекулярной динамики<sup>[6-8]</sup>). В результате в спектрах при комнатной температуре наблюдается лишь синглетный сигнал, соответствующий атомам H групп -CH<sub>2</sub>- молекул 18-краун-6 (при этом реализуются условия быстрой в шкале времени ЯМР динамики).



**Рисунок 1.** Молекулярная структура комплексов [Ln(18-краун-6)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].

Нами для изучения вопроса об изоструктурности комплексов II-IV применена методика анализа «лантанидной» зависимости ЛИС (другое название методики – метод разделения псевдоконтактных и Ферми-контактных парамагнитных вкладов ЛИС) при комнатной температуре.<sup>[3-6]</sup> На Рисунке 2 представлена экспериментальная зависимость  $\Delta\delta/\langle S_z \rangle$  от  $k(\text{Ln})/\langle S_z \rangle$  (см. Экспериментальную часть).<sup>[3-6]</sup> Как можно видеть из Рисунка 2, эта зависимость хорошо аппроксимируется линейно, что свидетельствует об изоструктурности парамагнитных комплексов II-IV.

Необходимо отметить, что ранее эта методика в частности успешно применялась для изучения неинклюзивных комплексов [Ln(18-краун-6)(ПТА)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O {в случае наиболее тяжелых лантанидов Ln= Gd, Tb, Er, Ho, Yb, Dy и Lu}. В результате анализа зависимости ЛИС от магнитных свойств лантанидного катиона (1) была обнаружена изоструктурность комплексов стехиометрического соотношения 1:1.<sup>[6]</sup> Координационное число в комплексах [Ln(18-краун-6)(ПТА)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O было равно 8. Кроме того эта методика ранее использовалась для других комплексов с КЧ в диапазоне от 6 до 9.<sup>[5-6]</sup> Тот факт, что эта методика была в настоящей работе успешно применена для анализа координационно насыщенных комплексов, указывает на возможность ее эффективного применения не только для комплексов Ln с КЧ в диапазоне от 6 до 9, но и для соединений с КЧ = 12.



**Рисунок 2.** Анализ изоструктурности комплексов  $[\text{Ln}(\text{18-краун-6})(\text{NO}_3)_3]$  путем исследования лантанид-индуцированных сдвигов в спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР в зависимости от катиона Ln при температуре 293 К; растворитель –  $\text{CDCl}_3$ .

### Экспериментальная часть

Спектры ЯМР снимались на серийных импульсных спектрометрах Bruker MSL-300 и Bruker Avance-III-500 (рабочие частоты  $^1\text{H}$  ЯМР, соответственно, 300,038 МГц и 500,13 МГц). Стабилизация постоянного магнитного поля осуществлялась с помощью комплектных блоков использованных спектрометров по сигналам ЯМР на ядрах дейтерия от специально применяемых дейтерий-обогащенных растворителей. Концентрация комплексов при исследовании температурных зависимостей составляла  $5 \cdot 10^{-3}$  М.

Температура в исследуемых образцах регулировалась с помощью комплектных температурных блоков с погрешностью  $\pm 1$  К. Погрешность и стабильность (которая была  $\pm 0.5$  К) функционирования температурных блоков контролировалась с помощью комплектных стандартных образцов с известной графической зависимостью химических сдвигов в спектре  $^1\text{H}$  ЯМР от температуры.

Синтез комплексов  $[\text{Ln}(\text{18-краун-6})(\text{NO}_3)_3]$  проводился аналогично методике, описанной в литературе.<sup>[1,6-8]</sup>

**Методика анализа ЛИС при определении изоструктурности ряда комплексов Ln.** Для определения изоструктурности ряда II-IV комплексов Ln использована следующая методика (детально описанная в работах<sup>[3-6]</sup> и апробированная на примере нескольких других рядов соединений Ln). Общее выражение для ЛИС, которые представляют собой сумму псевдоконтактных ( $\delta_{PC}$ ), Ферми-контактных ( $\delta_{FC}$ ) и диамагнитных ассоциативных ( $\delta_D$ ) химических сдвигов (XC), преобразуется к виду:

$$\Delta\delta/\langle S_z \rangle = F + Gk(\text{Ln})/\langle S_z \rangle, \quad (1)$$

где  $k(\text{Ln})$  – константы Блинна,  $\Delta\delta = \delta^* - \delta_D$ ,  $\delta^*$  – экспериментальные ЛИС,  $\langle S_z \rangle = g_j(g_j - 1)J(J + 1)$ ,  $G = C(3\cos^2\theta - 1)/r^3 + C'\sin^2\theta \cos 2\varphi/r^3$ ,  $F = (A\beta_e/3kT\gamma_N h) \cdot 10^6$ . Здесь  $A$  – константа сверхтонкого взаимодействия в энергетических единицах,  $J$  – квантовое число полного углового момента для основного состояния  $4f$  электронов,  $g_j$  – фактор Ланде, ассоциированный с этим

состоянием. Параметры  $\langle S_z \rangle$  и  $k(\text{Ln})$  являются характеристиками катиона Ln и не зависят от лиганда, к которому этот катион координирован. Параметр  $F$  описывает относительное контактное взаимодействие между Ln и резонирующим ядром, т.е. этот параметр является, также как и параметр  $G$ , характеристикой каждого ядра исследуемого лиганда. Анализируется зависимость ЛИС (1) от парамагнитных свойств катиона Ln, причем критерием изоструктурности ряда комплексов Ln является линейность зависимости  $\Delta\delta/\langle S_z \rangle$  от  $k(\text{Ln})/\langle S_z \rangle$ , где  $G$  и  $F$  являются константами исследуемого ряда комплексов Ln.

### Заключение

Методом  $^1\text{H}$  ЯМР исследован вопрос об изоструктурности комплексов  $[\text{Ln}(\text{18-краун-6})(\text{NO}_3)_3]$ , где Ln = Ce, Pr и Nd. Для этого была проанализирована зависимость лантанид-индуцированных ЛИС в спектрах ЯМР комплексов от катионов Ln. Анализ осуществлялся в рамках специальной методики, изучающей линейность анаморфозы  $\Delta\delta/\langle S_z \rangle$  от  $k(\text{Ln})/\langle S_z \rangle$  в условиях быстрой в шкале времени ЯМР молекулярной динамики, где  $k(\text{Ln})$  – константы Блинна,  $\Delta\delta$  – парамагнитные вклады ЛИС. В отличие от предыдущих примеров использования этой методики (для изучения комплексов Ln с координационными числами в диапазоне от 6 до 9), в настоящей работе она была применена для координационно насыщенных инклюзивных комплексов Ln с координационным числом 12. Можно рассматривать настоящую работу в качестве дополнительного аргумента в пользу дальнейшего применения обсуждаемой методики для других классов соединений Ln с КЧ в диапазоне значений от 6 до 12.

**Благодарность.** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 11-03-00197-а).

### Список литературы

1. Harman M.E., Hart F.A., Hursthouse M.B., Moss G.P., Raithby P.R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 11, 396.
2. Bunzli J.C.G., Wessner D. *Helv. Chim. Acta* **1978**, 61, 1454.
3. Peters J.A., Huskens J., Raber D.J. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1996**, 28, 283.
4. Rigault S., Piguat C., Bunzli J.C.G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 31, 2045.
5. Piguat C., Geraldes C.F.G.C. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 33 [Gschneidner K.A., Bunzli J.-C.G., Pecharsky V.K., Eds.]. Elsevier Science: Amsterdam, **2003**. 353-463.
6. Babailov S.P. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2008**, 52, 1.
7. Babailov S.P., Krieger J.H., Gabuda S.P. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1990**, 2661 (in Russ.).
8. Babailov S.P. *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 1427-1433.
9. Babailov S.P., Krieger J.H., Martynova T.N., Nikulina L.D., Polyanskaya T.M. *Zh. Strukt. Khim.* **1988**, 29, 80 (in Russ.).
10. Babailov S.P., Krieger J.H., Martynova T.N., Nikulina L.D. *J. Struct. Chem.* **1990**, 31, 410-412.

Received 16.07.2012

Accepted 05.09.2012