

Посвящается 90-летию академика Олега Николаевича Чупахина

УДК 546.659

## КОМПЛЕКС Sm(III) НА ОСНОВЕ 5-ФЕНИЛ-2,2'-БИПИРИДИНА С ОСТАТКОМ ДТТА В ПОЛОЖЕНИИ С6: СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2024 г. А. П. Криночкин<sup>1,2,\*</sup>, С. Е. Ватолина<sup>1</sup>, В. С. Гавико<sup>1,3</sup>, И. А. Литвинов<sup>4</sup>, М. И. Валиева<sup>1,2</sup>, Я. К. Штайц<sup>1</sup>, С. С. Рыбакова<sup>1</sup>, Д. С. Копчук<sup>1,2</sup>, Г. В. Зырянов<sup>1,2</sup>, В. Л. Русинов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Институт органического синтеза, Уральское отделение РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>3</sup>Институт физики металлов, Уральское отделение РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>4</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия

\*e-mail: a.p.krinochkin@urfu.ru

Поступила в редакцию 21.02.2024 г.

После доработки 02.03.2024 г.

Принята к публикации 15.03.2024 г.

Синтезирован новый самариевый комплекс 5-фенил-2,2'-бипиридина с остатком ДТТА (диэтилентриаминотетрауксусной кислоты) в положении С6 –  $[(L_2)Sm_2Na_5(H_2O)_9(C_2O_4)]_n$  (I), его структура изучена методом РСА (CCDC № 2217968). Установлено, что данный комплекс в кристалле представляет собой одномерный координационный полимер, причем фрагменты 2,2'-бипиридина не хелатируют катион  $Sm^{3+}$ . Для комплекса показан люминесцентный отклик на добавление избытка катионов цинка.

**Ключевые слова:** комплексы самария(III), 2,2'-бипиридины, диэтилентриаминотетрауксусная кислота, люминесценция, РСА, координационный полимер

DOI: 10.31857/S0132344X24060012, EDN: MVWFQK

Люминесцентные водорастворимые комплексы катионов лантанидов(III) представляют интерес с точки зрения фосфоресцентного иммуноанализа [1, 2] в качестве сенсоров на катионы металлов [3], а также синглетный кислород [4]. В качестве лигандов для катионов лантанидов(III) могут быть использованы 2,2'-бипиридины, имеющие в  $\alpha$ -положении остаток полиаминокарбоновой кислоты (ДТТА или ДОЗА), присоединенный через метиленовый мостик [5, 6]. Такая структура лиганда обусловлена координационным числом катиона лантанида(III), равным 9, а также его жестким характером. В частности, нашей научной группой был проведен цикл работ по получению лигандов для катионов лантанидов(III) такого типа на основе (ди)арилсодержащих бипиридинов и изучению фотофизических свойств их комплексов [7–9]. Так, в качестве лигандов были использованы 5-арил-2,2'-бипиридины с остатком ДТТА в положении С6; ком-

плексы катиона европия(III) с ними показали наличие характеристичной люминесценции  $Eu^{3+}$  с квантовым выходом до 12.8% [10]. В настоящей работе мы представляем неожиданные результаты рентгеноструктурного анализа комплекса катиона самария(III)  $[(L_2)Sm_2Na_5(H_2O)_9(C_2O_4)]_n$  (I) на основе одного из лигандов этого ряда, а именно 5-фенил-2,2'-бипиридина с остатком ДТТА в положении С6 (L).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

УФ-спектры регистрировали на спектрофотометре UV-2600 (Shimadzu). Спектры люминесценции снимали на спектрофлуориметре Cary Eclipse (Varian) и корректировали с помощью встроенного программного обеспечения на нестабильность источника возбуждения и нелинейность детектора. Масс-спектр (тип ионизации — электроспрей) регистрировали на приборе

Agilent 6545 Q-TOF LC-MS (Agilent Technologies). Элементный анализ выполняли на CHN анализаторе PE 2400 II (Perkin Elmer). Синтез лиганда L выполняли в соответствии с методикой [10]. В качестве растворителей использовали дистиллированную воду и метанол (х.ч.).

**Синтез комплекса  $[(L)_2Sm_2Na_5(H_2O)_9(C_2O_4)]_n$  (I).** Лиганд L (23 мг, 0.03 ммоль) растворяли в воде (8 мл). К раствору добавляли NaOH (9.4 мг, 0.24 ммоль). К полученному раствору прибавляли соль  $SmCl_3 \cdot 6H_2O$  (10.9 мг, 0.03 ммоль), образовавшуюся смесь концентрировали при комнатной температуре в течение 2 ч. Затем растворитель удаляли при пониженном давлении. Продукт экстрагировали из остатка горячим метанолом ( $3 \times 20$  мл). Нерастворившуюся часть отфильтровывали, метанол из фильтрата удаляли при пониженном давлении. Выход 17 мг (0.020 ммоль, 68%). ESI-MS,  $m/z$  ( $I_{отн}$ , %): найдено 727.12; рассчитано 727.12  $[M-Na]^-$ .

Найдено, %: C 33.51, H 5.45, N 6.35.

Для  $C_{60}H_{76}N_{10}O_{29}Na_5Sm_2 \cdot 18H_2O$

вычислено, %: C 33.66, H 5.27, N 6.54.

Кристаллы комплекса I, пригодные для РСА, получали в результате медленного упаривания его раствора в  $H_2O$ .

РСА комплекса I проведен на оборудовании ЦКП “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” Института физики металлов УрО РАН. Эксперимент проведен для пластинчатого бежевого кристалла  $0.280 \times 0.190 \times 0.060$  мм на автоматическом четырехкружном дифрактометре с CCD-детектором Rigaku XtaLAB Synergy по стандартной процедуре ( $MoK_\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор,  $\omega$ -сканирование с шагом  $1^\circ$ ) при  $T = 295(2)$  К. Данные измеренных отражений проиндексированы, интегрированы и масштабированы с использованием пакета программ CrysAlis-Pro. Структура расшифрована прямым методом по программе SHELXT [11] и уточнена методом наименьших квадратов по  $F^2$  с использованием программы SHELXL [12]. Неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении. Атомы водорода при атомах азота и кислорода выявлены из разностных рядов Фурье. Все остальные атомы водорода помещены в вычисленные положения в соответствии со стереохимическими критериями и уточнены по “схеме наездника”. Кристалл содержит большие свободные объемы  $1062.8 \text{ \AA}^3$ , 24% на элементарную ячейку, в которых не удалось выявить и уточнить сольватные мо-

лекулы, поэтому использовано уточнение с неопределенным растворителем с применением процедуры SQUEEZE программы PLATON [13]. Установлено, что рассчитанные свободные объемы элементарной ячейки могут содержать 27 сольватных молекул воды.

Основные кристаллографические параметры соединения I: кристалл  $C_{60}H_{58}N_{10}Na_5O_{20}Sm_2 \cdot 9(H_2O)$  [+ вода], моноклинный, пространственная группа  $P2_1/n$ ,  $Z = 2$ , при 295 К;  $a = 18.6930(4)$ ;  $b = 9.9504(2)$ ;  $c = 24.1619(6) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 101.415(2)^\circ$ ,  $V = 4405.28(17) \text{ \AA}^3$ ,  $\rho(\text{выч.}) = 1.349 \text{ г/см}^3$ ,  $\mu = 1.410 \text{ мм}^{-1}$ . Диапазон съемки  $2.3^\circ < \theta < 26.4^\circ$ , измерено 638243 отражения, независимых 9013 ( $R_{int} = 0.283$ ), из них наблюдаемых 7073 отражения с  $I > 2\sigma(I)$ . Окончательные значения факторов расходимости  $R_1 = 0.0756$ ,  $wR_2 = 0.1416$  по наблюдаемым отражениям с  $I > 2\sigma(I)$ ,  $R_1 = 0.0968$ ,  $wR_2 = 0.1505$  по всем отражениям, фактор добротности GOOF = 1.13. Пики остаточной электронной плотности  $1.87/-0.67 \text{ e \AA}^{-3}$ .

Результаты РСА депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2217968; deposit@ccdc.cam.ac.uk или <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее нами был описан синтез лиганда L в результате модификации его 3-(2-пиридил)-1,2,4-триазинового предшественника [10]. Комплекс I был также получен по описанной методике в результате взаимодействия тетранатриевой соли лиганда L, полученной *in situ*, с хлоридом самария [10]. Кристаллы его комплекса, пригодные для РСА, были получены в результате медленного упаривания его водного раствора. В результате было обнаружено, что структура комплекса I не соответствует ожидаемой согласно ранее опубликованным данным [7, 9]. В частности, для одного из комплексов на основе ДОЗА-содержащего лиганда был выполнен РСА, и в том случае имело место одновременное участие в хелатировании катиона европия(III) фрагментами 2,2'-бипиридина и ДОЗА [7]. А именно, комплекс I представляет собой сложную полиядерную структуру, образующую одномерный координационный полимер (схема 1). “Мономерное звено” этого полимера является центросимметричным десятиядерным фрагментом, образованным тремя атомами натрия и двумя атомами самария(III). Геометрия этого фрагмента представлена на рис. 1 и 2.

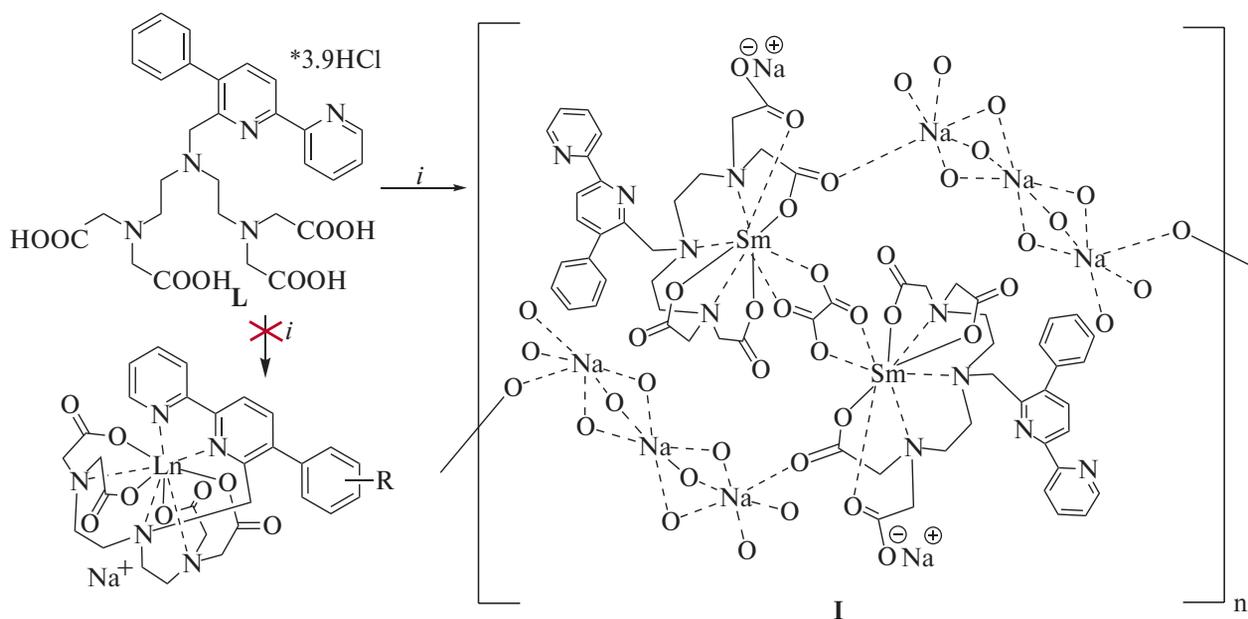


Схема 1. Реагенты и условия: NaOH, H<sub>2</sub>O, T<sub>комн.</sub>, затем SmCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O, T<sub>комн.</sub>, 2 ч.

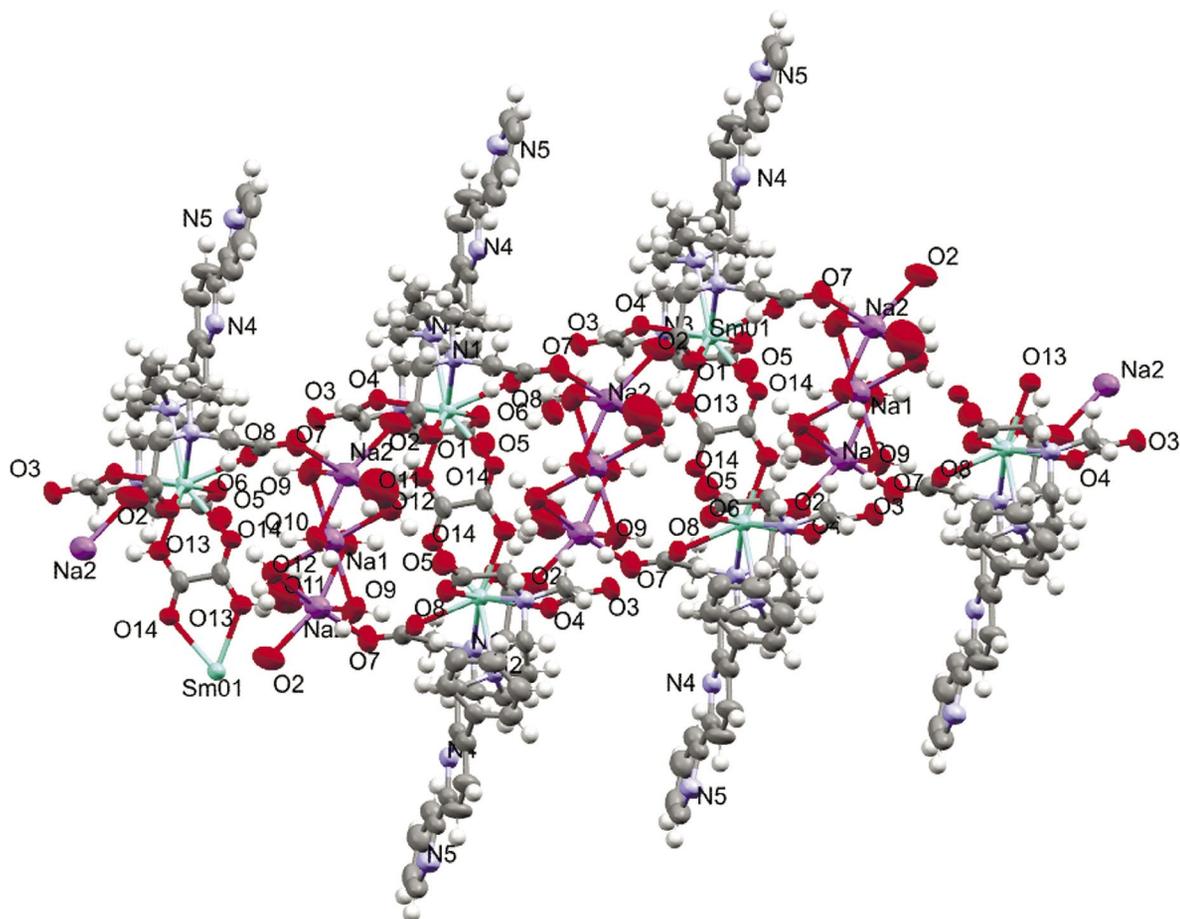
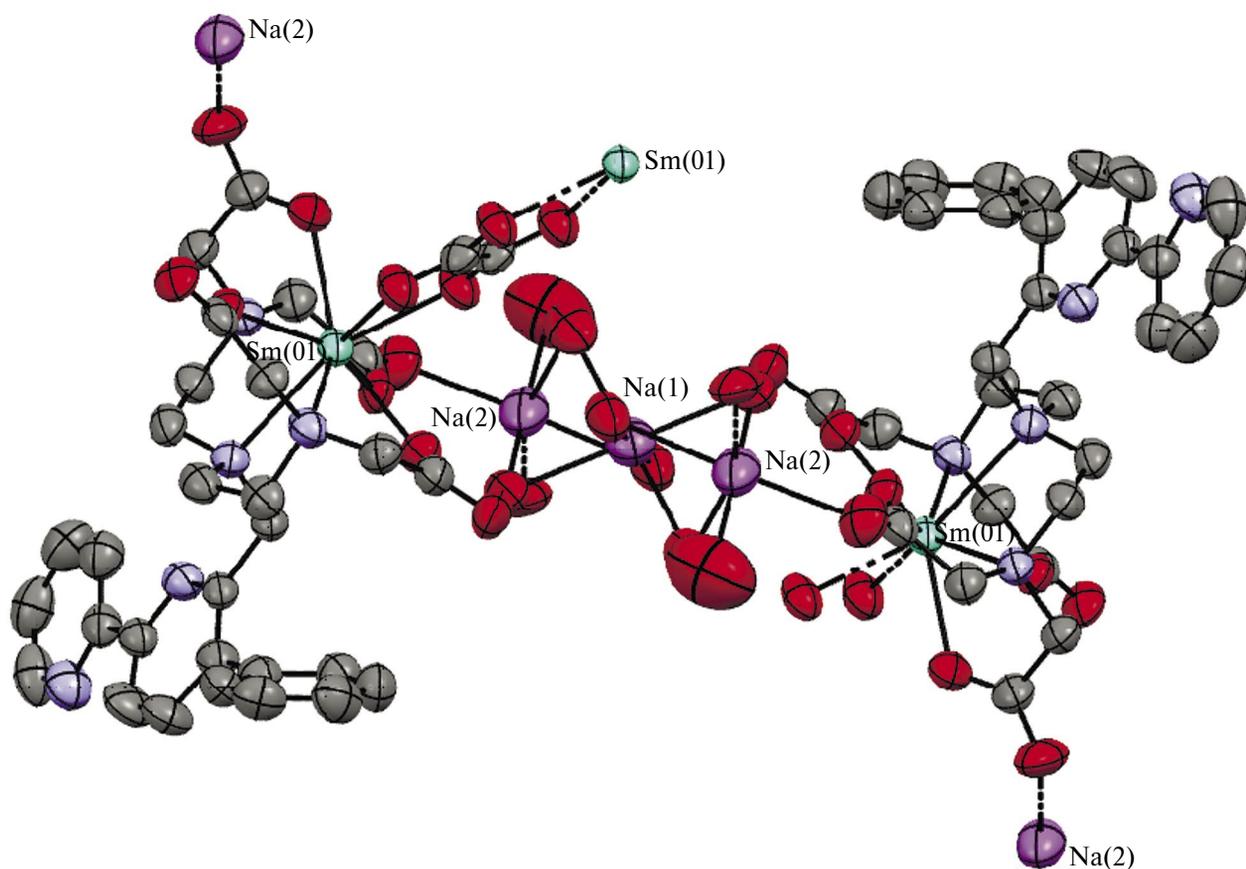


Рис. 1. Фрагмент координационного полимера комплекса I в кристалле. Атомы натрия показаны фиолетовым цветом, самария — светло-зеленым, кислорода — красным, азота — синим и углерода — серым. Атомы H не показаны для ясности.



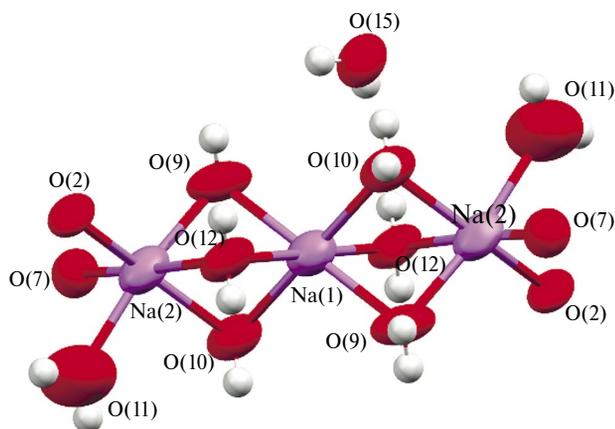
**Рис. 2.** Геометрия “мономерного звена” координационного полимера I. Эллипсоиды анизотропных смещений показаны с вероятностью 50%. Атомы натрия показаны фиолетовым цветом, самария — светло-зеленым, кислорода — красным, азота — синим и углерода — серым. Атомы H не показаны для ясности.

Центральная часть звена образована тремя катионами натрия, один из которых находится в центре симметрии (рис. 3). Катионы натрия имеют октаэдрическую координацию и окружены молекулами воды. Центральный ион координирован молекулами воды, которые являются мостиковыми между ним и концевыми ионами натрия. Терминальные катионы натрия связаны с четырьмя молекулами воды (три из которых мостиковые) и двумя атомами кислорода аминокислотных фрагментов, принадлежащих к различным самариевым комплексам.

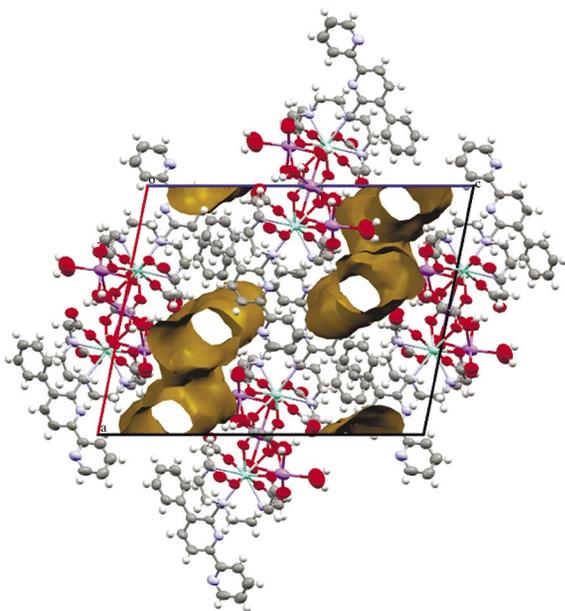
Что касается соответствия зарядов в составе комплекса I, то имеются девять положительных зарядов ( $2\text{Sm}^{3+}$ ,  $3\text{Na}^{+}$ ) при наличии следующих отрицательных:  $2\text{L}^{4-}$ ,  $\text{C}_2\text{HO}_4^{-}$ , т.е. в сумме  $9^{-}$ . Катион  $[\text{Na}_3(\text{H}_2\text{O})_8\text{O}_4]^{3+}$  координирует две депротонированные гидроксильные группы, а также две карбонильные группы четырех лигандов (атомы O(2) и O(7) двух различных лигандов, т.е. это фрагмент, который соединяет комплексы в координационный полимер),

в то время как фрагмент  $[\text{Na}_3(\text{H}_2\text{O})_8\text{O}_4]^{+}$  становится однозарядным катионом, и этот заряд нейтрализуется однозарядным анионом щавелевой кислоты. Катион  $[\text{Na}_3(\text{H}_2\text{O})_8\text{O}_4]^{+}$  координирует четыре соседних комплекса сразу. Рис. 1 показывает, что молекула щавелевой кислоты связывает два фрагмента  $\{\text{SmL}\}$ , в то время как фрагмент  $[\text{Na}_3(\text{H}_2\text{O})_8\text{O}_4]^{-}$  — четыре молекулы комплекса. Благодаря этому в кристалле формируется одномерный координационный полимер. В данном случае гидроксильная группа молекулы щавелевой кислоты разупорядочена центром симметрии между двумя катионами самария. В результате этого положительные и отрицательные заряды в составе структуры компенсируют друг друга, но два самариевых комплекса, связанных через молекулы кислоты, образуют однозарядный анион, который компенсирует заряд катиона  $[\text{Na}_3(\text{H}_2\text{O})_8\text{O}_4]^{+}$ .

При уточнении структуры оказалось, что в кристалле имеются крупные полости, в которых не обнаружено сольватных молекул;



**Рис. 3.** Координация центрального фрагмента ( $\text{Na}_3\text{O}_{12}$ ) комплекса I, атомы O(2) и O(7) входят в состав аминокислотных лигандов; оставшиеся атомы кислорода принадлежат молекулам воды. Атомы водорода показаны в виде белых сфер произвольного радиуса; также показана идентифицированная и уточненная молекула кристаллизационной воды (атом O(15)).



**Рис. 4.** Фрагмент упаковки в кристалле комплекса I; показаны свободные объемы (VOIDS) (проекция по оси *b*).

в разностных рядах Фурье электронной плотности нет сильных пиков, которые можно было бы отнести к сольватным молекулам. Структура далее была уточнена с использованием процедуры SQUEEZE (уточнение с неопределенным растворителем). Объем полостей в ячейке кристалла составляет  $1062 \text{ \AA}^3$

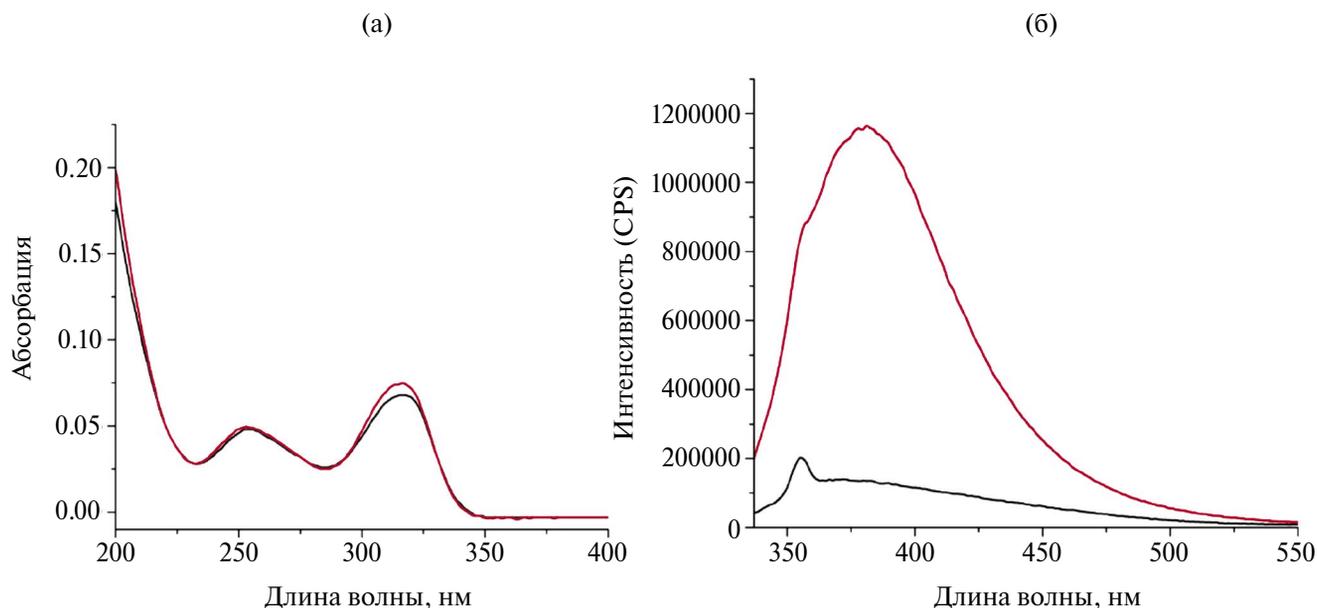
или 24% от объема ячейки. На ячейку приходится четыре канала примерно цилиндрической формы, диаметр канала около  $6 \text{ \AA}$ . В этом свободном объеме могут находиться до 27 молекул воды (до семи молекул в асимметрической части кристалла), а рассчитанные плотность кристалла и коэффициент линейного поглощения не соответствуют реальным. Поскольку кристалл был выращен в водной среде, наиболее вероятным является вариант, когда полости содержат в основном молекулы воды, которые не имеют фиксированных положений и не вносят вклад в структурные амплитуды и интенсивности измеряемых отражений (рис. 4). Полости представляют собой бесконечные каналы вдоль кристаллографической оси *b*, и в этих каналах небольшие молекулы могут перемещаться относительно свободно, не образуя кристаллической упорядоченности.

Относительно вопроса происхождения оксалат-аниона в составе кристаллов можно предположить его образование с участием углекислого газа из воздуха. А именно, подобные превращения, катализируемые соединениями самария, ранее были описаны в [14, 15].

Также нами был изучен отклик комплекса I на добавление избытка катионов цинка к его водному раствору. При этом было обнаружено заметное увеличение интенсивности испускания при небольшом батохромном смещении максимума (спектры представлены на рис. 5). Данное поведение при хелатировании катионов цинка ранее было описано для незамещенного 5-арил-2,2'-бипиридина [16]. Таким образом, этот факт косвенно подтверждает наличие свободного фрагмента 2,2'-бипиридина для комплекса I.

Таким образом, нами впервые был получен самариевый комплекс 5-фенил-2,2'-бипиридина с остатком ДТТА в положении С6, и его структура была изучена методом РСА. В результате неожиданно было зафиксировано, что данный комплекс в кристалле представляет собой сложную полядерную структуру, образующую одномерный координационный полимер, причем фрагменты 2,2'-бипиридина при этом не хелатируют катион  $\text{Sm}^{3+}$ . Для комплекса показан люминесцентный отклик на добавление избытка катионов цинка, что также косвенно подтверждает наличие свободных 2,2'-бипиридинов в его составе.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.



**Рис. 5.** Спектры поглощения (а) и испускания (б) комплекса I до (черные линии) и после (красные линии) добавления избытка катионов  $Zn^{2+}$  в воде при комнатной температуре.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Настоящая работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Спектроскопия и анализ органических соединений” (ЦКП САОС) ИОС УрО РАН. РСА комплекса I был проведен на оборудовании ЦКП “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” Института физики металлов УрО РАН.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (грант № 075-15-2022-1118 от 29 июня 2022 г.).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hovinen J., Guy P.M. // *Bioconjugate Chem.* 2009. V. 20. P. 404.
- Hagan A.K., Zuchner T. // *Anal. Bioanal. Chem.*, 2011, V. 400. P. 2847.
- Hanaoka K., Kikuchi K., Kojima H. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. P. 12470.
- Song B., Wang G., Tan M. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. P. 13442.
- Cross J.P., Dadabhoy A., Sammes P.G. // *J. Lumin.* 2004. V. 110. P. 113.
- Quici S., Cavazzini M., Marzanni G. et al. // *Inorg. Chem.* 2005. V. 44. P. 529.
- Prokhorov A.M., Kozhevnikov V.N., Kopchuk D.S. et al. // *Tetrahedron.* 2011. V. 67. P. 597.
- Krinochkin A.P., Kopchuk D.S., Kim G.A. et al. // *Polyhedron.* 2017. V. 134. P. 59.
- Krinochkin A.P., Kopchuk D.S., Kim G.A. et al. // *ChemistrySelect.* 2019. V. 4. P. 6377.
- Krinochkin A.P., Kopchuk D.S., Kim G.A. et al. // *Polyhedron.* 2020. V. 181. Art. 114473.
- Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. A.* 2015. V. 71. P. 3.
- Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. C.* 2015. V. 71. P. 3.
- Spek A.L. // *Acta Crystallogr. C.* 2015. V. 71. P. 9.
- Evans W.J., Perotti J.M., Brady J.C. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. P. 5204.
- Evans W.J., Seibel C.A., Ziller J.W. et al. // *Inorg. Chem.* 1998. V. 37. P. 770.
- Kozhevnikov V.N., Shabunina O.V., Kopchuk D.S. et al. // *Tetrahedron.* 2008. V. 64. P. 8963.

## Samarium(III) Complex Based on 5-Phenyl-2,2'-bipyridine with the Diethylenetriaminotetraacetic Acid Residue in the C6 Position: Synthesis, Crystal Structure, and Photophysical Properties

A. P. Krinochkin<sup>a, b, \*</sup>, S. E. Vatolina<sup>a</sup>, V. S. Gaviko<sup>a, c</sup>, I. A. Litvinov<sup>d</sup>, M. I. Valieva<sup>a, b</sup>,  
Ya. K. Shtaitz<sup>a</sup>, S. S. Rybakova<sup>a</sup>, D. S. Kopchuk<sup>a, b</sup>, G. V. Zyryanov<sup>a, b</sup>,  
and V. L. Rusinov<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup> Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

<sup>b</sup> Postovskii Institute of Organic Synthesis, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia

<sup>c</sup> Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia

<sup>d</sup> Arbusov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Kazan, Russia

\*e-mail: a.p.krinochkin@urfu.ru

**Abstract**—New samarium complex of 5-phenyl-2,2'-bipyridine with the diethylenetriaminotetraacetic acid (DTTA) residue in the C6 position,  $[(L_2)Sm_2Na_3(H_2O)_9(C_2O_4)]_n$  (**I**), is synthesized. The structure of complex **I** is studied by XRD (CIF file CCDC no. 2217968). The complex in the crystal is found to be a one-dimensional coordination polymer, and the 2,2'-bipyridine fragments do not chelate the  $Sm^{3+}$  cation. The complex is characterized by a luminescence response to the addition of an excess of zinc cations.

**Keywords:** samarium(III) complexes, 2,2'-bipyridines, diethylenetriaminotetraacetic acid, luminescence, XRD, coordination polymer

### REFERENCES

- Hovinen J., Guy P.M. // *Bioconjugate Chem.* 2009. V. 20. P. 404.
- Hagan A.K., Zuchner T. // *Anal. Bioanal. Chem.*, 2011, V. 400. P. 2847.
- Hanaoka K., Kikuchi K., Kojima H. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. P. 12470.
- Song B., Wang G., Tan M. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. P. 13442.
- Cross J.P., Dadabhoy A., Sammes P.G. // *J. Lumin.* 2004. V. 110. P. 113.
- Quici S., Cavazzini M., Marzanni G. et al. // *Inorg. Chem.* 2005. V. 44. P. 529.
- Prokhorov A.M., Kozhevnikov V.N., Kopchuk D.S. et al. // *Tetrahedron.* 2011. V. 67. P. 597.
- Krinochkin A.P., Kopchuk D.S., Kim G.A. et al. // *Polyhedron.* 2017. V. 134. P. 59.
- Krinochkin A.P., Kopchuk D.S., Kim G.A. et al. // *ChemistrySelect.* 2019. V. 4. P. 6377.
- Krinochkin A.P., Kopchuk D.S., Kim G.A. et al. // *Polyhedron.* 2020. V. 181. Art. 114473.
- Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. A.* 2015. V. 71. P. 3.
- Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. C.* 2015. V. 71. P. 3.
- Spek A.L. // *Acta Crystallogr. C.* 2015. V. 71. P. 9.
- Evans W.J., Perotti J.M., Brady J.C. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. P. 5204.
- Evans W.J., Seibel C.A., Ziller J.W. et al. // *Inorg. Chem.* 1998. V. 37. P. 770.
- Kozhevnikov V.N., Shabunina O.V., Kopchuk D.S. et al. // *Tetrahedron.* 2008. V. 64. P. 8963.