

УДК 547.1'181.54:547.791.7

## ЛАНТАНИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РОДСТВЕННЫХ КЛИК-ТРИПОДАЛЬНЫХ 1,2,3-ТРИАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ ЛИГАНДОВ НА $\text{Ph}_3\text{P}(\text{O})$ ПЛАТФОРМЕ. $\text{N}^2$ - И $\text{N}^3$ -КООРДИНАЦИЯ ТРИАЗОЛЬНЫХ ФРАГМЕНТОВ

© 2024 г. А. Г. Матвеева<sup>1,\*</sup>, М. П. Пасечник<sup>1</sup>, Р. Р. Айсин<sup>1</sup>, О. В. Быховская<sup>1</sup>, С. В. Матвеев<sup>1</sup>, Т. В. Баулина<sup>1</sup>, И. Ю. Кудрявцев<sup>1</sup>, А. Н. Туранов<sup>2</sup>, В. К. Карандашев<sup>3,4</sup>, В. К. Брель<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Россия

<sup>3</sup>Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, Черноголовка, Россия

<sup>4</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

\*e-mail: matveeva@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 16.05.2023 г.

После доработки 05.07.2023 г.

Принята к публикации 06.07.2023 г.

Сопоставлены координационные и экстракционные свойства двух родственных триподальных лигандов, различающихся способом присоединения триазольных фрагментов и длиной линкеров  $\{2-[(4-\text{Ph}-1,2,3\text{-триазол-1-ил})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]\text{C}_6\text{H}_4\}_3\text{P}(\text{O})$  ( $\text{L}^1$ ) и  $\{2-[(1-\text{Ph}-1,2,3\text{-триазол-4-ил})\text{CH}_2\text{O}]\text{C}_6\text{H}_4\}_3\text{P}(\text{O})$  ( $\text{L}^2$ ). Строение комплексов  $[\text{La}(\text{NO}_3)_3\text{L}^1]$  (I),  $[\text{Lu}(\text{NO}_3)_3\text{L}^1]$  (II) исследовано в твердой фазе (элементный анализ, спектроскопия ИК и КР) и в растворах (ИК, мультитядерная спектроскопия ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ). Нормально-координатный анализ колебаний на уровне TPSS-D4/Def2-SVP выполнен для изолированной молекулы модельного комплекса  $[\text{La}\{\text{P}(\text{O}),\text{N}^3,\text{N}^2\text{-L}^3\}(\text{O},\text{O}-\text{NO}_2)_3]$  ( $\text{L}^3 = \{2-[(4-\text{Me}-1,2,3\text{-триазол-1-ил})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]\text{C}_6\text{H}_4\}_3\text{P}(\text{O})$ ). Согласно совокупности спектральных и квантово-химических данных в лантанидных комплексах I, II лиганд  $\text{L}^1$  проявляет тридентатную  $\text{P}(\text{O}),\text{N}^2,\text{N}^2$ -координацию. В твердом состоянии и в растворах в  $\text{CD}_3\text{CN}$  это нейтральные комплексы, в  $\text{CDCl}_3$  — динамическое равновесие нейтральных и ионных комплексов.

В отличие от лиганда  $\text{L}^1$  лиганд  $\text{L}^2$  в комплексах с этими же металлами  $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3\text{L}^2]$  ( $\text{Ln} = \text{La}^{3+}, \text{Lu}^{3+}$ ) в растворах проявляет тетрадентатную  $\text{P}(\text{O}),\text{N}^3,\text{N}^3,\text{N}^3$ -координацию. Эффективность извлечения соединениями  $\text{L}^1$  и  $\text{L}^2$  микроколичеств  $f$ -элементов из водной фазы в 1,2-дихлорэтан обсуждается в сравнении со строением комплексов обоих лигандов в растворах.

**Ключевые слова:** комплексы лантанидов, триподальные триазолсодержащие лиганды, колебательная спектроскопия, спектроскопия ЯМР, строение в твердом состоянии, строение в растворах, экстракция

DOI: 10.31857/S0132344X24030043 EDN: NSNMOA

Благодаря широкому использованию методов  $\text{Cu}(\text{I})$ -катализируемого азид-алкинового циклоприсоединения (первый пример так называемой клик-реакции) появляется все больше примеров триподальных лигандов, содержащих 1,2,3-триазольные циклы в подвесках [1–8]. Комплексы этих лигандов с металлами имеют ряд перспективных практических применений. Комплексы с  $\text{Fe}(\text{II})$  и  $\text{Co}(\text{II})$  демонстрируют свойства спин-кроссоверов [1, 8], а комплексы с лантанидами и переходными металлами представляют интерес для магнитно-резонансной томографии, катализа [1, 2, 5, 7], создания фото- и электролюминесцентных материалов [1, 2, 4] и медико-биологических целей [3].

При исследовании комплексообразования родственных 1,2,3-триазолсодержащих лигандов было установлено, что прочность и физико-химические свойства комплексов (каталитические, фотофизические, магнитные и др.) существенно зависят от типа  $\text{N}$ -координации 1,4-замещенного триазольного фрагмента [2, 9–13]. Известно, что 1,4-замещенный 1,2,3-триазольный фрагмент может взаимодействовать с катионами металлов через  $\text{N}^3$ - или  $\text{N}^2$ -атомы [1, 2, 4–6]. Чаще всего 1,2,3-триазольный фрагмент связан с катионом металла через  $\text{N}^3$ -атом, образуя более прочные комплексы, что объясняется большей электронной плотностью на этом атоме [2].  $\text{N}^2$ -Координация наблюдается относительно редко, обычно

если координация с  $N^3$ -атомом недоступна или затруднена [1, 2, 6]. Присутствие дополнительно более сильного донорного центра также способствует  $N^2$ -координации триазольного фрагмента в хелатном металлоцикле. В большинстве описанных комплексов 1,2,3-триазолсодержащих лигандов можно легко идентифицировать тип  $N$ -координации единственного хелатного металлоцикла.

В настоящей работе, используя колебательную и ЯМР-спектроскопию, а также квантово-химические расчеты, мы анализируем, как 1,2,3-триазольный фрагмент родственных триподальных лигандов — трис{2-[2'-(4"-фенил-1",2",3"-триазол-1"-ил)этокси]фенил}фосфиноксида ( $L^1$ ), трис{2-[(1"-фенил-1",2",3"-триазол-4"-ил)метокси]фенил}фосфиноксида ( $L^2$ ), трис{2-[2'-(4"-метил-1",2",3"-триазол-1"-ил)этокси]фенил}фосфиноксида ( $L^3$ ) (схема 1) — участвует в координации с лантанидами в более сложном структурном контексте, когда другие триазольные фрагменты и  $P(O)$ -группа платформы конкурируют за связывание с металлом. С этой целью мы сопоставили координационные и экстракционные свойства двух близкородственных лигандов  $L^1$  [14] и  $L^2$  [15], различающихся способом присоединения триазольного фрагмента и длиной линкера.

Экстракционные свойства исследованы на примере извлечения микроколичеств  $U(VI)$ ,  $Th(IV)$  и  $Eu(III)$  из водных растворов в 1,2-дихлорэтан, координационные — на примере комплексообразования с нитратами  $La(III)$  и  $Lu(III)$ . Выбор этих металлов обусловлен несколькими причинами. Во-первых, координаци-

онная полость политопных триподальных лигандов благоприятна для образования комплексов с объемными многозарядными катионами лантанидов, имеющими высокие координационные числа [16]. Во-вторых, лантаниды образуют комплексы как с  $O$ -, так и с  $N$ -донорными лигандами [17–19]. В-третьих, комплексы лантанидов имеют множество перспективных практических применений [1, 3, 4, 17–19], а непарамагнитные представители ряда ( $La$  и  $Lu$ ) позволяют успешно использовать ЯМР-спектроскопию при изучении строения комплексов в растворах.

Комплексы  $[La(L^1)(NO_3)_3]$  (I),  $[Lu(L^1)(NO_3)_3]$  (II), синтезированные в настоящей работе, охарактеризованы данными элементного анализа, ИК- и КР-спектроскопии. Известны также комплексы  $[Pd(L^1)Cl_2]$  (III) [14] и  $[UO_2(L^1)(NO_3)_2]$  [20]. Для корректной интерпретации колебательных спектров нами были проведены квантово-химические расчеты геометрии, а также частот и форм нормальных колебаний модельного комплекса  $[La(L^3)(NO_3)_3]$  ( $L^3 = \{2-[(4-Me-1,2,3-триазол-1-ил)CH_2CH_2O]C_6H_4\}_3P(O)$ ) (IV). Лиганд  $L^3$  с  $Me$ -заместителями в триазольном цикле (см. схему 1) использован в качестве более простой модели в квантово-химических расчетах вместо лиганда  $L^1$ . Строение комплексов I, II в растворах ( $CD_3CN$  и  $CDCl_3$ ) исследовано методами ИК-спектроскопии и мультаядерной спектроскопии ЯМР ( $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{31}P$ ). Комплексы  $[La(L^2)(NO_3)_3]$  (V),  $[Lu(L^2)(NO_3)_3]$  (VI) получены и исследованы ранее [15]. Данные по строению лантанидных комплексов лигандов  $L^1$  и  $L^2$  в растворах сопоставлены с эффективностью извлечения  $f$ -элементов соединениями  $L^1$  и  $L^2$ .

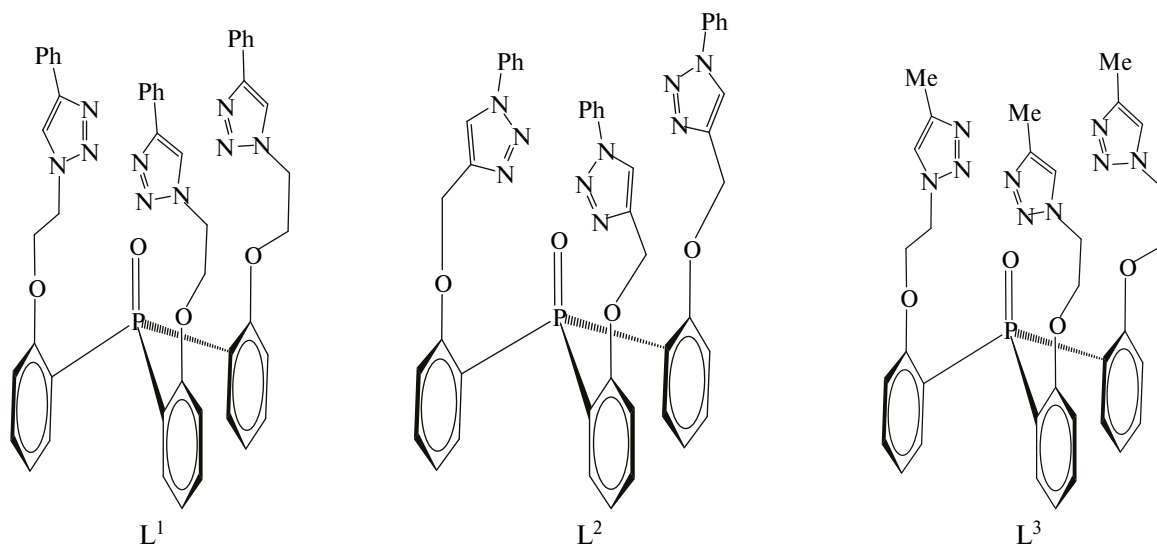


Схема 1.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Органические растворители марки “х.ч.” обезвоживали и очищали по стандартным методикам [21]. Дейтерированные растворители  $\text{CD}_3\text{CN}$  и  $\text{CDCl}_3$  (Acros) использовали без дополнительной очистки.

ИК-спектры получены на ИК Фурье-спектрометре Bruker Tensor 37 для твердых образцов (таблетки с KBr) в диапазоне  $4000\text{—}400\text{ см}^{-1}$ , для 0.01 М растворов в  $\text{CDCl}_3$  (толщина кювет ( $\text{CaF}_2$ ) — 0.23 мм) и для 0.02 М растворов в  $\text{CD}_3\text{CN}$  (толщина кювет ( $\text{CaF}_2$ ) — 0.06 мм) в диапазоне  $4000\text{—}950\text{ см}^{-1}$ .

Спектры КР в области  $3500\text{—}100\text{ см}^{-1}$  зарегистрированы на спектрометре Jobin-Yvon LabRAM 300, снабженном микроскопом и лазерным CCD-детектором. В качестве возбуждающей линии использована линия He—Ne-лазера с длиной волны 632.8 нм и мощностью не более 2 мВт.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  растворов синтезированных соединений в  $\text{CD}_3\text{Cl}$  (0.01 М) и  $\text{CD}_3\text{CN}$  (0.01 М) регистрировали на приборе Bruker Avance 500 (рабочие частоты  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{31}\text{P}$  составляли 500.13, 125.77 и 242.97 МГц соответственно). В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  сигналы остаточных протонов и атомов углерода растворителя использованы в качестве внутренних стандартов, точность определения химических сдвигов — не менее 0.01 и 0.03 м.д. соответственно. Значения химических сдвигов в спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  получены относительно внешнего стандарта — 85%-ной  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Температуры плавления измерены укороченными термометрами Аншютца в специальном блоке с использованием капилляров.

Содержание С, Н, N определено на приборе Carlo Erba 1106.

Соли  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (х.ч.),  $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich) использовали без дополнительной очистки. Содержание воды ( $x = 3$ ) в коммерческом препарате нитрата лютеция определяли экспериментально. Соли  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (х.ч.),  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (ч.) и  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ч.) использовали без дополнительной очистки.

Лиганды  $\text{L}^1$  [14] и  $\text{L}^2$  [15] синтезировали по известным методикам.

**Общая методика получения комплексов.** Комплексы I, II синтезированы при соотношении реагентов 1 : 1. К раствору лиганда  $\text{L}^1$  по каплям при перемешивании прибавляли раствор соли. Прозрачный раствор перемешивали в течение 3 ч при  $45\text{—}50^\circ\text{C}$  и выдерживали  $\sim 12$  ч при комнатной температуре. Растворитель упаривали, добавляли эфир, осадок отделяли и высушивали в вакууме. Остаток сушили в вакууме (1—2 мм рт. ст.) над  $\text{P}_2\text{O}_5$  3 ч при  $62^\circ\text{C}$ . К сожалению, нам не удалось вырастить кристаллы, пригодные для рентгеноструктурных исследований.

Данные ИК, КР и мультядерных спектров ЯМР полученных соединений, а также схема с нумерацией атомов лиганда приведены в Дополнительных материалах (схема S1, рис. S1—S21).

**Комплекс  $[\text{La}(\text{L}^1)(\text{NO}_3)_3]$  (I).** К раствору 0.0761 г (0.0907 ммоль) лиганда  $\text{L}^1$  в MeCN прибавляли раствор 0.0393 г (0.0907 ммоль)  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в MeCN. Выход — 0.0900 г, 85%,  $T_{\text{пл}} > 185^\circ\text{C}$  (разл.).

Найдено, %: С 49.34; Н 3.63; N 14.41.  
Для  $\text{C}_{48}\text{H}_{42}\text{N}_{12}\text{O}_{13}\text{PLa}$   
вычислено, %: С 49.48; Н 3.61; N 14.43.

**Комплекс  $[\text{Lu}(\text{L}^1)(\text{NO}_3)_3]$  (II).** К раствору 0.0943 г (0.1123 ммоль) лиганда  $\text{L}^1$  в MeCN прибавляли раствор 0.0466 (0.1123 ммоль)  $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в MeCN. Выход — 0.113, 84%,  $T_{\text{пл}} > 160^\circ\text{C}$  (разл.).

Найдено, %: С 48.04; Н 3.65; N 14.02.  
Для  $\text{C}_{48}\text{H}_{42}\text{N}_{12}\text{O}_{13}\text{PLu}$   
вычислено, %: С 48.00; Н 3.50; N 14.00.

**Исследование экстракции.** В качестве органического растворителя использовали 1,2-дихлорэтан (ДХЭ) марки “х.ч.” без дополнительной очистки. Растворы экстрагента  $\text{L}^2$  концентрации 0.05 моль/л готовили по точной навеске. Исходные водные растворы U(VI), Th(IV) и Eu(III) готовили растворением соответствующих нитратов в воде с последующим добавлением  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Исходная концентрация ионов металлов —  $4 \times 10^{-6}$  моль/л, концентрация  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  — 3 моль/л. Эксперимент проводили по методике, ранее опубликованной в [20]. Значения коэффициентов распределения элементов ( $D_M$ ) рассчитывали как отношение их концентраций в равновесных органической и водной фазах ( $D_M = [\text{M}_{\text{орг}}] / [\text{M}_{\text{aq}}]$ ).

Квантово-химические расчеты для модельного комплекса  $[\text{La}(\text{L}^3)(\text{NO}_3)_3]$  проводили с помощью программного пакета ORCA, v. 4 [22]. Относительные энергии комплексов рассчитаны с использованием универсального функционала PBE0 [23] с базисным набором def2-SVP [24]. Для интерпретации колебательных спектров выполнен расчет частот и форм нормальных колебаний на уровне TPSS-D4/Def2-SVP [25, 26] с предварительной оптимизацией геометрии. Для ускорения расчетов использована аппроксимация RIJCOSX [27–29] с дополнительным базисным набором def2/J [30]. Для всех рассчитанных комплексов мнимые частоты отсутствовали.

Данные квантово-химических расчетов для модельного комплекса  $[\text{La}(\text{L}^3)(\text{NO}_3)_3]$  приведены в Дополнительных материалах (схема S2, табл. S1–S3, рис. S22).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Гибридные триподальные лиганды  $\text{L}^1$ ,  $\text{L}^2$  могут образовывать координационные связи с катионами лантанидов с участием фосфорильной группы и/или атомов азота триазольных циклов. Спектральные признаки такой координации — смещение полос колебаний связей  $\text{P}=\text{O}$  и триазольных циклов. Координация группы  $\text{P}=\text{O}$  лигандов и нитрат ионов надежно определяется из данных ИК-спектров [31]. Определение координации триазольного фрагмента — более сложная спектральная задача. Кроме того, самоассоциация лигандов и развитые внутри- и межмолекулярные взаимодействия с участием триазольных фрагментов в комплексах [2, 32, 33] затрудняют интерпретацию данных колебательной спектроскопии. При растворении межмолекулярные взаимодействия разрываются, что позволяет уточнить и проверить найденные отнесения. Информация о строении соединений в растворах имеет также самостоятельное значение, поскольку практическое применение

часто требует использования растворов, а строение соединений в твердом виде и в растворах не всегда идентично.

Несмотря на близкородственное строение лиганды  $\text{L}^1$ ,  $\text{L}^2$  в кристаллах демонстрируют разные типы  $\text{H}$ -связей и коротких контактов с участием  $\text{P}(\text{O})$ -группы и триазольных циклов. В кристалле  $\text{L}^1$  — вилочковая внутримолекулярная  $\text{H}$ -связь  $\text{P}(\text{O})$ -группы с  $\text{C}-\text{H}$  протонами двух триазольных циклов [14], а в кристалле  $\text{L}^2$  —  $\text{H}$ -связи через молекулы воды с триазольными циклами, формирующие димер [15]. Комплексы I, II, как и комплексы V, VI, синтезированы при мольном соотношении лиганд : соль = 1 : 1, и имеют тот же состав. Частоты избранных полос твердых комплексов I, II, V, VI в сравнении с таковыми для лигандов  $\text{L}^1$ ,  $\text{L}^2$  и палладиевого комплекса III приведены в табл. 1.

В ИК-спектрах твердых лигандов  $\text{L}^1$ ,  $\text{L}^2$  частота  $\nu(\text{P}=\text{O})$  несколько понижена в результате образования соответствующих  $\text{H}$ -связей [14, 15] и наблюдается при 1175 и 1172  $\text{cm}^{-1}$  (см. табл. 1). В спектрах твердых комплексов I, II, V, VI полоса  $\nu(\text{P}=\text{O})$  находится при 1119–1127  $\text{cm}^{-1}$ , что указывает на координацию фосфорильной группы приблизительно с одинаковой прочностью. В спектре комплекса III частота  $\nu(\text{P}=\text{O})$  лиганда не изменяется, так как фосфорильная группа не участвует в координации с  $\text{Pd}(\text{II})$ , а комплекс образован за счет координации двух триазольных циклов лиганда [14]. Нитрат-анионы в комплексах I, II, V, VI (см. табл. 1) координированы бидентатно [31]. Ожидаемая малоинтенсивная полоса  $\nu_s(\text{NO}_2)$  при  $\sim 1030 \text{ cm}^{-1}$  перекрывается поглощением триазольных и фенильных колец.

Полосы  $\nu(\text{C}-\text{H})$  в спектрах кристаллических лигандов  $\text{L}^1$ ,  $\text{L}^2$  согласуются с образованием соответствующих  $\text{H}$ -связей [14, 15]. В спектрах твердых комплексов частота этого колебания различается. В комплексах V, VI она соответству-

**Таблица 1.** Частоты некоторых диагностических полос в ИК-спектрах ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) твердых соединений  $\text{L}^1$ ,  $\text{L}^2$  и их комплексов I–III, V, VI

| Соединение   | $\nu(\text{P}=\text{O})$ | $\nu(\text{C}_{\text{tr}}-\text{H})$ | $\nu(\text{NO}_3)$ | Литература       |
|--------------|--------------------------|--------------------------------------|--------------------|------------------|
| $\text{L}^1$ | 1175                     | 3130 ш                               |                    | [14]             |
| I            | 1119                     | 3137 ш                               | $\sim 1470, 1308$  | Настоящая работа |
| II           | 1121                     | 3137 ш                               | 1502, 1307         | Настоящая работа |
| III          | 1175                     | 3137 ш                               |                    | [14]             |
| $\text{L}^2$ | 1172                     | 3149, 3130 пл                        | —                  | [15]             |
| V            | 1117                     | 3146 ш                               | $\sim 1470, 1308$  | [15]             |
| VI           | 1127                     | 3149 ш                               | $\sim 1520, 1300$  | [15]             |

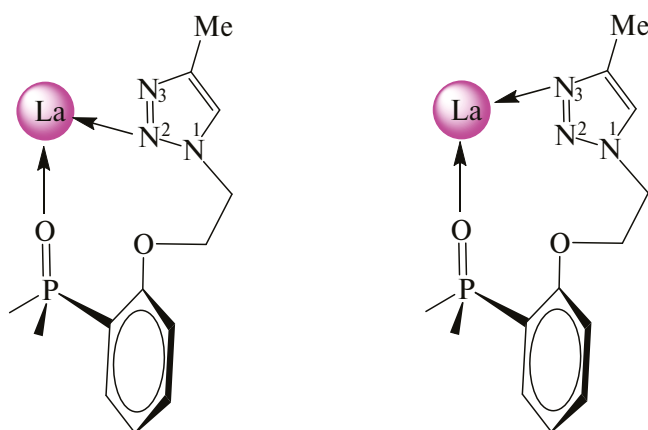


Схема 2. Визуализация N<sup>2</sup>- и N<sup>3</sup>-координации триазольного фрагмента в модельном комплексе IV.

ет несвязанной группе C<sub>tr</sub>—H [15]. В спектрах комплексов I—III положение этой полосы свидетельствует о слабых внутри- и межмолекулярных H-контактах (см. табл. 1).

Координация триазольных циклов в лантанидных комплексах лиганда L<sup>2</sup> была установлена в соответствии с данными колебательной спектроскопии и квантово-химических расчетов [15]. Определение частот и форм колебаний выполнено с использованием расчетов частот и форм нормальных колебаний модельных соединений [32], триазольный цикл в которых имеет тот же способ присоединения, что и в лиганде L<sup>2</sup>. В обоих комплексах V, VI лиганд L<sup>2</sup> проявляет тетрадентатную P(O),N<sup>3</sup>,N<sup>3</sup>,N<sup>3</sup>-координацию [15].

Для определения строения лантанидных комплексов лиганда L<sup>1</sup> были выполнены оптимизация геометрии и расчет частот и форм нормальных колебаний на уровне TPSS-D4/Def2-SVP для изолированной молекулы модельного комплекса IV, в котором присутствуют три типа триазольных фрагментов: некоординированный, координированный по атому N<sup>2</sup> и координированный

по атому N<sup>3</sup> (схема 2), а три нитрат-иона координированы бидентатно. Координация по атому N<sup>3</sup> в комплексе IV прочнее, чем по атому N<sup>2</sup>, о чем свидетельствует более короткое (на ~0.1 Å) межатомное расстояние La...N<sup>3</sup> по сравнению с La...N<sup>2</sup>. Отметим, что большая прочность N<sup>3</sup>-координации по сравнению с координацией по атому N<sup>2</sup> описана неоднократно [1, 2, 5, 6, 12, 13].

Сравнение спектров КР лиганда L<sup>1</sup> и его комплексов (рис. 1, S5) показывает, что к координации чувствительны три линии КР, находящиеся в спектре свободного лиганда при 971 (ν<sub>1</sub>), 1042 (ν<sub>2</sub>) и 1358 (ν<sub>3</sub>) см<sup>-1</sup>. Линии лиганда и комплексов в спектрах КР несколько уширены из-за развитых внутри- и межмолекулярных контактов триазольных фрагментов. Такие дополнительные взаимодействия, стабилизирующие структуру твердых соединений, типичны для 1,2,3-триазолов [2, 32]. В ИК-спектрах комплексов соответствующие изменения наблюдаются только для полосы ν<sub>1</sub> (рис. S4). Полоса, соответствующая частоте колебания ν<sub>2</sub>, перекрывается полосами платформы, а полоса ν<sub>3</sub> очень слабая.

Согласно результатам расчетов частота колебания ν<sub>1</sub> относится к смешанному колебанию с преимущественным вкладом ν(N<sup>1</sup>—N<sup>2</sup>), ν<sub>2</sub> — с преимущественным вкладом деформации угла C<sup>5</sup>—C<sup>4</sup>—N<sup>3</sup>, а ν<sub>3</sub> — к колебаниям связей C<sup>4</sup>=C<sup>5</sup>, C<sup>4</sup>—N<sup>3</sup> и C<sup>5</sup>—N<sup>1</sup>. Эти частоты меняются по-разному при разных типах координации (табл. 2). Частота колебания ν<sub>1</sub> при координации по атому N<sup>2</sup> изменяется мало (~2 см<sup>-1</sup>), а при координации по атому N<sup>3</sup> повышается на ~30 см<sup>-1</sup>, что, скорее, связано с изменением формы колебания. Частота колебания ν<sub>2</sub> при координации по атому N<sup>2</sup> понижается на ~10 см<sup>-1</sup>, а при координации по атому N<sup>3</sup> — повышается на ~10 см<sup>-1</sup>. Частота колебания ν<sub>3</sub> при координации по атому N<sup>2</sup> повышается на ~5 см<sup>-1</sup>, а при координации по атому N<sup>3</sup> — на ~10 см<sup>-1</sup>. В табл. 2 сопоставлены экспериментальные

Таблица 2. Экспериментальные значения частот колебаний лиганда L<sup>1</sup> и комплексов I—III (ν, см<sup>-1</sup>), их смещения при координации (Δν, см<sup>-1</sup>) в спектрах КР и рассчитанные изменения частот колебаний при разных типах координации в модельном комплексе IV (расчет, Δν, см<sup>-1</sup>)

| Эксперимент, ν (Δν)* |                |                     |                     |                  | Расчет для IV, Δν**             |                                 |
|----------------------|----------------|---------------------|---------------------|------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| ν                    | L <sup>1</sup> | I                   | II                  | III [14]         | N <sup>2</sup> -<br>координация | N <sup>3</sup> -<br>координация |
| ν <sub>1</sub>       | 971            | 973, 980 (+9)       | 973, ~980 пл (+9)   | 974, 1000 (+29)  | (+2)                            | (+30)                           |
| ν <sub>2</sub>       | 1042           | 1042, 1032 (–10)    | 1044, 1035 (–7)     | 1045, 1061 (+19) | (–10)                           | (+10)                           |
| ν <sub>3</sub>       | 1358           | 1357, ~1365 пл (+7) | 1358, ~1365 пл (+7) | 1360, 1373 (+15) | (+5)                            | (+10)                           |

\* Δν = ν(комплекс) — ν(L<sup>1</sup>).

\*\* Δν = ν(коорд.) — ν(своб.).

частоты колебаний  $\nu_1$ – $\nu_3$  лиганда  $L^1$  и их изменения ( $\Delta\nu$ ) при координации в комплексах I–III, а также рассчитанные изменения частот колебаний свободного триазольного фрагмента и координированного при разных типах координации в модельном комплексе IV.

Палладиевый комплекс III описан нами ранее [14], однако тип N-координации триазольных циклов уточнен не был. В ИК-спектре комплекса III (рис. S4), наряду с полосой при  $971\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_1$ ) появляется полоса при  $1005\text{ см}^{-1}$  ( $\Delta\nu = +34\text{ см}^{-1}$ ). Линия КР  $\nu_1$  при  $971\text{ см}^{-1}$  становится менее интенсивной, а максимум новой линии, по-видимому, смещается в область интенсивной широкой линии при  $\sim 1000\text{ см}^{-1}$  ( $\Delta\nu = +29\text{ см}^{-1}$ ) (см. рис. 1). Наряду с линией КР  $\nu_2$  при  $1045\text{ см}^{-1}$  появляется новая линия при  $1061\text{ см}^{-1}$  ( $\Delta\nu = +19\text{ см}^{-1}$ ), а у линии  $\nu_3$  максимум смещается к  $1373\text{ см}^{-1}$  ( $\Delta\nu = +15\text{ см}^{-1}$ ) (рис. 1). Такие изменения колебательных спектров согласуются с  $N^3$ -координацией двух триазольных фрагментов, что представляется наиболее вероятным для палладиевого комплекса. Координационное число (КЧ) палладия в комплексе III равно 4.

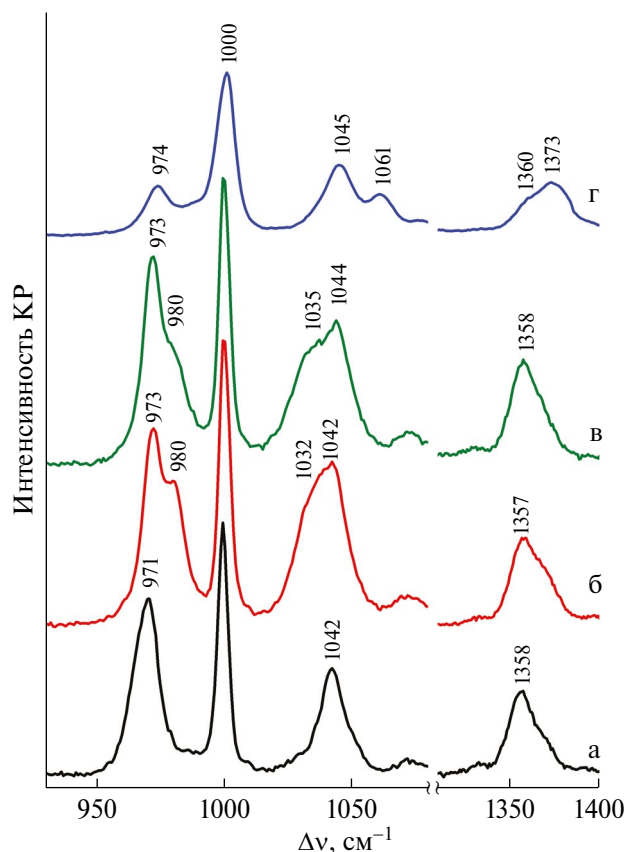


Рис. 1. Сравнение фрагментов спектров КР твердых соединений  $L^1$  (а), I (б), II (в), III (г).

В спектрах КР комплексов I и II наряду с линией при  $973\text{ см}^{-1}$  появляется высокочастотное плечо при  $\sim 980\text{ см}^{-1}$  ( $\Delta\nu = +9\text{ см}^{-1}$ ). У линии при  $1358\text{ см}^{-1}$  также появляется высокочастотное плечо ( $\Delta\nu = +7\text{ см}^{-1}$ ), а линия  $\nu_2$  при  $\sim 1042\text{ см}^{-1}$  имеет низкочастотное плечо ( $\Delta\nu = -10\text{ см}^{-1}$ ) (см. рис. 1). В ИК-спектре комплекса I наряду с полосой при  $971\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_1$ ) появляется полоса при  $981$

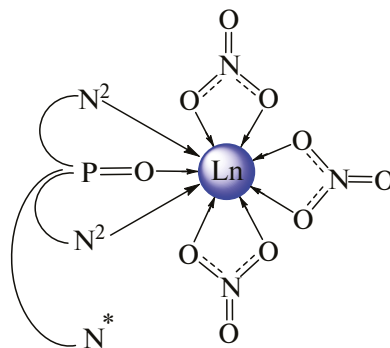


Схема 3. Строение комплексов  $[Ln\{P(O), N^2, N^2-L^1\}(O, O-NO_3)_3]$  ( $Ln = La, Lu$ ) в твердом виде и в растворах. Знаком “\*” обозначен “свободный” (некоординированный) триазольный цикл, участвующий в дополнительных внутри- и межмолекулярных контактах.

$\text{см}^{-1}$  ( $\Delta\nu = +10\text{ см}^{-1}$ ). В спектре II эта полоса не разрешена и имеет промежуточный максимум при  $977\text{ см}^{-1}$  и высокочастотное плечо (рис. S4).

Совокупность данных квантово-химических расчетов и колебательных спектров лантанидных комплексов I, II позволяет предположить, что в обоих комплексах  $[Ln\{P(O), N^2, N^2-L^1\}(O, O-NO_3)_3]$  ( $Ln = La, Lu$ ) (схема 3) молекула лиганда координирована  $P(O), N^2, N^2$ -тридентатно, три нитрат-иона — бидентатно. Для обоих лантанидов КЧ = 9, что типично для большинства комплексов этих металлов.

Необходимо отметить, что “свободные” триазольные фрагменты и лигандов, и комплексов практически всегда участвуют в системе слабых внутри- и межмолекулярных взаимодействий и Н-связей [2, 32, 33]. Поэтому линии в спектрах КР индивидуальных соединений несколько уширены, а ИК-спектры усложнены. В растворах вместо этих взаимодействий возникают новые, поэтому строение соединений в растворе и в твердой фазе может существенно различаться.

Строение комплексов в растворах исследовано методами ИК и мультядерной спектроскопии ЯМР. Использовали растворители с разны-

ми кислотно-основными свойствами и разной диэлектрической проницаемостью ( $\epsilon$ ) —  $\text{CDCl}_3$  (4) и  $\text{CD}_3\text{CN}$  (36).

Строение свободных лигандов  $\text{L}^1$  и  $\text{L}^2$  в растворах различается. Внутримолекулярная Н-связь, найденная в кристалле  $\text{L}^1$ , в растворах сохраняется [14]. Полоса  $\nu(\text{P}=\text{O})$ , как и в спектре кристаллического образца, соответствует связанной фосфорильной группе. Полоса  $\nu(\text{C}_{\text{tr}}-\text{H})$  имеет максимумы при 3144 и 3115  $\text{см}^{-1}$ , принадлежащие свободным и Н-связанным триазольным циклам. Межмолекулярные Н-связи, найденные в кристалле  $\text{L}^2$ , при растворении разрываются, и спектры соответствуют индивидуальной молекуле [15]. Частота колебаний  $\nu(\text{P}=\text{O})$  составляет 1186 и 1174  $\text{см}^{-1}$  в ацетонитрильном и хлороформном растворах соответственно (понижение частоты в  $\text{CDCl}_3$  обусловлено сольватацией). Частота  $\nu(\text{C}_{\text{tr}}-\text{H})$  при 3143 (в  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) и 3148  $\text{см}^{-1}$  (в  $\text{CDCl}_3$ ) соответствует свободным триазольным циклам.

Строение комплексов V, VI в растворах установлено согласно данным ИК-, спектроскопии ЯМР и квантово-химическим расчетам [15]. В ацетонитрильных растворах оба комплекса ионные и представляют собой контактную ионную пару с тетрадентатно координированным лигандом  $[\text{Ln}\{\text{P}(\text{O}), \text{N}^3, \text{N}^3, \text{N}^3-\text{L}^2\}(\text{O}, \text{O}-\text{NO}_3)_2]^+ \cdot (\text{NO}_3)^-$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Lu}$ ), в хлороформе лантановый комплекс  $[\text{La}\{\text{P}(\text{O}), \text{N}^3, \text{N}^3, \text{N}^3-\text{L}^2\}(\text{O}, \text{O}-\text{NO}_3)_3]^0$  нейтральный.

Избранные спектральные данные для растворов лигандов  $\text{L}^1$ ,  $\text{L}^2$  и их лантанидных комплексов I, II, V, VI приведены в табл. 3, 4. Поскольку интерпретация ИК-спектров растворов осложнялась наложением полос, для уточнения изме-

нений мы использовали разложение полос и разностные спектры (рис. S7, S9).

Как и в случае твердых соединений, координация фосфорильной группы и бидентатная координация нитрат-ионов надежно определяются по данным ИК-спектров. Спектральные проявления этих взаимодействий для лантанидных комплексов обоих лигандов практически одинаковы (см. табл. 3, 4). Небольшие отличия (расщепленная полоса фосфорильной группы) отмечены для раствора комплекса II в  $\text{CD}_3\text{CN}$  (см. табл. 3). Полосы нитратогрупп в первом приближении соответствуют их бидентатной координации [31]:  $\sim 1470$ ,  $\sim 1310$  и плечо при  $\sim 1300$ ,  $1030 \text{ см}^{-1}$  — для растворов комплексов лантана, и  $\sim 1510$ ,  $\sim 1310$  и  $1030 \text{ см}^{-1}$  — для комплексов лютеция. Однако полосы несколько усложнены, что, как известно, определяется не только типом частиц (нейтральный комплекс, контактная ионная пара, ионная пара, разделенная растворителем, и т.д.), но и симметричным или несимметричным окружением иона в составе этих частиц. В спектрах растворов комплексов  $\text{L}^1$  в  $\text{CDCl}_3$  наблюдаются дополнительные слабые полосы при  $\sim 1398$  и  $\sim 1356 \text{ см}^{-1}$ .

Координация триазольных фрагментов в растворах комплексов  $\text{L}^2$  была определена по смещению полосы деформации триазольного цикла при  $\sim 1040 \text{ см}^{-1}$  в сторону высоких частот [15]. В разностных спектрах растворов комплексов V, VI в этой области наблюдается только одна смещенная полоса при  $\sim 1070 \text{ см}^{-1}$  (см. табл. 4).

В качестве индикатора координации триазольных циклов для комплексов лиганда  $\text{L}^1$  были использованы два признака. Во-первых,

**Таблица 3.** Избранные данные ИК ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) и ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , м.д.) спектров лиганда  $\text{L}^1$  и его комплексов I, II в  $\text{CD}_3\text{CN}$  и  $\text{CDCl}_3$  (0.01 моль/л) при 298 К

| Соединение   | Растворитель             | $\nu(\text{P}=\text{O})$ | Колебания триазольного цикла | $\delta_{\text{P}}(W_{1/2})^a$         | $\delta_{\text{C}}(\text{C}^4)$ | $\delta_{\text{C}}(\text{C}^5-\text{H})$ |
|--------------|--------------------------|--------------------------|------------------------------|----------------------------------------|---------------------------------|------------------------------------------|
| $\text{L}^1$ | $\text{CD}_3\text{CN}^b$ | 1176                     | 973                          | 24.5 с (0.02)                          | 146.91 с                        | 122.43 с                                 |
|              | $\text{CDCl}_3^b$        | 1174 [20]                | <sup>в</sup>                 | 25.2 с (0.2)                           | 147.51 с                        | 122.09 с                                 |
| I            | $\text{CD}_3\text{CN}$   | 1124                     | 973, 983                     | 31.8 с (0.6)                           | 146.62 с                        | 121.95 с                                 |
|              | $\text{CDCl}_3$          | 1119                     | 974                          | 38.9 с (0.5) 31.8 с (1.3) <sup>г</sup> | 147.2 уш.с                      | 121.2 оч. уш.с.                          |
| II           | $\text{CD}_3\text{CN}$   | 1128, 1118               | 973                          | 35.3 с (1.0)                           | 146.73 с                        | 121.26 с                                 |
|              | $\text{CDCl}_3$          | 1116                     | 974                          | 45.2 с (0.5) 37.6 с (1.4) <sup>г</sup> | 147.3 уш.с<br>147.5 уш.с        | 121.4 уш.с                               |

<sup>a</sup> Полуширина сигнала на половине высоты (м. д.).

<sup>б</sup> Внутримолекулярная Н-связь в молекуле  $\text{L}^1$  (см. текст).

<sup>в</sup> Поглощение растворителя не позволяет определить положение слабого максимума.

<sup>г</sup> Соотношение интегральных интенсивностей  $\sim 1 : 1$ .



**Таблица 4.** Избранные данные ИК ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) и ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , м.д.) спектров лиганда  $\text{L}^2$  и его комплексов V, VI в  $\text{CD}_3\text{CN}$  и  $\text{CDCl}_3$  (0.01 моль/л) при 298 К [15]

| Соединение [15] | Растворитель           | $\nu(\text{P}=\text{O})$ ,<br>$\text{см}^{-1}$ | Колебания <sup>а</sup><br>триазольного цикла, $\text{см}^{-1}$ | $\delta_{\text{P}}(\text{W}_{1/2})$ <sup>б</sup> | $\delta(\text{C}^4)$ | $\delta(\text{C}^5-\text{H})$ |
|-----------------|------------------------|------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|----------------------|-------------------------------|
| $\text{L}^2$    | $\text{CD}_3\text{CN}$ | 1186                                           | 1046 <sup>а</sup> , 1037                                       | 22.0 с (0.16)                                    | 144.21 с             | 121.74 с                      |
|                 | $\text{CDCl}_3$        | 1174                                           | 1044 <sup>а</sup> , 1037                                       | 26.0 с (0.3)                                     | 144.39 с             | 121.43 с                      |
| V               | $\text{CD}_3\text{CN}$ | 1119                                           | 1066 <sup>б</sup>                                              | 31.4 с (0.2)                                     | 143.24 с             | 121.81 с                      |
|                 | $\text{CDCl}_3$        | 1119                                           | 1066 <sup>б</sup>                                              | 30.9 с (1.3)                                     | 143.53 с             | 121.47 с                      |
| VI <sup>г</sup> | $\text{CD}_3\text{CN}$ | 1128                                           | 1070ш <sup>б</sup>                                             | 34.1 с (0.18)                                    | 143.18 с             | 122.03 с                      |

<sup>а</sup> Полоса деформации триазольных колец перекрывается полосой колебаний платформы.<sup>б</sup> Полуширина сигнала на половине высоты (м.д.).<sup>в</sup> Данные разностных спектров.<sup>г</sup> Комплекс нерастворим в хлороформе.

слабая полоса при  $971\text{ см}^{-1}$ , соответствующая колебаниям  $\nu_1$ , согласно расчету при  $\text{N}^3$ -координации, должна сдвигаться на  $+30\text{ см}^{-1}$ , а при  $\text{N}^2$ -координации — на  $+2\text{ см}^{-1}$ . Во-вторых, средние по интенсивности ИК-полосы в области  $\sim 1040\text{—}1070\text{ см}^{-1}$ , где перекрываются полосы, принадлежащие колебаниям триазольных и бензольных колец, чувствительны к конформации триазольной ветви, меняющейся как при координации, так и при внутримолекулярных взаимодействиях триазольного фрагмента. Поэтому ИК-спектры для комплексов и лиганда  $\text{L}^1$  в области  $1040\text{—}1070\text{ см}^{-1}$  различаются (рис. S6—S9), что позволяет делать предварительные заключения об участии триазольных циклов в координации, но без детализации типа.

Полоса при  $973\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_1$ ) в ИК-спектрах растворов комплексов I, II, как и в спектрах твердых комплексов, сохраняет свое положение и становится более интенсивной. При этом в спектре раствора комплекса I в  $\text{CD}_3\text{CN}$  наряду с этой полосой отмечается появление слабой полосы при  $983\text{ см}^{-1}$ . Такое положение полосы  $\nu_1$  согласуется с координацией триазольных фрагментов по атому  $\text{N}^2$  (рис. S6—S9). В области  $\sim 1040\text{—}1070\text{ см}^{-1}$  в спектрах растворов комплексов I, II наблюдаются две полосы: более интенсивная смещенная полоса при  $\sim 1070$  и полоса при  $\sim 1050\text{ см}^{-1}$ , близкая по частоте полосе лиганда (рис. S6—S9). Можно предположить, что и в растворах лиганд  $\text{L}^1$  проявляет  $\text{P}(\text{O}), \text{N}^2, \text{N}^2$ -координацию с катионами лантанидов, при этом третья “свободная” триазольная ветвь также испытывает изменение конформации, участвуя в дополнительных внутримолекулярных взаимодействиях (подобно внутримолекулярным H-связям самого лиганда в растворах).

Бóльшие различия найдены при сопоставлении спектров ЯМР растворов комплексов двух лигандов  $\text{L}^1$  и  $\text{L}^2$ .

Так, в спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  комплексов V, VI в обоих растворителях регистрируется один сигнал, сдвинутый относительно сигнала свободного лиганда [15] (см. табл. 4). Для комплексов I, II один сдвинутый синглет наблюдается только в спектрах растворов в  $\text{CD}_3\text{CN}$  (в спектре комплекса II он значительно уширен), тогда как в спектрах растворов в  $\text{CDCl}_3$  регистрируются два сдвинутых сигнала разной ширины и примерно одинаковой интегральной интенсивности (см. табл. 3, рис. S12, S15, S18, S21).

В спектрах ПМР узкие сигналы наблюдаются только для ацетонитрильных растворов лантановых комплексов обоих лигандов — I и V. В остальных случаях сигналы в спектрах уширены или значительно уширены, что свидетельствует о динамических равновесиях с участием комплексов разного строения (см. табл. 3, 4, рис. S10, S13, S16, S19).

Сигналы в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  всех растворов комплексов лиганда  $\text{L}^2$  узкие, тогда как для комплексов  $\text{L}^1$  один набор узких сигналов наблюдается только для растворов в  $\text{CD}_3\text{CN}$ ; в спектрах растворов в  $\text{CDCl}_3$  сигналы индикаторных ядер комплексов I, II уширены и удвоены (см. табл. 3, 4, рис. S11, S14, S17, S20). Следует отметить, что при координации сдвиги сигналов индикаторного ядра триазольных циклов  $\text{C}_{\text{tr}}^4$  для комплексов V, VI составляют почти 1 м.д., тогда как для комплексов I, II они не превышают 0.2—0.3 м.д. (см. табл. 3, 4). Это свидетельствует о более слабых координационных взаимодействиях триазольных фрагментов в комплексах  $\text{L}^1$ , которые по прочности близки дополнительным внутримолекулярным контактам с участием этих групп.

Положение сигналов  $\text{C}_{\text{tr}}^5-\text{H}$  в спектрах растворов V, VI практически идентичны сигналам сво-



бодного лиганда (см. табл. 4), тогда как в спектрах I, II они существенно сдвинуты (см. табл. 3). Можно полагать, что это различие вызвано как разницей в типе координации лигандов, так и участием групп  $C_{tr}^5-N$  некоординированных триазольных циклов лиганда  $L^1$  в дополнительных внутримолекулярных взаимодействиях (например, [32]).

Совокупность ИК- и ЯМР-спектральных данных (см. табл. 3), а также результаты квантово-химических расчетов позволяют предположить, что в ацетонитрильном растворе комплекса I присутствует один моноядерный нейтральный комплекс  $[La\{P(O), N^2, N^2-L^1\}(O, O-NO_3)_3]^0$ , в котором два триазольных фрагмента координированы по атому  $N^2$  цикла, а третий участвует во внутримолекулярных взаимодействиях (см. схему 3). Основной компонент комплекса II в  $CD_3CN$ -растворе имеет такое же строение, но наряду с ним в растворе, по-видимому, присутствуют две (или несколько) частицы близкого строения, различающиеся особенностями координации группы  $P=O$  (уширенные сигналы в спектрах ЯМР  $^{31}P$  и  $^1H$ , расщепленная полоса, обусловленная валентными колебаниями  $\nu(P=O)$  в ИК-спектре). Например, изомер с внутримолекулярным взаимодействием  $C_{tr}-H...O=P$  (подобно внутримолекулярной  $H$ -связи в свободном лиганде  $L^1$ ) или изомер с  $O, N^2$ -координированным лигандом.

В хлороформе комплексы I, II претерпевают существенные изменения. Появление двух сигналов в спектрах ЯМР  $^{31}P$  позволяет предположить [34–36] присутствие в равновесии нейтрального и ионного (в виде контактной ионной пары) комплексов  $[Ln\{P(O), N^2, N^2-L^1\}(O, O-NO_3)_3]^0$  (КЧ 9) и  $[Ln\{P(O), N^2, N^2-L^1\}(O, O-NO_3)_2]^+(NO_3)^-$  (КЧ 7) ( $Ln = La, Lu$ ). Усложнение полос нитрат-ионов и появление дополнительных малоинтенсивных полос при 1356, 1397  $cm^{-1}$  в ИК-спектрах согласуются с этим предположением. Уширение одного из сигналов в спектрах ЯМР  $^{31}P$  может также быть вызвано присутствием в равновесии дополнительных минорных частиц, например  $[Ln\{P(O), N^2-L^1\}(O, O-NO_3)_3]^0$  ( $Ln = La, Lu$ ).

В спектрах ПМР комплексов I, II в хлороформе все сигналы значительно уширены; удвоены и уширены  $CH_2$ -сигналы линкера. В спектре ЯМР  $^{13}C$  узкие только сигналы фенильного заместителя в триазольном цикле и сигнал  $CH_2N$  линкера, все остальные уширены и удвоены, что согласуется с двумя сигналами в спектре ЯМР  $^{31}P$  и позволяет предположить присутствие в растворе в

соотношении  $\sim 1 : 1$  в равновесии двух основных комплексов: нейтрального и ионного.

Большее уширение сигналов и усложнение спектров лютециевого комплекса II, по сравнению со спектрами лантанового комплекса I, позволяет предположить, что в растворе комплекса II присутствует большее количество минорных частиц, например нейтрального комплекса  $[Lu\{P(O)-L^1\}(O, O-NO_3)_3(H_2O)_n]$  (КЧ 7 или 8), со “свободными” триазольными циклами, сольватированными хлороформом (в спектре ЯМР  $^{13}C$  наряду с уширенным и сдвинутым всего на 0.2 м.д. сигналом  $\delta_C(C_{tr}^4)$  присутствует сигнал, соответствующий сигналу свободного лиганда в  $CDCl_3$ ) (см. табл. 3).

Таким образом, лиганды  $L^1, L^2$ , различающиеся способом присоединения 1,2,3-триазольного фрагмента и длиной линкера, в комплексах с нитратами лантанидов проявляют разные координационные свойства, основным различием которых является изменение способа  $N$ -координации триазольного фрагмента и дентатности лиганда. Вместо тетрадентатной  $P(O), N^3, N^3, N^3$ -координации, найденной для комплексов  $L^2$  [15], в комплексах  $L^1$  наблюдается тридентатная  $P(O), N^2, N^2$ -координация. Это различие, найденное для твердых комплексов, сохраняется и в растворах ( $CD_3CN, CDCl_3$ ).

Еще одним важным фактом является изменение типа комплексов при смене растворителя. Так, в  $CD_3CN$  комплексы лиганда  $L^2$  — ионные, а комплексы  $L^1$  — нейтральные. В  $CDCl_3$  для комплексов  $L^1$  наблюдается равновесие нейтральных и ионных комплексов в соотношении  $\sim 1 : 1$ , тогда как комплексы  $L^2$  являются нейтральными.

Экстракционные свойства близкородственных соединений  $L^1, L^2$  в отношении  $f$ -элементов изучены на примере извлечения микроколичеств  $U(VI), Th(IV)$  и  $Eu(III)$  из водных растворов в 1,2-дихлорэтан (ДХЭ). Оказалось, что лиганд  $L^2$  извлекает  $U(VI), Th(IV)$  и  $Eu(III)$  из нейтральных водных растворов в ДХЭ в  $\sim 70$ — $10$  раз лучше, чем лиганд  $L^1$  (табл. 5).

Таблица 5. Экстракционные свойства лигандов  $L^1, L^2$ \*

| Соединение | Коэффициенты распределения** |          |          |
|------------|------------------------------|----------|----------|
|            | $D_U$                        | $D_{Th}$ | $D_{Eu}$ |
| $L^1$ [20] | 2.9                          | 0.49     | 0.0007   |
| $L^2$      | 200                          | 2.2      | 0.004    |

\*Результаты исследования уранильных комплексов будут опубликованы позднее.

\*\* $D_M = [M]_{org} / [M]_{aq}$ , где  $M$  — металл.

Известно, что эффективность экстракции определяется многими факторами, включая состав, прочность и строение экстрагируемых комплексов, а также липофильность экстрагента и его комплексов. Строение экстрагируемых комплексов может отличаться от строения индивидуальных (модельных) соединений. Однако данные о строении последних в растворах могут быть успешно использованы при анализе экстракционных свойств родственных соединений. Качественная корреляция между эффективностью экстракции и строением (прочностью) модельных комплексов неоднократно наблюдалась для многих родственных экстрагентов [32, 37–41].

Липофильность родственных лигандов  $L^1$ ,  $L^2$ , очевидно, близка; также должна быть близка энтропийная составляющая реакции комплексообразования при замыкании больших 9- и 10(11)-членных хелатных циклов. Поэтому можно ожидать, что главной причиной различия экстракционных свойств в паре соединений  $L^1$  и  $L^2$  являются их разные координационные свойства. Для сопоставления с эффективностью экстракции были использованы данные по строению лигандов и лантанидных комплексов в неполярном хлороформе.

Строение модельных комплексов лигандов  $L^1$  и  $L^2$  в хлороформе существенно различается. Так, лантановый комплекс лиганда  $L^2$  (V) в хлороформе нейтральный, лиганд  $L^2$  координирован  $P(O), N^3, N^3, N^3$ -тетрадендатно, а триазольные фрагменты координированы прочнее, чем в комплексах лиганда  $L^1$ . В отличие от него лантановый комплекс лиганда  $L^1$  (I) в хлороформе представляет собой равновесную смесь ~1 : 1 нейтральных и ионных частиц, как и комплекс II. Причем прочность координации группы  $P(O)$  в комплексах  $L^1$  практически такая же, как в комплексах  $L^2$ , а координация триазольных фрагментов более слабая. Можно ожидать, что комплексы европия, как лантанида середины ряда, будут иметь подобное строение. Поскольку нейтральные комплексы более липофильны и лучше экстрагируются в органический растворитель, чем ионные, то эффективность извлечения лантанидов (в частности, Eu) экстрагентом  $L^2$  будет выше, чем  $L^1$  (см. табл. 5). Кроме того, в отличие от лиганда  $L^2$  внутримолекулярная Н-связь в растворах лиганда  $L^1$  сохраняется. Следовательно, менее прочная координация триазольных фрагментов (меньшая прочность комплексов), присутствие значительной доли ионных комплексов и сохранение внутримолекулярной Н-связи в

самом лиганде  $L^1$  в растворах, по-видимому, являются причинами более низкой эффективности извлечения лантанидов лигандом  $L^1$  по сравнению с  $L^2$ .

Таким образом, исследованы и сопоставлены координационные и экстракционные свойства двух родственных триподальных лигандов на платформе  $Ph_3P(O)$  с 1,2,3-триазольными циклами в подвесках, различающихся способом присоединения триазольного фрагмента и длиной линкера –  $L^1$  и  $L^2$ .

Состав и строение комплексов  $[Ln(NO_3)_3L^1]$ , где  $Ln = La^{3+}, Lu^{3+}$ , исследованы в твердом состоянии (элементный анализ, ИК-, КР-спектроскопия) и в растворах в  $CD_3CN$  и  $CDCl_3$  (ИК-, мультитядерная спектроскопия ЯМР ( $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{31}P$ )). Для корректной интерпретации колебательных спектров комплексов лиганда  $L^1$  проведены оптимизация геометрии и расчет частот и форм нормальных колебаний на уровне TPSS-D4/Def2-SVP для изолированной молекулы модельного комплекса  $[La\{P(O), N^3, N^2-L^3\}(O, O-NO_3)_3]$  (IV), в котором присутствуют три типа триазольных фрагментов: некоординированный, координированный по атому  $N^2$  и координированный по атому  $N^3$ , а три нитрат-иона координированы бидентатно. Лиганд  $L^3$  с Me-заместителями в триазольном цикле использован в качестве более простой модели в квантово-химических расчетах вместо лиганда  $L^1$ . Согласно совокупности спектральных и квантово-химических данных в лантанидных комплексах лиганд  $L^1$  проявляет тридендатную  $P(O), N^2, N^2$ -координацию. В твердом состоянии и в растворах в  $CD_3CN$  — это нейтральные комплексы, в  $CDCl_3$  — динамическое равновесие нейтральных и ионных комплексов.

В отличие от лиганда  $L^1$  лиганд  $L^2$  в комплексах с этими же металлами проявляет тетрадендатную  $P(O), N^3, N^3, N^3$ -координацию [15]. В твердом виде и в  $CD_3CN$  растворах это ионные комплексы (контактные ионные пары), в  $CDCl_3$  — нейтральные [15].

Согласно спектральным данным прочность  $P(O)$ -координации в комплексах обоих лигандов близка, но прочность  $N^2$ - и  $N^3$ -координации триазольных фрагментов различается. Изменение способа координации лиганда, типа комплексов (ионный, нейтральный) и наличие или отсутствие внутримолекулярной Н-связи в молекуле лиганда в растворах позволяет объяснить раз-

личия в эффективности извлечения лантанидов родственными лигандами  $L^1$ ,  $L^2$ .

Таким образом, изменение способа присоединения 1,2,3-триазольного цикла (С- или N-присоединение) кардинально изменяет экстракционные и координационные свойства исследуемых соединений.

Полученные результаты демонстрируют перспективность использования С-присоединения 1,2,3-триазольных циклов для синтеза триподальных лигандов в качестве эффективных комплексообразователей и экстрагентов для извлечения  $f$ -элементов<sup>1</sup>.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Элементный анализ и регистрация ЯМР, ИК- и КР-спектров проведены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования ИНЭОС РАН.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 20-13-00329).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aromí G., Barrios L.A., Roubeau O. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2011. V. 255. P. 485.
2. Schulze B., Schubert U.S. // *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43. P. 2522.
3. Götzke L., Schaper G., März J. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2019. V. 386. P. 267.
4. Scattergood P., Sinopoli A., Elliott P. // *Coord. Chem. Rev.* 2017. V. 350. P. 136.
5. Huang D., Zhao P., Astruc D. // *Coord. Chem. Rev.* 2014. V. 272. P. 145.
6. Hosseinijad T., Ebrahimpour-Malmir F., Fattahi B. // *RSC Adv.* 2018. V. 22. № 8. P. 12232.
7. Lauko J., Kouwer P.H.J., Rowan A.E. // *J. Heterocycl. Chem.* 2017. V. 54. № 3. P. 1677.
8. Nößler M., Hunger D., Neuman N.I. et al. // *Dalton Trans.* 2022. V. 51. P. 10507.
9. Urankar D., Pinter B., Pevac A. et al. // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49. P. 4820.
10. Guha P.M., Phan H., Kinyon J.S. et al. // *Inorg. Chem.* 2012. V. 51. P. 3465.
11. Kilpin K.J., Gavey E.L., McAdam C.J. et al. // *Inorg. Chem.* 2011. V. 50. P. 6334.
12. Lo W.K.C., Huff G.S., Cubanski J.R. et al. // *Inorg. Chem.* 2015. V. 54. № 4. P. 1572.
13. Saleem F., Rao G.K., Kumar A. et al. // *Organometallics.* 2013. V. 32. № 13. P. 3595.
14. Kudryavtsev I.Y., Bykhovskaya O.V., Matveeva A.G. et al. // *Monats. Chem.* 2020. V. 151. № 11. P. 1705.
15. Matveeva A.G., Bykhovskaya O.V., Pasechnik M.P. et al. // *Mendeleev Commun.* 2022. V. 32. № 5. P. 588.
16. Platt A.W.G. // *Coord. Chem. Rev.* 2017. V. 340. P. 62.
17. Брылева Ю.А., Артемьев А.В., Глинская Л.А. и др. // *Журн. структур. химии.* 2021. Т. 62. № 2. С. 280 (Bryleva Yu.A., Artem'ev A.V., Glinskaya L.A. et al. // *J. Struct. Chem.* V. 62. № 2. P. 265).  
<https://doi.org/10.1134/S0022476621020116>
18. Bryleva Yu.A., Artem'ev A.V., Glinskaya L.A. et al. // *New J. Chem.* 2021. V. 45. P. 13869.
19. Bryleva Y.A., Komarov V.Yu., Glinskaya L.A. et al. // *New J. Chem.* 2023. V. 47. P. 10446.
20. Матвеева А.Г., Баулина Т.В., Кудрявцев И.Ю. и др. // *Журн. общ. химии.* 2020. Т. 90. № 12. С. 1939 (Matveeva A.G., Baulina T.V., Kudryavtsev I.Yu. et al. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2020. V. 90. № 12. P. 2338).  
<https://doi.org/10.1134/S107036322012018X>
21. Armarego W.L.F., Chai C.L.L. *Purification of Laboratory Chemicals.* New York: Elsevier, 2009. P. 743.
22. Neese F. // *WIREs Comput. Mol. Sci.* 2018. V. 8. № 1. P. e1327.
23. Adamo C., Barone V. // *J. Chem. Phys.* 1999. V. 110. № 13. P. 6158.
24. Weigend F., Ahlrichs R. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005. V. 7. № 18. P. 3297.
25. Perdew J.P., Ruzsinsky A., Csonka G.I. et al. // *Phys. Rev. Lett.* 2009. V. 103. P. 026403.
26. Caldeweyher E., Bannwarth C., Grimme S. // *J. Chem. Phys.* 2017. V. 147. P. 034112.
27. Neese F. // *J. Comput. Chem.* 2003. V. 24. № 14. P. 1740.
28. Neese F., Wennmohs F., Hansen A. et al. // *Chem. Phys.* 2009. V. 356. № 1–3. P. 98.
29. Dutta A.K., Neese F., Izsak R. // *J. Chem. Phys.* 2016. V. 144. № 3. P. 034102.
30. Weigend F. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2006. V. 8. № 9. P. 1057.
31. Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds.* Hoboken: J. Wiley & Sons Inc, 2009. 432 p.
32. Matveeva A.G., Vologzhanina A.V., Pasechnik M.P. et al. // *Polyhedron.* 2022. V. 215. P. 115680.
33. Mohammadsaleh F., Jahromi M.D., Hajipour A.R. et al. // *RSC Adv.* 2021. V. 11. № 34. P. 20812.
34. Matveeva A.G., Peregudov A.S., Matrosov E.I. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* 2009 V. 362. P. 3607.

<sup>1</sup> Дополнительные материалы размещены в электронном виде по DOI статьи: 10.31857/S0132344X24030043

35. Davis M.F., Levason W., Ratnani R. et al. // New J. Chem. 2006. V. 30. P. 782.
36. Matveeva A.G., Kudryavtsev I.Yu., Pasechnik M.P. et al. // Polyhedron. 2018. V. 142. P. 71.
37. Kiefer C., Wagner A.T., Beele B.B. et al. // Inorg. Chem. 2015. V. 54. P. 7301.
38. Matveeva A.G., Vologzhanina A.V., Goryunov E.I. et al. // Dalton Trans. 2016. V. 45. P. 5162.
39. Bremer A., Ruff C.M., Girnt D. et al. // Inorg. Chem. 2012. V. 51. P. 5199.
40. Matveeva A.G., Artyushin O.I., Pasechnik M.P. et al. // Polyhedron. 2021. V. 198. P. 115085.
41. Beele B.B., Rüdiger E., Schwörer F. et al. // Dalton Trans. 2013. V. 42. P. 12139.

## Lanthanide Complexes of Related Click Tripodal 1,2,3-Triazole-Containing Ligands on the $\text{Ph}_3\text{P}(\text{O})$ Platform. The $\text{N}^2$ and $\text{N}^3$ Coordination of Triazole Fragments

A. G. Matveeva<sup>1</sup>, \*, M. P. Pasechnik<sup>1</sup>, R. R. Aysin<sup>1</sup>, O. V. Bykhovskaya<sup>1</sup>, S. V. Matveev<sup>1</sup>, T. V. Baulina<sup>1</sup>, I. Yu. Kudryavtsev<sup>1</sup>, A. N. Turanov<sup>2</sup>, V. K. Karandashev<sup>3,4</sup> and V. K. Brel<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

<sup>2</sup>Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow oblast, Russia

<sup>3</sup>Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow oblast, Russia

<sup>4</sup>National University of Science and Technology (MISIS), Moscow, Russia

\*e-mail: matveeva@ineos.ac.ru

The coordination and extraction properties of two related tripodal ligands differed by types of addition of the triazole fragment and linker length in the  $\{2-[(4\text{-Ph-}1,2,3\text{-triazol-}1\text{-yl})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]\text{C}_6\text{H}_4\}_3\text{P}(\text{O})$  ( $\text{L}^1$ ) and  $\{2-[(1\text{-Ph-}1,2,3\text{-triazol-}4\text{-yl})\text{CH}_2\text{O}]\text{C}_6\text{H}_4\}_3\text{P}(\text{O})$  ( $\text{L}^2$ ) are compared. The structures of the complexes  $[\text{La}(\text{NO}_3)_3\text{L}^1]$  (I) and  $[\text{Lu}(\text{NO}_3)_3\text{L}^1]$  (II) are studied in the solid phase (elemental analysis, IR and Raman spectroscopy) and in solutions (IR and multinuclear  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , and  $^{31}\text{P}$  NMR spectroscopy). A normal coordinate analysis at the TPSS-D4/Def2-SVP level is performed for an isolated molecule of the model complex  $[\text{La}\{\text{P}(\text{O}), \text{N}^3, \text{N}^2\text{-L}^3\}(\text{O}, \text{O-NO}_3)_3]$  ( $\text{L}^3 = \{2-[(4\text{-Me-}1,2,3\text{-triazol-}1\text{-yl})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]\text{C}_6\text{H}_4\}_3\text{-P}(\text{O})$ ). According to the set of spectral and quantum chemical data, ligand  $\text{L}^1$  exhibits the tridentate  $\text{P}(\text{O}), \text{N}^2, \text{N}^2$  coordination in lanthanide complexes I and II. These are neutral complexes in the solid state and in  $\text{CD}_3\text{CN}$  solutions, and the dynamic equilibrium of the neutral and ionic complexes is observed in  $\text{CDCl}_3$ . Unlike ligand  $\text{L}^1$ , ligand  $\text{L}^2$  exhibits the tetradentate  $\text{P}(\text{O}), \text{N}^3, \text{N}^3, \text{N}^3$  coordination in the  $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3\text{L}_2]$  complexes with the same metals ( $\text{Ln} = \text{La}^{3+}, \text{Lu}^{3+}$ ) in solutions. The efficiency of extraction of microquantities of  $f$  elements from the aqueous phase to 1,2-dichloroethane by compounds  $\text{L}^1$  and  $\text{L}^2$  is discussed in comparison with the structures of the complexes of both ligands in solutions.

**Keywords:** lanthanide complexes, tripodal triazole-containing ligands, vibrational spectroscopy, NMR spectroscopy, structure in solid state, structure in solutions, extraction

## REFERENCES

1. Aromí G., Barrios L.A., Roubeau O. et al. // Coord. Chem. Rev. 2011. V. 255. P. 485.
2. Schulze B., Schubert U.S. // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 2522.
3. Götzke L., Schaper G., März J. et al. // Coord. Chem. Rev. 2019. V. 386. P. 267.
4. Scattergood P., Sinopoli A., Elliott P. // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 350. P. 136.
5. Huang D., Zhao P., Astruc D. // Coord. Chem. Rev. 2014. V. 272. P. 145.
6. Hosseinnajad T., Ebrahimpour-Malmir F., Fattahi B. // RSC Adv. 2018. V. 22. № 8. P. 12232.
7. Lauko J., Kouwer P.H.J., Rowan A.E. // J. Heterocycl. Chem. 2017. V. 54. № 3. P. 1677.
8. Nöbeler M., Hunger D., Neuman N.I. et al. // Dalton Trans. 2022. V. 51. P. 10507.
9. Urankar D., Pinter B., Pevec A. et al. // Inorg. Chem. 2010. V. 49. P. 4820.
10. Guha P.M., Phan H., Kinyon J.S. et al. // Inorg. Chem. 2012. V. 51. P. 3465.
11. Kilpin K.J., Gavey E.L., McAdam C.J. et al. // Inorg. Chem. 2011. V. 50 P. 6334.
12. Lo W.K.C., Huff G.S., Cubanski J.R. et al. // Inorg. Chem. 2015. V. 54. № 4. P. 1572.
13. Saleem F., Rao G.K., Kumar A. et al. // Organometallics. 2013. V. 32. № 13. P. 3595.
14. Kudryavtsev I.Y., Bykhovskaya O.V., Matveeva A.G. et al. // Monats. Chem. 2020. V. 151. № 11. P. 1705.
15. Matveeva A.G., Bykhovskaya O.V., Pasechnik M.P. et al. // Mendeleev Commun. 2022. V. 32. № 5. P. 588.
16. Platt A.W.G. // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 340. P. 62.

17. *Bryleva Yu.A., Artem'ev A.V., Glinskaya L.A. et al.* // J. Struct. Chem. V. 62. № 2. P. 265.  
<https://doi.org/10.1134/S0022476621020116>
18. *Bryleva Yu.A., Artem'ev A.V., Glinskaya L.A. et al.* // New J. Chem. 2021. V. 45. P. 13869.
19. *Bryleva Y.A., Komarov V.Yu., Glinskaya L.A. et al.* // New J. Chem. 2023. V. 47. P. 10446.
20. *Matveeva A.G., Baulina T.V., Kudryavtsev I.Yu. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2020. V. 90. № 12. P. 2338.  
<https://doi.org/10.1134/S107036322012018X>
21. *Armarego W.L.F., Chai C.L.L.* Purification of Laboratory Chemicals. New York: Elsevier, 2009. P. 743.
22. *Neese F.* // WIREs Comput. Mol. Sci. 2018. V. 8. № 1. P. e1327.
23. *Adamo C., Barone V.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. № 13. P. 6158.
24. *Weigend F., Ahlrichs R.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. V. 7. № 18. P. 3297.
25. *Perdew J.P., Ruzsinsky A., Csonka G.I. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 103. P. 026403.
26. *Caldeweyher E., Bannwarth C., Grimme S.* // J. Chem. Phys. 2017. V. 147. P. 034112.
27. *Neese F.* // J. Comput. Chem. 2003. V. 24. № 14. P. 1740.
28. *Neese F., Wennmohs F., Hansen A. et al.* // Chem. Phys. 2009. V. 356. № 1–3. P. 98.
29. *Dutta A.K., Neese F., Izsak R.* // J. Chem. Phys. 2016. V. 144. № 3. P. 034102.
30. *Weigend F.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2006. V. 8. № 9. P. 1057.
31. *Nakamoto K.* Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Hoboken: J. Wiley & Sons Inc, 2009. 432 p.
32. *Matveeva A.G., Vologzhanina A.V., Pasechnik M.P. et al.* // Polyhedron. 2022. V. 215. P. 115680.
33. *Mohammadsaleh F., Jahromi M.D., Hajipour A.R. et al.* // RSC Adv. 2021. V. 11. № 34. P. 20812.
34. *Matveeva A.G., Peregudov A.S., Matrosov E.I. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2009. V. 362. P. 3607.
35. *Davis M.F., Levason W., Ratnani R. et al.* // New J. Chem. 2006. V. 30. P. 782.
36. *Matveeva A.G., Kudryavtsev I.Yu., Pasechnik M.P. et al.* // Polyhedron. 2018. V. 142. P. 71.
37. *Kiefer C., Wagner A.T., Beele B.B. et al.* // Inorg. Chem. 2015. V. 54. P. 7301.
38. *Matveeva A.G., Vologzhanina A.V., Goryunov E.I. et al.* // Dalton Trans. 2016. V. 45. P. 5162.
39. *Bremer A., Ruff C.M., Girnt D. et al.* // Inorg. Chem. 2012. V. 51. P. 5199.
40. *Matveeva A.G., Artyushin O.I., Pasechnik M.P. et al.* // Polyhedron. 2021. V. 198. P. 115085.
41. *Beele B.B., Rüdiger E., Schwörer F. et al.* // Dalton Trans. 2013. V. 42. P. 12139.