

УДК 535.373

А.Е. Обухов

Московский энергетический институт (технический университет),  
Россия, 111250, Москва, Красноказарменная ул., 14, E-mail: aobukhov@fo.gpi.ru

## **ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРИМЕНЕНИЯ СПЕКТРОСКОПИИ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СТРОЕНИЯ И СВЕРХТОНКОГО ЭЛЕКТРОННО-ЯДЕРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РАЗНЫХ ТИПАХ КОМПЛЕКСАХ МОЛЕКУЛ**

*Рассматриваются физические основы комплексного применения люминесцентной и ЯМР спектроскопий ( $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ ) комплексов парамагнитных ионов лантанидов с органическими лигандами с целью установления: типа образующихся однотипных комплексов в кристаллах и растворах, стехиометрии, изомерного состава, симметрии и геометрических параметров комплексов (включая угловые факторы и расстояние формирующейся в комплексе донорно-акцепторной связи ион лантанида - донорный атом субстрата). Обсуждается методика экспериментального измерения и теоретического расчета парамагнитных индуцированных ионами лантанидов сдвигов резонансных частот для всех ядер в спектрах ЯМР лиганда, скоростей продольной и поперечной релаксаций ядерных спинов, дипольных и контактных вкладов в парамагнитный сдвиг сигналов резонирующих ядер. С использованием – геометрии органической молекулы, коэффициентов анизотропии магнитной восприимчивости и индуцированные дипольные лантанидные сдвиги в спектрах ЯМР по новым ЭВМ-программам рассчитаны геометрические (оптимизированные) параметры для комплекса ЛСР-лиганд, а также для координирующейся гетероциклической молекулы.*

**ПОГЛОЩЕНИЕ, ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ, ВРЕМЯ ЖИЗНИ, ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС, АНИЗОТРОПИЯ МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ, ПАРАМАГНЕТИЗМ, МОЛЕКУЛА**

### **ВВЕДЕНИЕ**

Широко известно применение аддуктов парамагнитных ионов лантаноидов с гетероциклическими соединениями в практике науки и техники для целей нанотехнологий, люминесцирующих экранов и ИК-лазеров, фотобиологии и медицины (применяется метод допирования редкоземельными элементами (РЗЭ) << металлов жизни >> - кальция, магния для использования их спектральных свойств), в структурной ЯМР спектроскопии, в качестве примесных центров в активированных кристаллах и активных элементов в лазерах (например, для цветного телевидения получить на переходах между штатковскими подуровнями активированных кристаллов РЗЭ одновременно три перехода, с частотами соответствующим трем основным цветам - синему, зеленому и красному), а также в качестве люминесцентных активаторов в биополимерных средах и в новых OLED-диодах [1 - 8].

## ПАРАМАГНИТНЫЕ ЗОНДЫ

Известно, что рефракционные и люминесцентные методы спектроскопии наиболее информативны для кристаллических образцов редкоземельных элементов (РЗЭ) и их аддуктов с различными типами лигандов [1 - 3]. Оценка пространственной структуры образующихся в растворах и кристаллах аддуктов парамагнитный сдвигающий реагент-молекула (иначе ПСР-субстрат), а также его трехмерная геометрия по данным спектроскопии ЯМР может быть сделана высокоинформативным методом, который получил в литературе название - метод лантанидных сдвигающих реагентов (ЛСР-субстрат) или "рентген растворов".

В качестве ЛСР чаще всего используется трис- и тетраakis- $\beta$ -дикетонаты РЗЭ (наиболее часто: 1,2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-диондипивалометан – (dpm), а также 6,6,7,7,8,8,8-гептафтор-2-2-диметил-3,5-октандион- (fod) для ионов: европия, празеодима, ербия, иттербия, лантана и т.д., которые меньше, чем металлы переходной группы - Ca, Mg, Co, Ni, Mo уширяют сигналы ядер в комплексе. Это делает эксперимент по ЯМР более информативным [2, 4, 5].

### Строение аддуктов ЛСР-субстрат по данным рентгенографии

Наиболее надежные данные о стереохимии координационных соединений РЗЭ получены рефракционными методами для кристаллов [2, 6]. В комплексах состава  $\text{Ln}(\text{dpm})_3(4\text{-метилпиридин})_2$ , где  $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$ , основным структурным элементом являются три бидендантные группы  $\beta$ -дикетонатов (рис. 1 (б)). В аддуктах состава - 1:1 для комплексов  $\text{Ho}(\text{dpm})_3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Dy}(\text{dpm})_3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Eu}(\text{dpm})_3\text{DMSO}$ , и  $\text{Lu}(\text{dpm})_3(3\text{-метилпиридин})$ , координационные числа ионов лантанидов равны семи (рис. 1 (а)), а координационные полиэдры представляют собой искаженные октаэдры (точечная группа симметрии  $\text{C}_{3V}$ ) или тригональные призмы ( $\text{C}_{2V}$ ).

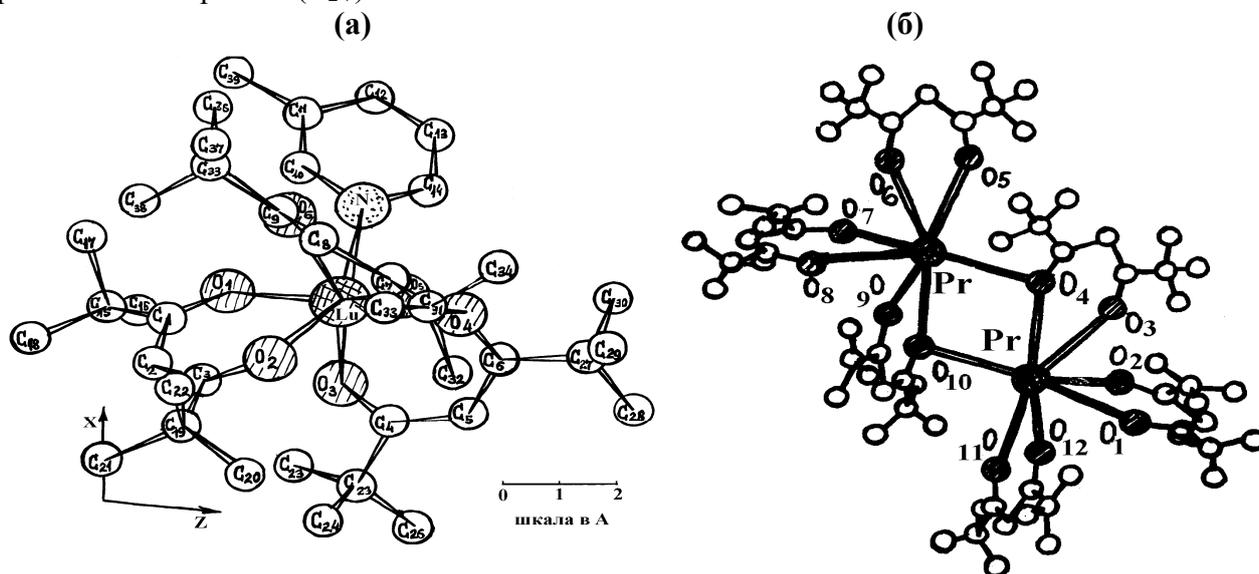


Рис. 1. Структура кристаллов комплексов: (а)  $\text{Lu}(\text{dpm})_3(3\text{-метилпиридин})$  (б)  $\text{Pr}_2(\text{dpm})_6$  (одна из спиральных форм) [3]

Аддукты  $\text{Eu}(\text{dpm})_3(\text{пиридин})_2$ , а также  $\text{Ho}(\text{dpm})_3(4\text{-метилпиридин})_2$  обладают осью симметрии 2-го порядка (рис. 1 (б)). Ось симметрии 3-го или более высокого порядка отсутствует. Пиридиновые лиганды в комплексах некоаксиальны, угол между двумя координационными связями  $> \text{N-Eu}^{3+}-\text{N}<$  составляет 140,3 град и между связями  $> \text{N-Ho}^{3+}-\text{N}<$  меньше - 139,1 град. Безводный трисдипивалоилметанат празеодима является димером –  $\text{Pr}_2(\text{dpm})_3$  (рис. 1 (б)). Координационное число каждого атома празеодима в кристаллическом

аддукте равно семи, а атомы празеодима связаны с двумя мостиковыми атомами кислорода и неравноценны между собой. Гидратированный продукт  $\text{Pr}_2(\text{fod})_3\text{H}_2\text{O}$  - димер, координационное число иона  $\text{Pr}^{3+}$  равно восьми. В сравнении безводный аддукт  $\text{Er}(\text{dpm})_3$  - мономер, координационное число иона эрбия равно шести.

Общее понижение координационного числа с 9-10 до 7-8 для  $\beta$ -дикетонатов, связано с тем, что образуется плоские шестичленные металлоциклы, которые затрудняют заполнение первой координационной сферы. Примером служат аддукты кристаллогидратов этилсульфата лантаноидов состава  $\text{Ln}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , все основные особенности спектров которых определяются скорее точечной группой симметрии  $\text{C}_{3h}$  катиона в решетке или пространственной группой симметрии  $\text{C}_{6h}$ .

Важно отметить, что для некоторых аддуктов РЗИ ион  $\text{Ln}^{3+}$  лежит вне плоскости хелата. Это отклонение можно выразить двухгранным углом  $\angle\alpha_i$  и расстоянием  $R_{\text{Ln-N}}$ . В аддукте  $\text{Eu}(\text{dpm})_3+(\text{пиридин})_2$  отклонение характерно только для пиридиновых циклов, что объясняется стерическим влиянием координированных молекул пиридина и координационной связью  $>\text{N-Eu}^{3+}$  составляет 8 град, что также видимо определяется взаимовлиянием поля лигандов циклов.

В комплексе  $\text{Er}(\text{dpm})_3$  парамагнитный ион  $\text{Er}^{3+}$  располагается в плоскости хелата, но в случае аддукта  $\text{Pr}_2(\text{dpm})_6$  ион  $\text{Pr}^{3+}$  выходит из плоскости хелата. Точечная группа симметрии иона определена параметрами кристаллического поля окружения (рис. 1 (б)).

Для кристаллического комплекса  $\text{Lu}(\text{dpm})_3+(\text{3-метилпиридин})_2$  координационный полиэдр образован шестью атомами кислорода  $\beta$ -дикетонатов лигандов и одним атомом азота субстрата, а искажение полиэдра вызвано тем, что расстояние  $>\text{N-Lu}^{3+}$  на 0,25 Å больше, чем в случае образования связи с атомом кислорода  $\text{O-Lu}^{3+}$ . Данный вывод сделан на основании интерпретации спектров люминесценции европия (проанализирована тонкая структура и распределение интенсивностей в спектре) в предположении, что ближайшее окружение иона европия имеет симметрию  $\text{D}_{3h}$  с небольшими отклонениями до  $\text{C}_{3h}$  [6].

Поскольку первую координационную сферу кристаллов этилсульфатов лантаноидов составляют девять молекул воды, то их можно считать “кристаллическими акваионами”.

## **Природа индуцируемого ионами лантаноидов парамагнитного сдвига резонансных частот ядер в спектрах ЯМР**

При изучении растворов аддуктов РЗЭ методом ЯМР (в отличие от кристаллической фазы) напротив - появляется возможность наблюдения изменения сигналов резонансных частот каждого из ядер (лантанидные индуцированные сдвиги, ЛИС) в спектрах ЯМР  $^{13}\text{N}$  и  $^{13}\text{C}$  органических многоатомных молекул, которые находятся в первой координационной сфере образующегося комплекса в растворе трехзарядного иона лантаноида. Комплекс ЛСР-субстрат может образоваться только в том случае, если образуется донорно-акцепторная связь между ЛСР и органическим лигандом, у которого в структуре имеются атом (или атомы) с неподеленной парой электронов (атомы – O-, N-, S- и т. п.). Информация о структуре лиганда в аддукте с ЛСР содержится в природе парамагнитного сдвига ядер, индуцируемого парамагнитным центром [1, 2].

Трехзарядные парамагнитные ионы лантанидов, содержащие атомы с неспаренными электронами в аддукте с азоциклическими молекулами, также имеющей неподеленную пару электронов, являются источниками сильных анизотропных полей в месте расположения ядра с полужелтым спином.

### **Диполь-дипольное взаимодействие**

При изменении в растворе по отношению к органическому субстрату концентрации ЛСР резонансные частоты ядер координирующегося субстрата – молекулы, уширяются и изменяют свою резонансную частоту на величину, находящуюся в зависимости от

положения ядра в структуре соединения. Основной вклад в суммарную величину лантанидных индуцированных сдвигов (ЛИС) ядер вносит диполь-дипольное взаимодействие (ДДВ), несущее информацию о пространственном относительном расположении ядер в аддукте ЛСР-субстрат в растворе по сравнению с кристаллами [1, 2].

Данный механизм пространственного ДДВ взаимодействия частиц задается выражением МакКоннела-Робертсона [8]:

$$F_i(\theta_i, \varphi_i) = \langle D_1^{ax} \cdot (3\cos^2\Omega_i - 1)/r_i^3 \rangle + \langle D_2^{nonax} \cdot \sin^2\Omega_i \cdot \cos 2\alpha_i / r_i^3 \rangle, \quad (1)$$

где  $D_1^{ax}$  и  $D_2^{nonax}$  - коэффициенты анизотропии магнитной восприимчивости, которые могут быть определены из следующих выражений:

$$D_1^{ax} = [g_e \beta_e S(S+1)/45KT](3g_{\perp} + 4g_{\parallel})(g_{\uparrow} - g_{\downarrow}), \quad (2)$$

$$D_2^{nonax} = -1/2(\chi_x - \chi_y), \quad (3)$$

где  $g_e$  -  $g$  фактор электрона,  $\beta_e$  - магнетон Бора,  $g_{\perp}$  и  $g_{\parallel}$  - перпендикулярная и параллельная составляющие  $g$ -фактора Ланде,  $S$  - суммарный спин комплекса,  $K$  - константа Больцмана,  $T$  - абсолютная температура,  $\chi_x, \chi_y$  - магнитная восприимчивость комплекса вдоль осей  $Ox$  и  $Oy$ ,  $\Omega_i, \alpha_i, r_i$  - сферические координаты ядра и  $r_i$  - расстояние между парамагнитным центром и ядром, резонанс которого наблюдается (рис. 2 (а)).

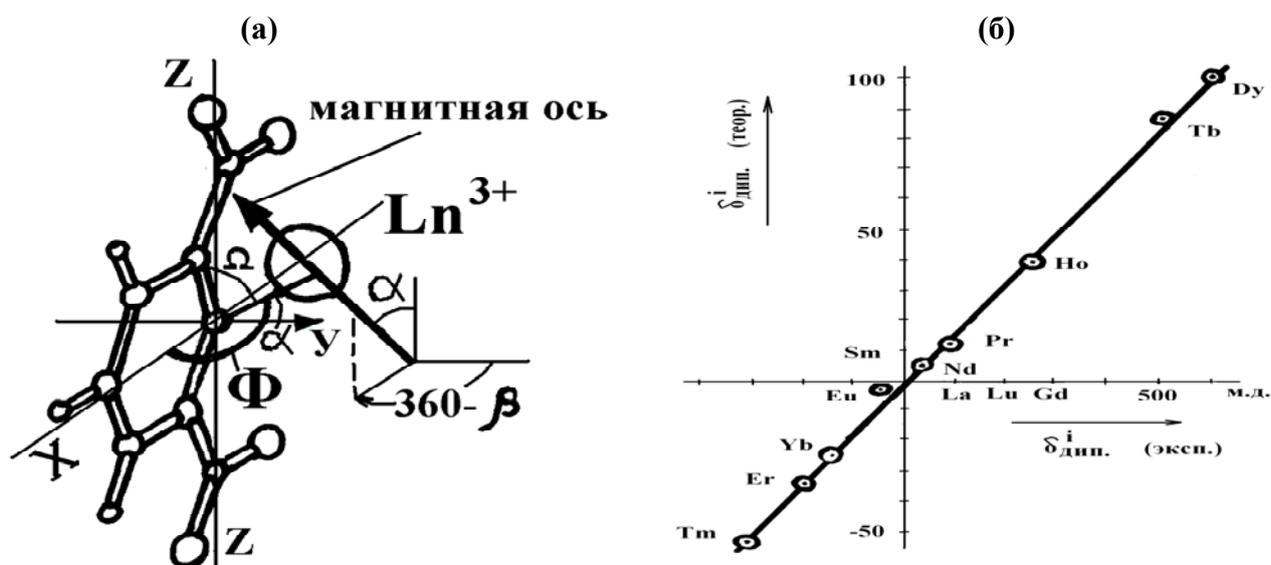


Рис. 2. (а) Пространственная модель комплекса ЛСР-субстрат: 2,6-диметил-пиридин+Ln<sup>3+</sup>, использованная при расчетах дипольных парамагнитных сдвигов в ЛИС ядер; (б) Экспериментальное положение ЛИС, для одного из ядер 4-фенилпиридина в растворе CCl<sub>4</sub> в спектре ЯМР

При использовании модели МакКоннела-Робертсона варьируемыми (независимыми) параметрами при статистических оценках являются пять переменных –  $D_1^{ax}, D_2^{nonax}, \Omega_i, \alpha_i$  и  $r_i$ . Если комплекс изотропен, тогда  $g_{\perp} = g_{\parallel}$  и парамагнитный сдвиг равен нулю.

Таким образом, парамагнитный сдвиг резонансных частот определяется анизотропией магнитной восприимчивости в месте расположения ядра в структуре молекулы в аддукте с ЛСР, возникающей в поле лигандов, симметрия которого ниже кубической.

Выражение для изменения частоты сдвига  $\Delta\nu_i/\nu_0 = H_1/H_0$  можно выразить через термины магнитной восприимчивости комплекса ЛСР-субстрат [2]:

$$(\Delta\nu_i/\nu_0) = \left(1/2Nr_i^3\right) \left[ (\chi_z - \bar{\chi}_y)(3\cos^2\Omega_i - 1) + (\chi_x - \chi_y)(\sin^2\Omega_i \cos 2\alpha_i) \right], \quad (4)$$

где  $\bar{\chi} = 1/3(\chi_x + \chi_y + \chi_z)$  - усредненная величина по трем направлениям магнитной

восприимчивости аддукта,  $N$  - число Авогадро,  $\chi_x, \chi_y, \chi_z$  - главные значения тензора магнитной восприимчивости,  $\Omega_i$  - угол между радиус-вектором  $\vec{r}_i$ , направленным от парамагнитного центра к исследуемому ядру и главной магнитной осью  $Z$ ,  $\alpha_i$  - угол, который составляет с осью  $Y$  (главная магнитная ось, рис. 2 (а)) проекция вектора  $\vec{r}_i$  на плоскость  $XY$ .

Сдвиг резонансной частоты ядра определяется из выражения:

$$\Delta\nu_i/\nu_0 = \left[ \beta_e^2 S(S+1)/6kT \right] \cdot R_i^{-3} F_1(\theta_i, \varphi_i), \quad (5)$$

где функция в точке с полярными координатами  $\Omega_i$ ,  $\alpha_i$  и  $r_i$  наведенным диполем:

$$\begin{aligned} F_i(\theta_i, \varphi_i) &= (g_z^2 - g^2)(3\cos^2\Omega_i - 1) + (g_x^2 - g_y^2)\sin^2\Omega_i \cos 2\alpha_i = \\ &= \left\langle D_1^{ax} \left( 3\cos^2\Omega_i - 1 \right) / r_i^3 \right\rangle + \left\langle D_2^{nax} \left( 3\sin^2\Omega_i \cos 2\alpha_i \right) / r_i^3 \right\rangle \end{aligned} \quad (6)$$

где  $g = (g_x^2 + g_y^2 + g_z^2)/3$ .

В случае аксиальной симметрии аддукта ЛСР-субстрат  $g_z = g_{\parallel}$  и  $g_x = g_y = g_{\perp}$  и в этом случае изменение резонансной частоты ядра в спектре ЯМР может быть определено из уравнения:

$$(\Delta\nu_i/\nu_0) = \left[ \beta_e^2 S(S+1)/6kT \right] \eta^{-3} (2/3) \left( g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2 \right) \left[ 3\cos^2\Omega_i - 1 \right], \quad (7)$$

Из формул (6) следует, что величина индуцированного парамагнитного сдвига сигнала ядра в спектрах ЯМР, содержащаяся в дипольной составляющей, обратно пропорциональна кубу расстояния  $r_i^{-3}$  и по разному зависит от сферических (угловых) координат резонирующего ядра. Сдвиг не наблюдается, когда магнитный момент изотропен.

### Ферми-контактное взаимодействие

Вследствие образования координационной связи ион-донорный атом субстрата в аддукте велика вероятность нахождения неспаренного электрона в месте расположения ядра в молекуле и поэтому, возникает принципиально отличный от дипольного механизм, также влияющий на резонансные частоты ядер - контактное Ферми взаимодействие [1 - 3].

Величина изменения эффективного магнитного поля, изменяющегося на резонирующем ядре из-за взаимодействия с неспаренными электронами, определяется выражением Бломбергена-МакКоннела и формулой Ферми [1 - 3]:

$$\Delta H_i/H_0 = \langle A_Z \rangle 4/3\pi\beta g_N \beta_N \langle \rho_N \rangle = \left[ \langle \alpha | \hat{S}_Z | \alpha \rangle / g_N \beta_N \right] \int \psi_i^2 \sum_i 2S_{zi} \delta_i(N) \psi_i d\psi, \quad (8)$$

где  $\langle \alpha | \hat{S}_Z | \alpha \rangle$  - матричный элемент компоненты спина  $\hat{S}_z$  в состоянии  $|\alpha\rangle$ ,  $g_N$ - значение  $g$ -фактора данного ядра,  $\beta_N$ - ядерный магнетон Бора,  $A_i$ - константа сверхтонкого взаимодействия,  $\rho_N$  - объемная электронная плотность не спаренного электронного спина на ядре,  $\psi_i$  - волновая функция состояния электронной плотности на резонирующем ядре молекулы в спектре ЯМР.

Выявление механизма передачи сверхтонкого взаимодействия (СТВ) по атомам координирующегося субстрата имеет важнейшее значение для фотобиологии и для оценок электронной структуры органических молекул и позволяет привлекать другие методы - например, квантовохимические методы ЛКАО-МО ССП КВ [4].

Зная значения параметров  $J$ ,  $\lambda$  - для ряда редкоземельных элементов рассчитаны значения контактных сдвигов для различных аддуктов лантаноидов [1].

# ПРАКТИЧЕСКИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ КОМПЛЕКСНОГО ПРИМЕНЕНИЯ СПЕКТРАЛЬНОГО ЯМР-ЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО МЕТОДА

Рассматриваются физические основы моделирования строения и фотофизических свойств комплексов парамагнитных сдвигающих реагентов - группы редкоземельных элементов (РЗЭ) в растворах, по данным люминесцентной спектроскопии ионов и спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР). В рядах специально синтезированных соединений на основе пиридина, фурана и тиофена и их метил-, фенил- и диметил-производных, для каждого из ядер субстрата впервые выделены контактный и дипольный вклады в парамагнитный индуцированный сдвиг (ЛИС) резонансных частот сигналов резонансных частот  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  в спектрах ЯМР. По полученным наборам дипольных ДЛИС и предельных сдвигов ЛИС подтверждено пространственное строение новых соединений и рассчитана геометрия аддуктов ЛСР-субстрат в растворах. [1 - 3].

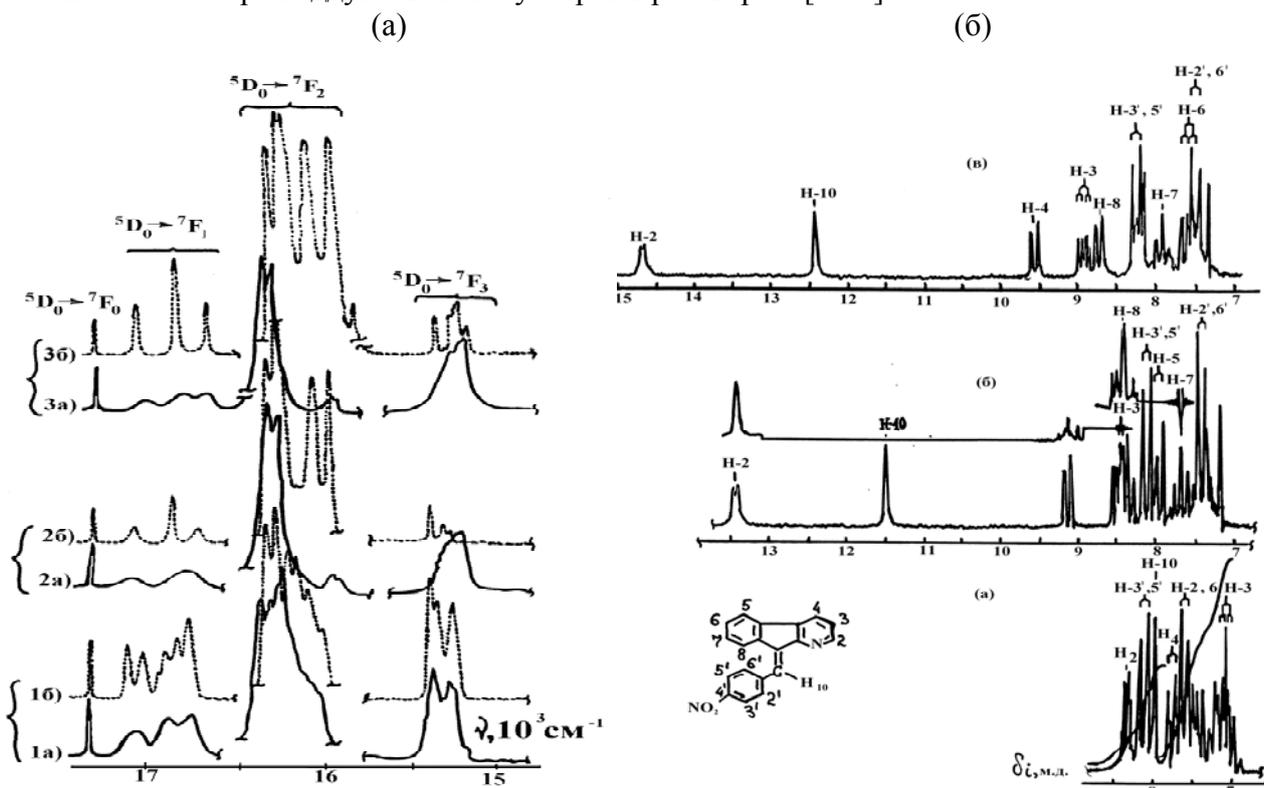


Рис. 3. (а) Фрагменты спектров люминесценции растворов аддуктов: (1 а и б) -  $\text{Eu}(\text{dmp})_3$ +пиридин, (2 а и б) -  $\text{Eu}(\text{dmp})_3$ +2-метилпиридин и (3 а и б) -  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ +пиридин (при а – 298К и (б) - 77К); (б) Эволюция спектра ПМР п-нитро-фенил-производного 1-азафлуорена при изменении концентрации  $[\text{ЛСР}]/[\text{субстрат}] = [n] = 0,01 - 0,44$

На рисунке 3 (б) приведен пример из которого видно, что при изменении относительных концентрации  $[\text{ЛСР}]/[\text{субстрат}] = [n]$  сложный спектр протонного магнитного резонанса упрощается и может быть интерпретирован по правилам первого порядка [2, 3].

Установлено, что для достоверных оценок пространственной структуры аддукта ЛСР-субстрат и величины изменения степени ковалентности связи ион - донорный атом субстрата в растворе по сравнению с кристаллами по данным ЯМР требуется использовать значения коэффициентов магнитной восприимчивости парамагнитного комплекса полученных из спектров люминесценции, например для трехзарядного иона европия рассчитанных из структуры магнитно-дипольного перехода  $^5D_1 \rightarrow ^7F_2$  [5]. В случае аксиально симметричных аддуктов ЛСР-субстрат пространственная структура аддукта с ЛСР может быть достоверно оценена по данным ЯМР с применением дипольных ЛИС и формулы МакКоннелла-Робертсона только для случая образования в растворе, по сравнению с кристаллическим состоянием, комплексов состава 1:1.

Наличие в серии лантаноидов диамагнитных ионов (лантан, лютеций) позволило учесть возможное изменение геометрии лигандов при образовании аддуктов (диамагнитный сдвиг). Используемые ионы  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  вызывают большие сдвиги резонансных частот сигналов ядер в спектре ЯМР в разном направлении и с разной скоростью уширяют линии [4]. Это позволило с использованием методики двойного резонанса найдены среди большого числа сигналов связанные спин-спиновым взаимодействием ядра в структуре и измерить вицинальные и геминальные константы спин-спинового взаимодействия (КССВ) молекулы.

### Строение $\beta$ -дикетонатов европия по спектрам люминесценции

Исследования спектров люминесценции поликристаллических образцов аддуктов  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  показало, что в растворе, как и в кристаллическом состоянии, имеется не менее двух неэквивалентных центров люминесценции (рис. 3 (а)). При температуре 298 К для аддуктов ЛСР-пиридиновые системы значение квантовых выходов люминесценции составляет  $\gamma_{fl} = 0,01 - 0,36$  и мало изменяется от природы субстрата, но сильно увеличивается при 77 К.

Присоединение субстратов (производные пиридина), уменьшает степень неэквивалентности разных центров люминесценции аддуктов  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  и во всех случаях аддукт  $\text{Eu}(\text{fod})_3+(\text{пиридин})$  не имеет аксиальной симметрии. Исследования спектров люминесценции поликристаллических образцов аддуктов  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  показало, что в растворе, как и в кристаллическом состоянии, имеется не менее двух неэквивалентных центров люминесценции. Присоединение субстратов - производных пиридина, уменьшает степень неэквивалентности разных центров люминесценции аддуктов  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  и во всех случаях аддукт  $\text{Eu}(\text{fod})_3(\text{пиридин})$  не имеет аксиальной симметрии [5, 6].

Из рассмотрения спектров люминесценции кристаллических аддуктов  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$  и приместного иона европия в  $\text{Pr}(\text{dpm})_3$  и  $\text{Yb}(\text{dpm})_3$  следует, что в твердом состоянии имеется два типа РЗИ – для иона  $\text{Eu}^{3+}$ : как остовные, так же как и для аддукта  $\text{Yb}(\text{dpm})_3$ , так и входящие в состав димеров, как для аддукта  $\text{Pr}_2(\text{dpm})_6$ . В растворе аддукта  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$  в  $\text{CCl}_4$  содержатся только остовные комплексы, но для растворов аддукта  $\text{Pr}(\text{dpm})_3$  димерные структуры сохраняются [5]. При изучении кинетики распада заселенности с возбужденного уровня европия  ${}^5\text{D}_0$  в аддуктах  $\text{Eu}(\text{fod})_3+(\text{пиридин})$  и  $\text{Eu}(\text{dpm})_3+(\text{пиридин})$  не выявлено отклонение от экспоненциального закона, являющегося свидетельством наличия передачи возбуждения. Таким образом, наблюдаемые изменения оптических спектров связаны с изменением (усреднением) симметрии окружения иона европия при возникновении условий свободного обмена лигандами.

По числу штарковских компонент в спектре люминесценции аддукта европия в переходе  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ , устанавливается тенденция сохранения оси симметрии выше второго порядка, либо малое отклонение от аксиальной симметрии при переходе от кристаллического состояния (плотная упаковка) к раствору при комнатной либо низких температурах.

Установлено, что если ось симметрии аддукта близка к  $\text{C}_{2v}$ , то в переходе  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  наблюдаются только две штарковские компоненты [5, 6]. Если аксиальная симметрия аддукта возникает по причине свободного вращения субстрата в координационной сфере иона европия с лигандами вокруг оси ион-донорный атом субстрата, то две более низкочастотные дублетные компоненты при  $T = 293$  К сольются [6].

Аксиальная симметрия магнитного поля, действующего на координирующуюся молекулу, может возникнуть при комнатной температуре из-за равновероятного заселения ротамерных форм относительно ионной связи ион-донорный атом субстрата, даже в том случае, если аксиальная симметрия окружения иона европия с лигандами (например  $-(\text{dpm})_3$ ) отсутствует. Это важно, т. к. измерения по методу ЯМР ведутся при комнатных температурах и в отличных от методов оптики временных характеристиках [3].

Характеристическое время регистрации обменных процессов для метода ЯМР лежит в

диапазоне  $\nu = 10^{-7} - 10^{-5}$  с, а в оптических методах -  $10^{-8} - 10^{-11}$  с. Поэтому предполагается, что если условие быстрого заселения ротамеров субстрата в аддукте с ЛСР зарегистрировано по спектрам люминесценции европия, то это справедливо и для условий измерения по методу ЯМР. Если это условие выполняется, т. е. свободной вращение субстрата вокруг оси ион-донорный атом обеспечивает аксиальную магнитную анизотропию поля, действующего на молекулу в аддукте, то не увеличивается симметрия окружения парамагнитного иона [5].

С целью снижения вклада однородного уширения в штарковские компоненты подуровней ионов лантаноидов в спектрах люминесценции измерения проведены при температуре жидкого азота (77 К) (Табл. 1).

Таблица 1. Значения коэффициентов анизотропии магнитной восприимчивости

№ Соед.	Eu(dpm) <sub>3</sub>				Тип аддукта	Eu(fod) <sub>3</sub>			
	296К		77К			296К		77К	
	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>		D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>
1 	1330	0	1440	1100	2:1 1:1	1060	600	1000 1150	1900 420
2 	1300	-980	1110	-1200		1100	920	1000	1270
3 	1380	0	1350	1030	2:1 1:1	830	540	1000 1050	1700 560
4 	1400	-1250	1430	-1030	2:1 1:1	-1050	930	1070	540
5 	1390	1000	1440	-1280		-1320	1190	1220	1120
6 						940	720	1430 800	
7 	(2:1) 1330 (1:1)	0	1710 1220	1180 850	2:1 1:1	1340	1220		

Примечание: при соответствующих условиях коэффициенты D<sub>1</sub> и D<sub>2</sub> пропорциональны параметрам кристаллического поля (ПКП) второго порядка: D<sub>1</sub> = C×B<sub>2</sub><sup>0</sup> и D<sub>2</sub> = C×B<sub>2</sub><sup>2</sup>. Для иона европия при 298 К коэффициент C = 3 м.д. × А/см<sup>-1</sup>. ПКП B<sub>2</sub><sup>0</sup> и B<sub>2</sub><sup>2</sup> определены по оптическим спектрам европия: B<sub>2</sub><sup>2</sup> = -2,5×[E(B<sub>1</sub>) + E(B<sub>2</sub>)], B<sub>2</sub><sup>0</sup> = -2,5×[E(B<sub>1</sub>) + E(B<sub>2</sub>)], где E(B<sub>1</sub>), E(B<sub>2</sub>) - штарковские смещения подуровней компоненты <sup>7</sup>F<sub>1</sub> уровня, волновые функции которых преобразуются подобно представлениям B<sub>1</sub> и B<sub>2</sub> группы симметрии C<sub>2v</sub>.

Для данных, приведенных в таблице 1 видно, что если аксиальная симметрия комплекса имеется, то коэффициент D<sub>2</sub> = 0, но при этом значения коэффициентов D<sub>1</sub> и D<sub>2</sub> различны для 77К и 293К. Отметим, что величины коэффициента D<sub>2</sub> могут быть как положительные, так и отрицательные, но для коэффициента D<sub>1</sub> только положительные (знаки противоположны).

Из спектров люминесценции европия видно, что при изменении температуры от 298 к 77 К изменяется число, частота и интенсивность магнитно- и электродипольных переходов (рис. 3 (а)). В спектре аддукта Eu(fod)<sub>3</sub> с пиридином при 77 К наблюдается пять компонент в <sup>5</sup>D<sub>0</sub>-><sup>7</sup>F<sub>1</sub> переходе, что говорит о наличии в растворе более одного типа аддуктов (рис. 1 (а) – 1 б). При 298 К в переходе <sup>5</sup>D<sub>0</sub>-><sup>7</sup>F<sub>1</sub> аддукта Eu(fod)<sub>3</sub>+(пиридин) наблюдается не пять, а три

уширенные компоненты, т. е. аксиальная симметрия отсутствует.

Спектры люминесценции европия свидетельствуют о наличии в растворе одного типа аддуктов  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$  (в  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  переходе при 77 К наблюдаются три линии). При переходе от 77 к 298 К спектры люминесценции сильно изменяются: резко возрастает интенсивность линий  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  и  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  переходов. Наблюдается сужение линий интенсивностью линий  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  перехода, а также заметно перераспределение интенсивностей при переходах на штарковские компоненты всех уровней.

В спектрах люминесценции аддуктов  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  с пиридиновыми соединениями, у которых нет рядом с местом координации иона европия объемных группировок – метильных, этильных, фенильных, при 77К в переходе  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  наблюдается более трех компонент. В переходе  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{2,3}$  число компонент превышает три, но при этом в более низкочастотных компонентах мультиплетов видны не менее четырех уширенных сигнала. Поэтому в растворе  $\text{CCl}_4$   $\text{Eu}(\text{fod})_3$ +субстрат образуется несколько неэквивалентных центров люминесценции и для аддукта отсутствует аксиальная симметрия, отличающаяся симметрией окружения иона лантанида.

Число типов аддуктов  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$  зависит от структуры координирующегося соединения. Например, т. к. каждая интенсивная компонента мультиплетов в спектре люминесценции проявляется как дублет (подрасщеплена), но распределение интенсивности штарковских компонент в переходе  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  при изменении структуры соединения изменяется мало, то видно, что образуется при 77К аддукт  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ +пиридин в  $\text{CCl}_4$  одного типа, а в случае растворов  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$  с субстратами  $\beta$ - и  $\gamma$ - алкилзамещенными пиридинами, а так же 4-фенилпиридин, 3-фенилпиридин (рис. 3 1-а) и 1-б)) образуются не менее двух неэквивалентных центров люминесценции (несколько типов комплексов).

Рассмотренные аддукты в растворе даже при 393К не имеют аксиальной симметрии по причине особенностей строения субстрата – в переходе  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  видны три четкие компоненты для преобладающего центра люминесценции.

Таким образом, в растворе при отсутствии свободного обмена лигандами для аддуктов  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$  с разными субстратами образуются несколько близких типов центров люминесценции, в то время как для аддуктов  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  всегда существует несколько различных центров люминесценции.

Сравнивая спектры люминесценции аддуктов  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  и  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$  с одинаковыми субстратами (рис. 3) показало, что субстрат при координации в растворе способен формировать разные комплексы состава 1:1 и 1:2, но без субстрата преимущественно 1:1.

При температуре 293К спектр люминесценции аддуктов  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$  и  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  сильно изменяется. Наблюдается перераспределение интенсивностей компонент в переходах и изменение их числа. Для  $\alpha$ - метил замещенных соединений (№ 2, 5 и 6), т. е. при наличии пространственных затруднений при координации в переходе  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  число компонент остается неизменным и равно трем сильно уширенным сигналам (рис. 3). Интенсивность центральной компоненты выше, чем крайних как при 77К, так и при 293К.

Если у субстрата отсутствует  $\alpha$ -объемный заместитель, то при 293К в переходе  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{1,2}$  наблюдаются две уширенные компоненты. Отметим, что две низкочастотные компоненты в  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{1,2}$  переходах сливаются в один широкий и более интенсивный сигнал, чем крайний.

Для аддукта  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  даже с пиридином при 293К (в условиях свободного обмена) в переходе  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  видны три широких компоненты и, следовательно, аксиальная симметрия отсутствует. Видимо лиганды  $(\text{fod})_3$  образуют менее прочно связанный с ионом  $\text{Eu}^{3+}$  комплекс, чем субстрат и, поэтому, свободное вращение невозможно. Для аддуктов  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$  связь иона европия и лигандов более прочная и энергетический барьер ротационных форм меньше. Поэтому свободное вращение субстрата в аддукте возможно.

## Выделение контактной составляющей ЛИС ядер в спектрах ЯМР

Для выделения контактной составляющей (КЛИС) в полный парамагнитный сдвиг (ЛИС) ядер каждого субстрата использовался весь ряд лантанидов с одним типом лиганда – (dpm)<sub>3</sub> или (fod)<sub>3</sub>. В этом случае ЛИС любого ядра ложится на прямую линию (рис. 2 (б)). Показано, что ЛИС соединений для всего ряда ионов лантанидов по сравнению с использованием нескольких из них – Eu<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> отличаются менее чем на 3%.

В таблицах 2 и 3 приведены экспериментально полученные из спектров ЯМР аддуктов ЛСР-субстрат величины ЛИС атомов углерода (<sup>13</sup>C) и водорода (<sup>1</sup>H).

Наибольшие ЛИС протонов наблюдаются для растворов аддуктов пиридиновых и азафлуореновых систем с Er(dpm)<sub>3</sub> и несколько меньше для растворов Yb(dpm)<sub>3</sub>, но наименьшие ЛИС для Eu(dpm)<sub>3</sub>. Отметим, что в эксперименте с Er(dpm)<sub>3</sub> для α-протонов или атомов углерода уже при [n] = 0,3 уширение настолько большое, что сигнал в спектре даже трудно идентифицировать, хотя значение измеренного сдвига в слабое поле для α-ядер в 3,5 раза больше, чем для Yb(dpm)<sub>3</sub>. Сравнение соотношения для ЛИС для Yb(dpm)<sub>3</sub> и Eu(dpm)<sub>3</sub> составляет 3:1, но уширение в для Eu(dpm)<sub>3</sub> заметно меньше, что позволяет проводить эксперименты при очень большом [n] и существенно повысить достоверность измерения ЛИС.

Таблица 2. ЛИС резонирующих ядер в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H измеренные в растворе CDCl<sub>3</sub> для аддуктов Ln(dpm)<sub>3</sub> и Ln(fod)<sub>3</sub>

№	ЛСР	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	2-CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>4</sub>
1	 Eu(dpm) <sub>3</sub>	24,69	8,35	7,85	8,35	24,7			
	Er(dpm) <sub>3</sub>	92,82	31,2	27	31,2	92,8			
	Yb(dpm) <sub>3</sub>	82,37	30,2	25,4	30,2	82,4			
2	 Eu(dpm) <sub>3</sub>		8,09	5,9	5,28	16,5	17,8		
	Er(dpm) <sub>3</sub>		22,7	15,4	14,5	36,4	39,4		
	Yb(dpm) <sub>3</sub>								
3	 Eu(dpm) <sub>3</sub>	30,87		8,56	8,84	25		5,21	
	Er(dpm) <sub>3</sub>	35,44		10,8	12,6	35,9		7,38	
	Yb(dpm) <sub>3</sub>	75,86		23,9	28,7	76		16,5	
4	 Eu(dpm) <sub>3</sub>	26,15	9,1		9,1	26,2			6,98
	Er(dpm) <sub>3</sub>	86,9	29,3		29,3	86,9			17,8
	Pr(dpm) <sub>3</sub>	38,36	13,2		13,2	38,4			8,69
	Yb(dpm) <sub>3</sub>	76,69	28,6		28,6	76,7			16
	Eu(fod) <sub>3</sub>	27,12	8,56		8,56	27,1			8,07
	Yb(fod) <sub>3</sub>	47,67	16,2		16,2	47,7			8,75

Нахождение в структуре субстрата α-метильной группы (соединение № 2) приводит к тому, что сравнительные значения ЛИС других ядер заметно уменьшаются, а для γ и β-положений ядер меньше, чем для α. Наибольшие ЛИС в аддукте наблюдаются при использовании ЛСР - Yb(dpm)<sub>3</sub> и Yb(fod)<sub>3</sub>, а также для Pr(fod)<sub>3</sub>, но аддукты Pr(dpm)<sub>3</sub> дают отрицательные ЛИС в сильные поля.

Отметим, что в аксиально симметричном аддукте ЛСР-субстрат наблюдается эквивалентность атомов в спектре ЯМР либо эффект близкий к этому. Для неаксиально симметричных аддуктов значения ЛИС сильно различаются. Наблюдаются отрицательные значения ЛИС атомов углерода даже при использовании Eu(dpm)<sub>3</sub>, вследствие влияния одного из геометрических факторов – угла θ.

Молекула 2,4,6-триметилпиридин не образует комплекса с ЛСР Eu(dpm)<sub>3</sub> и с Eu(fod)<sub>3</sub>, но образует аддукт с Yb(dpm)<sub>3</sub> [5]. Также молекула 2-фенилпиридин не образует аддукта ни с одним из ЛСР, что делает геометрический фактор и экранирование места координации –

атом азота (по данным метода ППП/S на атоме азота также наибольший отрицательный заряд  $q = -0,230$  – основность не меняется) в данном случае основным фактором [2, 5].

Наибольший отрицательный заряд локализован на атоме азота  $q = -0,233$ , а на атоме  $\alpha$ - углерода  $C_{(2)}$  заряд составляет  $q = -0,018$  [4]. Поэтому в условиях комплексообразования азолов с ионом лантанида наблюдается частичная делокализация неспаренной электронной плотности на соседние ядра углерода. Это и проявляется в максимальной величине для  $\alpha$ - ядер и её последовательное изменение по другим ядрам в структуре субстрата.

Таблица 3. Дипольные ЛИС сдвиги резонирующих ядер в спектрах ЯМР  $^1H$  соединений в растворе  $CDCl_3$  для аддуктов  $Ln(dpm)_3$

№	ЛСР	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	2-CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>4</sub>
1	Eu(dpm) <sub>3</sub>	21,4	7,93	6,35	7,93	21,4			
	Yb(dpm) <sub>3</sub>	81,7	30,1	24,1	30,1	81,7			
2	Eu(dpm) <sub>3</sub>		6,6	3,62	3,7	9,05	9,7		
	Yb(dpm) <sub>3</sub>		25,1	15	14,1	35	36,9		
3	Eu(dpm) <sub>3</sub>	16,3		6,1	7,45	19,6		4,28	
	Yb(dpm) <sub>3</sub>	64,3		23,2	28,3	74,3		16,3	
4	Eu(dpm) <sub>3</sub>	19,3	7,45		7,45	19,3			4,05
	Yb(dpm) <sub>3</sub>	74,2	28,3		28,3	74,2			15,4

Сравнение данных таблиц 1 и 3 позволяет сделать вывод, что при образовании аддукта в любой молекуле должно происходить изменение её геометрии по сравнению со свободным основанием. Выделение контактной составляющей КЛИС в ЛИС показало, что для  $\alpha$ -замещенных пиридинов контактный вклад составляет до (45-50)% и для ядер углерода до (80-85)% от измеряемой величины ЛИС [4, 5]. Величины контактных вкладов КЛИС знакопеременны, т. е. для  $\beta$ -положений ядер могут быть меньше, чем для  $\alpha$ - и  $\gamma$ - положений ядер по причине различия зарядов для свободного состояния (табл. 2 и 3). Последующие эксперименты с применением ЯМР  $^{13}C$  показали, что величина  $\delta_{конт}$  составляющей в ЛИС может быть большой – от 15 до 35 или 45 % [3, 5]. Отсюда следует, что ошибки в геометрической структуре ЛСР-субстрат так же могут большими.

### Оптимизация геометрических параметров аддукта ЛСР-субстрат в растворе

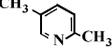
Составленная специально для данной методики программа использует не только итерационный метод (скорость счета – доли мкс), но и контурные карты среднеквадратичного отклонения, которые, например, для иона лантанида по задаваемой геометрии (топологии пространства) соединения, позволяют обнаружить несколько разных по глубине областей минимизируемой функции в окрестности координационного центра (атома азота субстрата):  $\Delta S_R = (k_{x,y,z}, k_{Ln}, \delta_i^{эксн})$ , где  $k_{x,y,z}$  - координаты ядер,  $k_{Ln}$  - координаты иона лантанида,  $\delta_i^{эксн}$  - ЛИС ядер субстрата (рис. 5).

В расчетах использовались относительные величины ЛИС  $\omega_{ij}^{exp} = \Delta\omega_i / \Delta\omega_j$ , когда один из протонов ( $j$ ) выбирали в качестве “стандартного”. Изменением координат лантанидного иона в заданных пределах и на заданной координатной сетке выбирали его оптимальное положение, соответствующее сумме квадратов невязок теория-эксперимент -  $\left\{ \left[ \sum_{i \neq j} (\omega_{ij}^{exp} - \omega_{ij}^{calc})^2 \right] \right\}$ . При расчетах проведена минимизация методом наименьших

квадратов по всем трем координатам парамагнитного иона и не помещать его в место по данным рентгеноструктурного анализа [5].

Из данных таблицы 4 видно, что если аддукт ЛСР-субстрат имеет аксиальную симметрию, то достигается хорошее согласие теория-эксперимент –  $R_{HAM} = 0,004 - 0,040$  и при этом координация субстрата происходит по направлению оси ион-атом азота субстрата, практически совпадающей с биссектрисой внутреннего угла:  $>C-N=C<$ . Для аксиально-симметричных аддуктов ион лантаноида расположен по биссектрисе внутреннего угла связей пиридина:  $=C_{(2)}-N-C_{(6)}=$ , т. е. отклонение мало –  $\Phi^0 = (0,7 - 2,1)$  и практически не выходит из плоскости пиридинового кольца, т. е. координационная связь ион-донорный атом субстрата совпадает с главной магнитной осью аддукта (рис. 5 (а)).

Таблица 4. Геометрические параметры комплексов ЛСР-субстрат

№ Соед.	ЛСР	ЛИС	$d_{Ln-N}$ , Å	$\Phi^0$	$\Delta\Phi^0$	$R_{HAM}$
 1	Eu(dpm) <sub>3</sub>	ЛИС	3,21	123,1	1,2	0,027
		ДЛИС	2,87	122,6	0,7	0,004
	Pr(dpm) <sub>3</sub>	ЛИС	4,45	122,6	0,7	0,003
		ЛИС	3,42	122,8	0,8	0,018
	Yb(dpm) <sub>3</sub>	ДИП	4,49	122,6	0,7	0,012
 2	Eu(dpm) <sub>3</sub>	ЛИС	4,17	98,3	-23,6	0,086
		ДЛИС	2,48	157,8	35,9	0,098
	Yb(dpm) <sub>3</sub>	ЛИС	2,53	161,3	39,1	0,161
3 	Eu(dpm) <sub>3</sub>	ЛИС	4,08	108,8	-13,1	0,040
		ДЛИС	4,93	128,2	6,3	0,037
	Pr(dpm) <sub>3</sub>	ЛИС	4,21	117,9	-4	0,031
		ЛИС	4,56	117,9	-2,3	0,036
 4	Eu(dpm) <sub>3</sub>	ЛИС	4,56	122,2	0,7	0,041
		ДЛИС	2,63	126,1	4,2	0,007
	Eu(fod) <sub>3</sub>	ЛИС	4,45	122,6	0,7	0,005
		ДЛИС	4,0	122,5	0,6	0,074
	<sup>13</sup> C	ЛИС	3,56	122,8	0,9	0,012
		ДЛИС	1,44	147,8	25,9	0,348
	<sup>13</sup> C	ЛИС	4,93	121,6	0,3	0,093
		ЛИС	3,79	122,8	0,9	0,021
	Pr(dpm) <sub>3</sub>	ЛИС	3,79	122,8	0,9	0,021
		ЛИС	2,78	122,6	0,7	0,004
	Yb(dpm) <sub>3</sub>	ЛИС	2,78	122,6	0,7	0,004
ДЛИС		4,5	123,8	1,9	0,005	
Yb(fod) <sub>3</sub>	ЛИС	3,56	122,8	0,9	0,017	
	ДЛИС	3,42	122,8	0,9	0,013	
<sup>13</sup> C	ЛИС	2,28	121,8	-0,1	0,032	
	ДЛИС	3,32	121,9	0,0	0,035	
 5	Eu(dpm) <sub>3</sub>	ЛИС	4,18	99,6	-22,3	0,092
		ДЛИС	2,53	108,7	-13,2	0,135
	Yb(dpm) <sub>3</sub>	ЛИС	2,54	161,3	39,2	0,166
6 	Eu(dpm) <sub>3</sub>	ЛИС	3,0	89,1	-32,9	0,123
		ДЛИС	4,36	148	26,1	0,194
	Eu(fod) <sub>3</sub>	ЛИС	3,46	95,8	-26,9	0,137
		ЛИС	3,06	113,1	-8,8	0,138
	Pr(fod) <sub>3</sub>	ЛИС	2,8	80,7	-41,2	0,112
	Yb(fod) <sub>3</sub>	ЛИС	2,91	85	-36,9	0,141
	<sup>13</sup> C	ЛИС	3,16	113,5	-8,4	0,120
Yb(dpm) <sub>3</sub>	ЛИС	3,14	95,5	-26,4	0,178	

Расчеты показали, что в аддукте  $\text{Yb}(\text{dpm})_3$  (ДЛИС) минимум с  $d_{\text{Ln-N}} = 4,45 \text{ \AA}$  пропадает, который также пропадает при увеличении числа измеренных ЛИС – например, в случае аддуктов с 4-фенилпиридином. В случае применения аддукта  $\text{Yb}(\text{dpm})_3$  КЛИС наименьшие и, следовательно, геометрия аддукта ЛСР-субстрат наиболее достоверная.

При использовании набора ДЛИС при использовании  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$  геометрические параметры аддуктов близки к таковым для набора ЛИС аддукта с ЛСР  $\text{Yb}(\text{dpm})_3$  (рис. 5)

Получен разброс значений среднестатистических величин расстояния ион-донорный атом -  $d_{\text{Ln-N}} = (2,78 - 4,56) \text{ \AA}$ . Видно, что в растворах величины в  $d_{\text{Ln-N}}$  не менее чем на  $0,35 \text{ \AA}$  больше, чем для кристаллического состояния (плотная упаковка). Таким образом, степень ковалентности координационной связи ион-донорный атом субстрата меньше и следовательно субстраты слабее связаны с ионом РЗИ. В общем случае координаций субстрата в той или иной мере влияет на расстояние между ионом РЗЭ и атомами кислорода лигандов –  $(\text{dpm})_3$  либо  $(\text{fod})_3$ . Лиганды  $(\text{fod})_3$  более прочно связываются с ионом РЗЭ и поэтому всегда образуют несколько типов аддуктов с ЛСР.

В заключении следует отметить, что для кристаллов  $\text{Eu}(\text{dpm})_3 + 2(\text{пиридин})$  расстояние ион-донорный атом субстрат –  $2,45 \text{ \AA}$ , что на  $0,3 \text{ \AA}$  больше, чем полученное значение для растворов. Данный результат говорит о правильности проведенных вычислений, т. к. видимо всегда для растворов и паров среднее межядерное расстояние должно увеличиваться по сравнению с кристаллами, но весь вопрос в том и состоит - на какую величину.

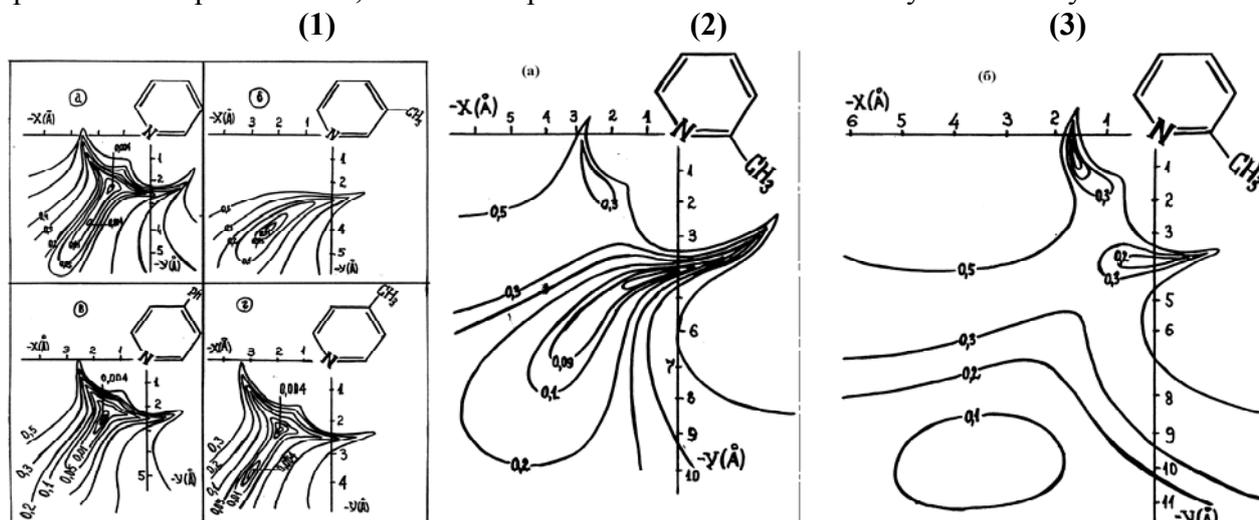


Рис. 5. Контурные карты среднеквадратичного отклонения (линии СКО) указаны цифрами на схемах сплошными линиями) иона лантанида в растворе аддукта  $\text{Yb}(\text{dpm})_3$  с: (1): (а) пиридином, (б)  $\beta$ -метилпиридином, (в)  $\gamma$ -фенилпиридином, (г)  $\gamma$ -метилпиридином при использовании набора измеренных ЛИС ядер, а также для аддукта  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$   $\alpha$ -метилпиридином при использовании (2): для набора измеренных ЛИС и (3): для набора ДЛИС

Если аддукт ЛСР-субстрат не имеет аксиальную симметрию, то значения значительно больше  $R_{\text{HAM}} = (0,092 - 0,363)$  (рис. 5 (б)). В этом случае расстояние ион-донорный атом субстрата существенно увеличивается, а ЛИС существенно меньше. При использовании набора ЛИС (нет аксиальной симметрии) для аддукта  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$  с  $\alpha$ -замещенными азолами ион лантанида располагается практически на метильной группе, а при использовании набора ДЛИС или ЛИС для  $\text{Yb}(\text{dpm})_3$  ион лантанида отклоняется в сторону от объемного  $\alpha$ -заместителя, что может быть признано верным с точки зрения физической модели процесса координации (рис. 5 (б)). Все остальные случаи – наличие нескольких типов аддуктов в растворе, наличие менее объемного заместителя к месту координации влияет на геометрические параметры аддукта ЛСР-субстрат и приводит к частичному выходу иона лантанида из плоскости субстрат на угол  $\approx (15 - 25)^\circ$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного комплексного теоретико-экспериментального исследования электронной и пространственной структуры сложных соединений с редкоземельными ионами, образующими комплекс ЛСР-субстрат в разных типах растворов показано, что:

- 1). Если в  $\alpha$ -положении к координационному центру – атому азота пиридинового фрагмента введен объемный заместитель, то при комнатной температуре аксиальная симметрия аддукта ЛСР-субстрат не может достигаться за счет свободного вращения вокруг оси ион-донорный атом и главная магнитная ось комплекса не совпадает с направлением координационной связи ион-атом азота субстрата. В этом случае наблюдается отклонение симметрии аддукта от аксиальной, что сопровождается увеличением фактора невязки теория-эксперимент до  $R_{GAM} = 0,2 - 0,5$ .
- 2). Если при оценке гипотезы о структуре комплекса ЛСР-субстрат выполняются несколько основных критериев: а) наличие аксиальной симметрии, б) стехиометрия 1:1, в) достоверно разделены диполь-дипольное и константное сверхтонкое взаимодействие, то фактор невязки теория-эксперимент резко снижается до  $R_{GAM} = 0,001 - 0,015$ .
- 3). По наборам дипольных лантанидных индуцированных сдвигов (ДЛИС) резонансных частот ядер субстрата в спектрах ЯМР установлено, что рассчитанное расстояние ион лантанида-донорный атом субстрата (длина координационной связи) в растворе на  $d_{Ln-N} = (0,08 - 0,3) \text{ \AA}$  больше, чем для того же аддукта в кристалле  $d_{Ln-N} = 2,75 - 2,53 \text{ \AA}$ .
- 4). Только для некоторых аддуктов ЛСР-субстрат с лигандами (dpm) в растворе образуются комплексы состава 1:1, а для лигандов (fod)<sub>3</sub> практически всегда комплексы состава 1:1 и 1:2. Поэтому величины индуцированных сдвигов сигналов ядер в спектре ЯМР соединения содержат вклады от различных типов комплексов и оцениваемая геометрия аддукта ЛСР-субстрат по-видимому не может быть признана достоверной.

## СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

$R_{GAM}$  – кристаллографический R-фактор Гамильтона

КВЛ – квантовый выход люминесценции;

ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C - ядерный магнитный резонанс для ядер водорода и углерода;

ЛСР – лантанидный сдвигающий реагент;

ПСР – парамагнитный сдвигающий реагент;

РЗЭ – редкоземельные элементы;

(dpm) – лиганд 1,2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-диондипивалометан;

(fod) – лиганд 6,6,7,7,8,8,8-гептафтор-2-2-диметил-3,5-октандион;

Индексы:

GAM - R-фактор Гамильтона;

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Bleany V.** NMR shifts in solution due to lanthanide ions // J. Magn. Resonance. 1972. Vol. 8, №1. P. 91 - 100.
2. **Nuclear Magnetic Resonance Shifts-Reagents.** / Ed. Sivers R. London: N.-Y, 1973. 376 p.
3. **Обухов А.Е.** Спектроскопия основного и возбужденных состояний многоатомных соединений в разных условиях. Москва: Изд-во “Спутник+”, 2010. 274 с. (ББК 22.344. О-26. ISBN 978-5-9973-0657-1.).
4. **Галлиулин М.А., Зволинский В.П., Фомичев А.А., Плешаков В.Г., Гусаров А.Н., Захаров В.Ф., Григорьев Г.В., Обухов А. Е., Простаков Н.С.** Изучение изомерии N-(4-азафлуоренилиден-9)-арил(циклогексил)аминов методом ПМР с применением лантанидного сдвигающего реагента Eu(ДПМ)<sub>3</sub> // Координационная химия. 1981. Т. 7, № 4. С. 523 - 532.

5. **Золин В.Ф., Коренева Л.Г., Обухов А.Е. и др.** Использование спектров люминесценции аддуктов  $\beta$  - дикетонатов европия с метилзамещенными пиридинами для интерпретации данных ЯМР, полученных с применением лантанидных сдвигающих реагентов // Теоретическая и экспериментальная химия. 1982. Т. 18. №. 2. С. 193 - 200.
6. **Золин В.Ф. и Коренева Л.Г.** Редкоземельный зонд в химии и биологии. М.: Наука, 1980. 350 с.
7. **Willcott M.R., Lenkinski R.E., Davis R.E.** Interpretation of the Pseudocontacts model for Nuclear Magnetic Resonance Shifts Reagents. I. The Agriment Factor R. // JACS. 1972. Vol. 94, № 5. P. 557 - 563.
8. **McConnell H. M. and Robertson R. E.** Isotropic NMR shifts // J. Chem. Phys. 1958. Vol. 29, № 9. P. 1361 - 1365.

**A. E. Obukhov**

**THE PHYSICAL PRINCIPLES OF APPLICATION SPECTROSCOPY OF THE NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE AND LUMINESCENCE FOR THE STUDYING OF THE STRUCTURE AND SUPERTHIN ELECTRONE-NUCLEAR INTERACTION IN THE DIFFERENT COMPLEXES OF MOLECULES AND WITH PARAMAGNETIC IONS OF LANTANIDE**

*Moscow Power Engineering Institute (technical university), Russia,  
111250, Moscow, Krasnokazarmennaya st., 14, e-mail: aobukhov@fo.gpi.ru*

The NMR  $^{13}\text{C}$  and  $^1\text{H}$  spectra and parameters spectra a luminescence ion europium of  $\text{Ln}(\text{fod})_3$  and  $\text{Ln}(\text{dpm})_3$  (where paramagnetic of ions of lanthanide  $\text{Ln}^{3+} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Eu}, \text{Yb}$ , and substrates = 1-, 2-, 3-pic and 3,5-, 2,4,5-, -lut, and [1-4]azafluorene) in  $\text{CDCl}_3$  and  $\text{CCl}_4$  were observed at 77 and 300K and lanthanide-induced shift for all of atoms of protons and of carbons, including those of the chelate, were calculated using the complete dipolar-shift equation. If is observed the deviation of symmetry adduct from axial in this case, to is accompanied by increase of the factor are the factors of the coordination: theory - experiment up to  $R_{\text{GAM}} = 0,2 - 0,5$ ; 2). If at an estimation of a hypothesis about structure of a complex the LSR-substrate the basic criteria are carried out some: 1) presence of axial symmetry, 2) stochiometry is 1:1, 3) are authentically divided the dipole and constant superthin interaction are the R-factors of the coordination of theory and of experiment sharply is reduced up to  $R_{\text{GAM}} = 0,001 - 0,015$ ; 3). On sets dipolare lanthanide induced shifts of resonant frequencies of nucleus of a substratum in spectra NMR  $^{13}\text{C}$  and  $^1\text{H}$  is established, that the designed length of coordination communication an ion lanthanide - donor-atoms of a substratum in a solution is in a range  $d_{\text{Ln-N}_{\text{subsr}}} = 2,75 - 2,53 \text{ \AA}$  and on  $d_{\text{Ln-N}_{\text{subsr}}} = 0,08 - 0,3 \text{ \AA}$  more, than for the same adduct LSR-substrate in a crystal.

ABSORPTION, LUMINESCENCE, LIFETIME, NUCLEAR MAGNETIC RESONANS, ANISOTROPY of the MAGNETIC SUSCEPTIBILITY, PARAMAGNETISM, MOLECULE