

Софийски университет “Св. Климент Охридски”
Факултет по химия и фармация

Веска Иванова Кирчева

**Синтез и охарактеризиране на лантаноидни
комплекси с някои бис-кумаринови производни**

АВТОРЕФЕРАТ

на дисертация за присъждане на
образователната и научна степен “доктор”
Професионално направление 4.2 Химически науки
(Неорганична химия)

София, 2020

Дисертацията съдържа 109 страници, включени са 55 фигури, 1 схема, 11 таблици и 2 приложения. Цитирани са 191 литературни източника. Част от резултатите на дисертационния труд са публикувани в три научни публикации. Дисертацията е обсъдена и насочена за защита на заседание на Катедрения съвет на катедрата по Неорганична химия към Факултета по химия и фармация на СУ „Св. Климент Охридски“, състоял се на 24.01.2020 г.

Научен ръководител: проф. д-р Мария Миланова

Защитата на дисертационния труд ще се състои на 2020 г.от часа в заседателната зала на Факултета по химия и фармация на СУ „Св. Климент Охридски”.

Съдържание

Увод

I. Бис-кумарини, използвани при проведените изследвания

II. Методи за синтез. Синтезирани комплекси. Елементен анализ

III. Морфология и термично поведение на някои от синтезираните комплекси

III. 1. Морфология

III. 2. Термично поведение на лигандите и на Nd(III) комплекс

III.2.1. Термично поведение на лигандите L15 и L15-Br

III.2.2. Термично поведение на лигандите L2, L3, L12

III.2.3. Термично поведение на неодимовия комплекс NdL15

IV. Молекулна структура на получените комплекси. Спектрални доказателства.

IV.1. ИЧ –спектроскопия - доказателства за образуване на комплекси на L2, L3, L15, L15-Br с лантаноидите

IV.1.1. ИЧ- спектри на L2 и NdL2

IV.1.2. ИЧ- спектри на L15-Br и LnL15-Br (Ln= La, Ce, Nd)

IV.1.3. Предложени молекулни формули на основа на елементния анализ и резултатите от инфрачервената спектроскопия

IV.1.3.1. Вероятен модел на комплекса NdL15, предполагаема формула според елементния анализ $Nd_2L_3(H_2O)_4$

IV.1.3.2. Вероятен модел на комплекса LnL15-Br, предполагаема формула според елементния анализ $Ln(HL)_3 \cdot nH_2O$

IV.2. ЯМР-спектроскопия: доказателства за координиране на бис-кумарините L2 и L3 към Nd(III) йон

IV.2.1. 1H - и ^{13}C -ЯМР-спектри на лигандите L2 и L3

IV.2.2. 1H - и ^{13}C -ЯМР-спектри на комплексите NdL2 и NdL3

V. Оптични свойства на бис-кумарините L2, L3 и L15-Br и техните комплекси

V.1. УВ/Вис абсорбция

V.1.1. Абсорбционни УВ/Вис спектри на лигандите

V.1.2. Абсорбционни спектри на Ln(III) (Ln = La, Nd, Gd, Eu, Tb) комплекси на бис-кумарина L15-Br

V.1.2.1. Абсорбционни УВ/Вис спектри на прахови проби

V.1.2.2. Абсорбционни УВ/Вис спектри на разтвори

V.2. Емисионни спектри

V.2.1. Възбуждане и емисия на лантаноидните комплекси с L15-Br, LnL15-Br (Ln=Ce, Nd, Eu, Tb)

V.2.1.1. Комплекс TbL15-Br

V.2.1.2. Комплекс CeL15-Br

V.2.1.3. Комплекс NdL15-Br

V.2.2. Определяне на енергията на триплетното състояние на монодепротонирания лиганд L15-Br

V.2.3. Емисия на TbL15-Br и EuL15-Br в разтвор на DMSO при 296 K и 77 K

V.2.4. Емисия на комплекси, вградени в матрица

VI. Антибактериална активност

VI.1. Антибактериална активност на лигандите L2, L3, L15 и техните комплекси

VI.2. Някои тълкувания на резултатите

VI.2.1. Устойчивост на щамове Bacillus subtilis и Sarcina lutea

VI.2.2. Антибактериална активност на молекулите на лигандите

VI.2.3. Активност на комплексите

VI.2.4. Устойчивост на Грам(-) Escherihia Coli

VII. Приложения

Приложение 1. Вграждане на NdL15 в матрица

Приложение 2. Статистическа оценка на антибактериалната активност на лигандите и техните комплекси

VIII. Изводи, Заключение

VIII.1. Изводи

VIII.2. Заключение

IX. Литература

X. Публикации и участия в конференции

X.1. Списък на публикациите по темата на дисертацията

X.2. Участия в конференции

Увод

През последните десетилетия в научните среди все по-голям интерес предизвиква химията на координационните съединения, превръщайки се от тясна и ограничена в бързо развиваща се област на неорганичната химия. Предизвикателство е както синтезът на нови органични лиганди, така и синтезът на нови комплекси с вече доказани комплексообразуватели. Кумарините са широко разпространен клас хетероциклени съединения, представляващи кондензирана система от α -пирон и бензеново ядро. Тези хетероциклени съединения се отличават с разнообразни структури, които са предпоставка за разнообразие при техните свойства, както и възможности за координация към различни метални йони.

Луминесценцията е типична за **лантаноидите**, проявявана в различни области на електромагнитния спектър. Естествено могат да се очакват възможни приложения на лантаноидните комплекси с кумарини, проявяващи луминесцентни свойства. Комплекси с подобни свойства се използват в оптични устройства, вълноводи, световоди, както и като маркери в биологични системи.

Литературният обзор в областта на дисертационното изследване показва, че:

- Бис-кумариновите производни могат да бъдат синтезирани по различни методи, с разнообразна структура, която може да оказва влияние върху техните свойства, които освен това могат да се влияят от вида на разтворителите и тяхната полярност.
- Бис-кумариновите производни притежават антибактериална активност, а немалък брой са с установено фармакологично действие и използвани в медицината като лекарства.
- Като се има пред вид връзката структура-активност, се търсят, синтезират и охарактеризират нови кумаринови производни, които да съчетават в себе си по-висока активност и по-ниска токсичност за човека и околната среда.
- В достъпната литература не са установени изследвания върху антибактериалната активност на лантаноидни комплекси с изследваните от нас бис-кумаринови производни. Като се имат пред вид разнообразните фармакологични приложения на бис-кумариновите производни може да се очаква проявява на антибактериална активност на комплексите им. Провеждането на антибактериални изследвания на комплекси на лантаноиди с органични молекули може да доведе до установяване на нови съединения с фармакологична активност.
- Пред вид свойствата на лантаноидните йони, особено тяхната флуоресценция, може да се очаква получаване на нови съединения с новосинтезирани лиганди, притежаващи подобни свойства. Изследванията могат да разкрият влиянието на бис-кумарините като лиганди върху флуоресцентните свойства на комплексите, както и да установят наличие на антена-ефект.
- Изследваните в настоящата дисертационна работа производни на 4-хидрокси-бис-кумарини, предоставени ни от доц. дхн Илия Манолов, не са използвани като лиганди за синтез на съединения на лантаноиди.

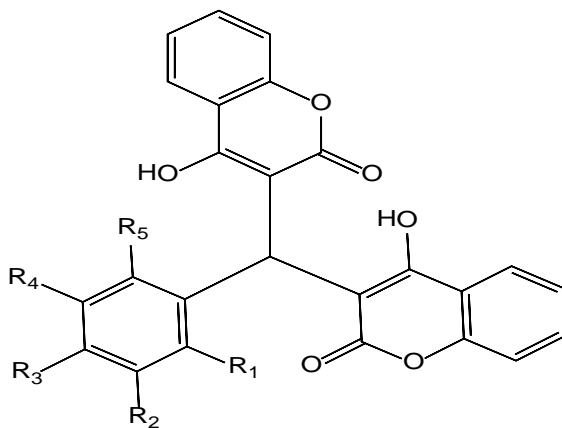
Цел на настоящото изследване е синтез и охарактеризиране на комплексни съединения на лантаноиди с 4-хидрокси-бис-кумаринови производни.

Конкретните задачи за постигане на целта:

- Да се получат нови комплекси на лантаноиди с новосинтезирани 4-хидрокси-бис-кумаринови производни чрез прилагането на познати синтетични процедури.
- Да се охарактеризират получените комплекси по отношение на състав, молекулна структура, морфология и свойства.
- Да се изследва наличието на антибактериална активност на получените комплекси и да се сравни с тази на съответните лиганди.

I. Бис-кумарини, използвани в проведените изследвания

Проведените и представени в дисертационния труд изследвания са свързани с производни на 4-хидрокси-бис-кумарин, а именно 3,3'-[(2-метоксифенилметил)бис-(4-хидрокси-2H-1-бензопиран-2-он)] (означен като **L2**), 3,3'-[(4-метоксифенилметил)бис-(4-хидрокси-2H-1-бензопиран-2-он)] (означен като **L3**), 3,3'-[(3-метокси-4-хидрокси-5-нитрофенилметил)бис-(4-хидрокси-2H-1-бензопиран-2-он)] (означен като **L12**), 3,3'-[(4-хлорофенилметил)бис-(4-хидрокси-2H-1-бензопиран-2-он)] (означен като **L15**), 3,3'-[(4-бромофенилметил)бис-(4-хидрокси-2H-1-бензопиран-2-он)] (означен като **L15-Br**). Общата формула на съединенията е показана на фиг. 1, а в таблица 1 са представени съответните заместители.



Фиг. 1. Обща структурна формула на използваните бис-кумарини

Таблица 1 Наименования, формули, символи на кумариновите съединения, използвани като лиганди

| Наименование | Формула | Символ | R ₁ | R ₂ | R ₃ | R ₄ | R ₅ |
|---|---|--------|------------------|------------------|------------------|-----------------|----------------|
| 3,3'-[(2-метоксифенилметилден)бис-(4-хидрокси-2Н-1-бензопиран-2-он)] | C ₂₆ H ₁₈ O ₇ | L2 | OCH ₃ | H | H | H | H |
| 3,3'-[(4-метоксифенилметилден)бис-(4-хидрокси-2Н-1-бензопиран-2-он)] | C ₂₆ H ₁₈ O ₇ | L3 | H | H | OCH ₃ | H | H |
| 3,3'-[(3-метокси-4-хидрокси-5-нитрофенилметилден)бис-(4-хидрокси-2Н-1-бензопиран-2-он)] | C ₂₆ H ₁₈ O ₁₀ N | L12 | H | OCH ₃ | OH | NO ₂ | H |
| 3,3'-[(4-хлорофенилметилден)бис-(4-хидрокси-2Н-1-бензопиран-2-он)] | C ₂₅ H ₁₅ O ₆ Cl | L15 | H | H | Cl | H | H |
| 3,3'-[(4-бромофенилметилден)бис-(4-хидрокси-2Н-1-бензопиран-2-он)] | C ₂₅ H ₁₅ O ₆ Br | L15-Br | H | H | Br | H | H |

II. Методи за синтез. Синтезирани комплекси. Елементарен анализ

Представените и приложени в работата две синтетични процедури са подбрани според свойствата на използваните кумаринови производни, а именно тяхната неразтворимост във вода. Взети са под внимание наши предварителни изследвания, както и литературните данни, които показват разтворимост във вода на натриевите соли на тези кумарини.

II.1. Синтетична процедура 1

Към водна суспензия, съдържаща 3 mmol от съответния лиганд (L2, L3 или L15) при непрекъснато разбъркване и загряване до около 60 °C, се добавя 1 M NaOH (воден разтвор). По уравнение (1) се получава разтворима във вода натриева сол на лиганда.



Бистрият разтвор, съдържащ натриевата сол на лиганда Na₂L, се филтрува и към него се добавя воден разтвор на Ln(NO₃)₃·nH₂O (2 mmol) (Ln = Nd(III) или Tb(III)).

Протича реакция по уравнение (2).



Получава се суспензия с цвят, определен от цвета на използваната лантаноидна сол. Суспензията се разбърква на електромагнитна бъркалка и се нагрява до около 60 °C в продължение на 3 h, след което се филтрува. Получената твърда фаза се промива с вода и се суши в ексикатор над силикагел до постоянна маса. Следва прекристализация из етанол. Получените прахови проби са неразтворими във вода, слабо разтворими в етанол и метанол и много добре разтворими в DMSO.

На основата на стехиометричното съотношение на компонентите, както и от данните от елементарния анализ на получените проби, беше направено предположение, че два метални йона се свързват с три молекули лиганд и с различен брой водни молекули, както и с молекули етанол (за някои комплекси). Последното е в съгласие с очакваните високи

координационни числа на металния йон. Получените експериментални данни от елементния анализ на комплексите, сравнени с теоретичните данни на основа на предположенията за молекулна формула, както и използваните означения, са представени по-долу.

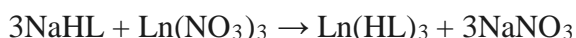
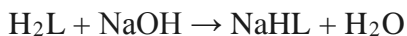
NdL15, $[\text{Nd}_2\text{L}_3(\text{H}_2\text{O})_4]$, $\text{MM}=1695,013 \text{ g/mol}$; теор. (експ.) % C = 53,15 (**53,02**); % H = 2,79 (**3,38**); % Nd = 17,02(**18,13**)

NdL2, $[\text{Nd}_2\text{L}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]$, $\text{MM}=1815,969 \text{ g/mol}$; теор. (експ.) % C = 54,24 (**48,44**); % H = 4,33 (**3,59**); % Nd = 15,88(**16,32**)

NdL3, $[\text{Nd}_2\text{L}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_7]$, $\text{MM}=1787,474 \text{ g/mol}$; теор. (експ.) % C = 53,93 (**47,44**); % H = 3,85 (**3,43**); % Nd = 16,18(**18,19**)

II.1. Синтетична процедура 2

Успоредни изследвания в Лабораторията показаха [1], че стойност на рН около 5 позволява депротониране по първата степен на използваните бис-кумарини. Освен това тази стойност на рН е малко по-ниска от началната рН стойност на утаяване на лантаноидните хидроксида, затова беше приложена при тази синтетична процедура. Друга разлика с по-горе представената синтетична процедура 1 е използването на суспензия на лиганда в система вода/етанол (съотношение 1:1). Към суспензия, съдържаща 3 mmol лиганд 3,3'-[(4-бромофенилметил)бис-(4-хидрокси-2Н-1-бензопиран-2-он)], (H_2L , символ L15-Br), се добавя 1 M разтвор на NaOH до получаване на разтвор с рН стойност около 5. Образува се разтворима в етанол натриева сол на H_2L , NaHL. Към безцветния разтвор на NaHL се прибавя воден разтвор, съдържащ 1 mmol Ln(III) нитрат ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$). Протеклите взаимодействия могат да се представят чрез уравненията:



Образува се утайка, която се разбърква 4 h при 60°C. Следва филтруване, промиване и сушене на утайката. Крайният етап на синтеза е прекристализация на пробата из етанол. Всички получени проби са неразтворими във вода, слабо разтворими в етанол и метанол и много добре разтворими в DMSO.

На основата на стехиометричните съотношения на компонентите и на данните от елементния анализ на изследваните проби беше направено предположение, че всеки метален йон се свързва с три молекули лиганд и с различен брой водни молекули, Това е в съгласие с очакваните високи координационни числа на металния йон. Получените експериментални данни от елементния анализ на комплексите, сравнени с теоретичните данни на основа на предположения за молекулна формула, са представени по-долу. Получените комплекси на Ln(III) с 3,3'-[(4-бромофенилметил)бис-(4-хидрокси-2Н-1-бензопиран-2-он)] (L15-Br) ще бъдат означавани в текста като **LnL15-Br**.

LaL15-Br, $[\text{La}(\text{HL})_3(\text{H}_2\text{O})]$, $\text{MM}=1627,77 \text{ g/mol}$; теор. (експ.) % C = 55,34 (**55,52**); % H = 2,72 (**3,32**); % La = 8,53(**7,98**)

CeL15-Br, $[\text{Ce}(\text{HL})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $\text{MM} = 1646,98 \text{ g/mol}$; теор. (експ.) % C = 53,90 (**53,28**); % H = 3,25 (**2,90**); % Ce = 8,38(**9,72**)

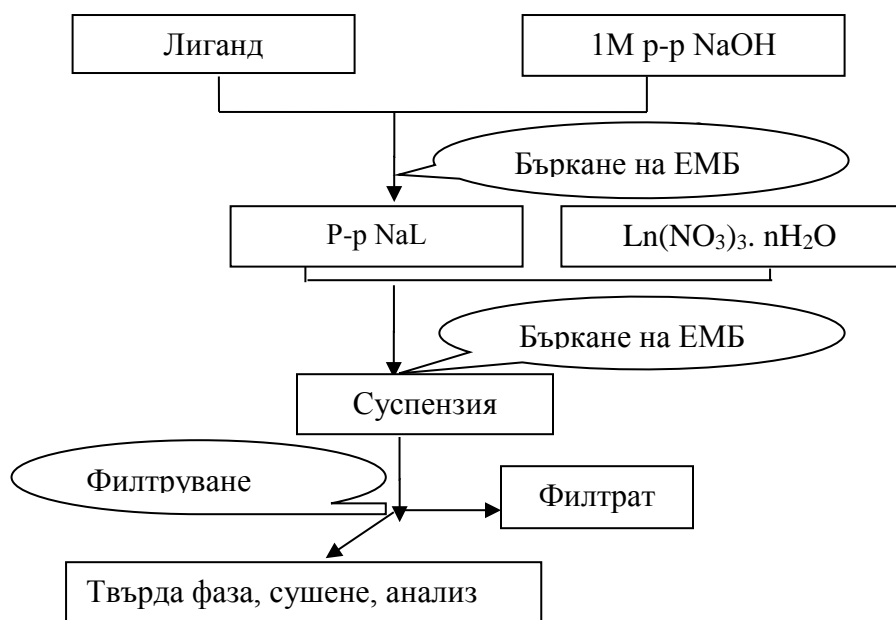
NdL15-Br, $[\text{Nd}(\text{HL})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, $\text{MM} = 1669,12 \text{ g/mol}$; теор. (експ.) % C = 53,96 (**53,08**); % H = 2,89 (**3,34**); % Nd = 8,64(**8,73**)

TbL15-Br, $[\text{Tb}(\text{HL})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $\text{MM} = 1665,79 \text{ g/mol}$; теор. (експ.) % C = 54,07 (**53,87**); % H = 2,78 (**3,03**); % Tb = 9,54(**9,24**)

EuL15-Br, $[\text{Eu}(\text{HL})_3(\text{H}_2\text{O})]$, $\text{MM} = 1640,82 \text{ g/mol}$; теор. (експ.) % C = 55,41 (**54,88**); % H = 2,89 (**2,68**); % Eu = 9,10(**9,27**)

GdL15-Br, $[\text{Gd}(\text{HL})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, $\text{MM} = 1682,13 \text{ g/mol}$; теор. (експ.) % C = 54,13 (**54,15**); % H = 2,78 (**3,05**); % Gd = 9,44(**9,99**)

Синтезът на лантаноидните комплекси е представен на фиг.2.

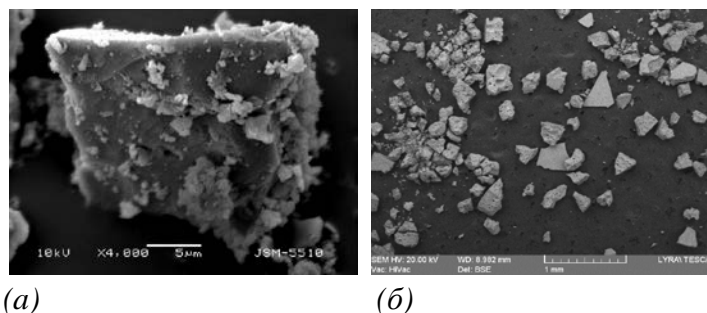


Фиг. 2. Схема на синтетичната процедура на лантаноидните комплекси

III. Морфология и термично поведение на някои от синтезираните комплекси

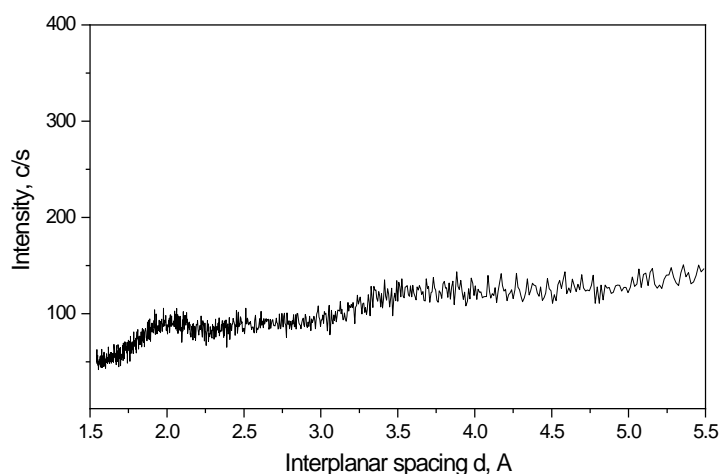
III.1. Морфология

С помощта на сканираща електронна микроскопия бяха наблюдавани прахообразните образци. Представени са SEM- изображения на образци от прахови проби на два от синтезираните комплекси, NdL15 (фиг. 3,а) и GdL15-Br (фиг. 3, б). Добре различни са агломератни частици с различна форма и размери.



Фиг. 3 SEM- изображения на прахови образци от NdL15 (a) и GdL15-Br (б)

Получените проби са рентгеново аморфни, вероятно поради големите размери на лигандите, които не са в състояние да формират подредена структура [Д4]. На фиг. 4 е представена една типична рентгенограма от рентгено-прахова дифракция на проба от NdL15.



Фиг. 4 Прахова рентгенограма на NdL15

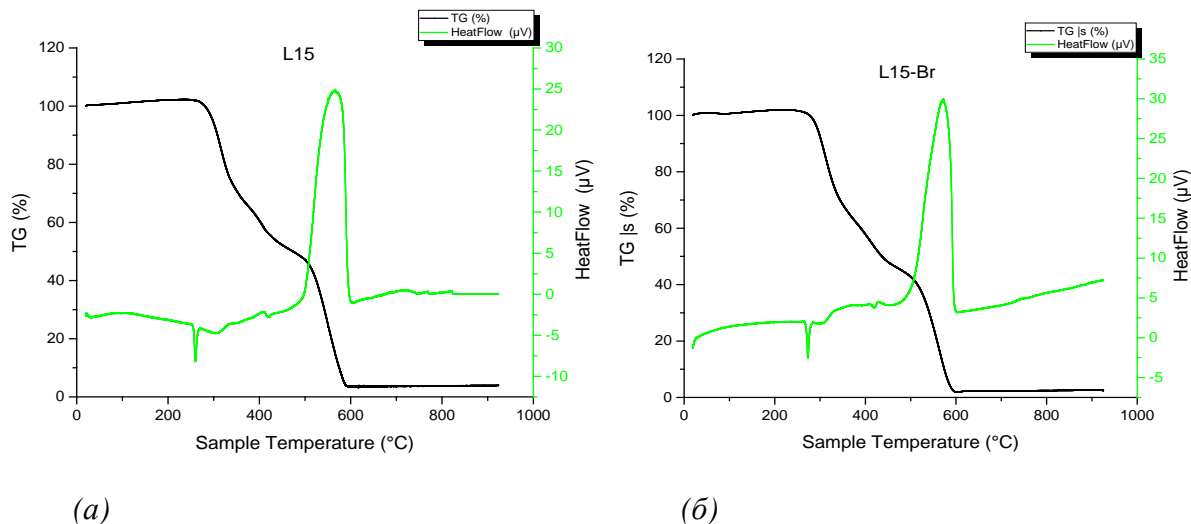
III.2. Термично поведение на лигандите и на Nd(III) комплекс

Термичната стабилност на лигандите L2, L3, L12, L15, L15-Br и NdL15 (неодимовия комплекс на L15) беше оценена чрез термогравиметричен анализ.

III.2.1. Термично поведение на лигандите L15 и L15-Br

Очаквано, термичната дисоциация на лигандите L15 и L15-Br е аналогична. Единствената разлика в техните молекули е заместителя на *p*-място в бензилиденовия пръстен; при първия лиганд заместителят е хлорен, а при втория лиганд бромов атом. Ходът на TG-кривата, показваща намалението на масата, е подобен, както и наблюдаваните топлинни ефекти, главно екзотермични.

Термичната дисоциация протича на три етапа (фиг. 5).



Фиг.5 Термограми на L15 (а) и L15-Br (б)

Първият етап е добре различим, обхващащ температурния интервал 20-264°C за L15 и 20-276°C за L15-Br, протича без загуба на маса, съпроводен със слабо изразен ендотермичен ефект. Следващите температурни интервали, дадени в таблица 2, са определени според хода и измененията на TG-кривата.

Таблица 2 Данни от термогравиметричния анализ за лигандите L15 и L15-Br

| Съединение | Топлинен ефект | Температурен интервал, °C | Δm , % |
|------------|----------------|---------------------------|----------------|
| L15 | Endo | 20-264 | - |
| | Exo | 264-501 | 53,2 |
| | Exo | 501-587 | 42,83 |
| L15-Br | Endo | 20-276 | - |
| | Exo | 276-473 | 54,3 |
| | Exo | 473-597 | 43,62 |

В интервала 254-501°C се губи 53,2 % от масата на L15, а при 276-473°C съответно 54,3% от масата на L15-Br. Значима загуба на вещество, около 43%, се наблюдава в интервала 501-587°C за L15, съответно 473-597°C за L15-Br. Това отговаря на мощния екзотермичен ефект с максимум при около 566 °C, дължащ се на изгарянето на органичната молекула.

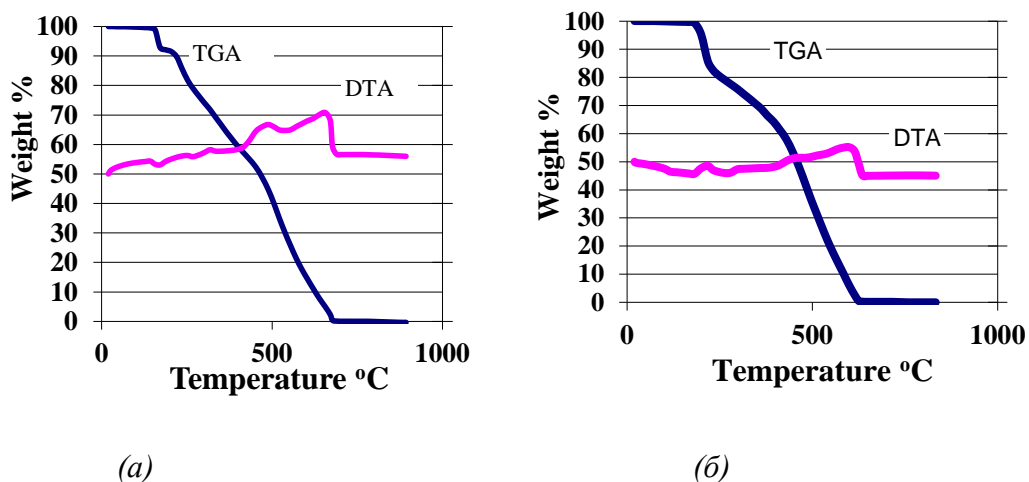
От структурата на молекулите може да се види, че термичната дисоциация предполага разкъсване на връзки, както прости C-C, C-H, C-O-C, C-Cl, така и двойни C=C и C=O. Може да се очаква, че сред простите връзки първо ще се разкъса най-слабата връзка C-Cl (327 kJ/mol). Най-голяма е енергията на двойните връзки, съответно за C=C връзката тя е 615, а за C=O връзката 729 kJ/mol [2]. Разнообразието от възможни връзки за разкъсване, особено такива с близка енергия (C-O 358 kJ/mol, C-C 345 kJ/mol, C-H 416 kJ/mol) предполага и разнообразие от молекулни фрагменти, които могат да се получат.

Това затруднява определяне на приблизителен температурен интервал за тяхното отделяне и изгаряне.

При термичното разпадане на двата лиганда беше получен остатък от около 4 % спрямо изходната маса на пробата при L15 и 2% при L15-Br. Полученият твърд остатък е прахообразен, черен на цвят, най-вероятно неокислен въглерод. Може да се предполага, че присъствието на халогенен атом в молекулата затруднява пълното изгаряне до газообразни продукти. В нашия случай по-силно влияние оказва хлорният атом в сравнение с бромния атом. Подобно влияние на халогенните атоми върху изгарянето на органични молекули обяснява използването на халогенни производни като пожарогасители.

III.2.2. Термично поведение на лигандите L2, L3, L12

Установени са незначителни различия в модела на разпадане на L2 и L3. Представена е термограмата на лиганда L2, от която се вижда, че претърпява пълна термична дисоциация при 665 °C (фиг. 6,а). Неговият р-изомер, лигандът L3, се разпада изцяло и до край на газообразни продукти при 620 °C. От термограмата на L12 (фиг. 6,б) се вижда, че това съединение също изгаря докрай без остатък.

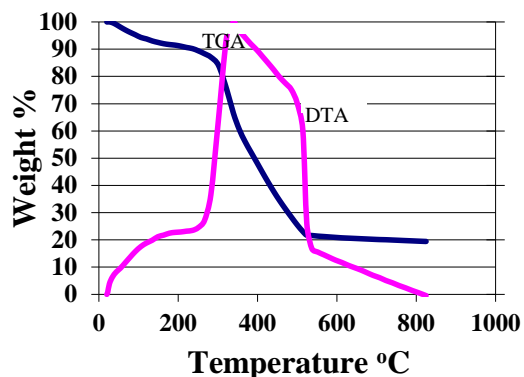


Фиг. 6 Термограми на L2 (а) и L12 (б)

III.2.3. Термично поведение на неодимовия комплекс NdL15

В термограмата на комплекса NdL15 се наблюдават три екзотермични интервала (фиг. 6,в). Графиката показва, че комплексът е стабилен до 290 °C и достигането на тази температура не е свързано със загуба на маса. Първият етап на дисоциация протича с 10% загуба на маса, отговаряща на отделянето на 4 молекули вода. Вторият етап на дисоциация протича при по-висока температура, 380 °C, и 30% загуба на маса. Разграждането при тази температура най-вероятно е в резултат на разкъсване на връзки във вътрешната координационна сфера на комплекса. При следващия етап на разпадане при 530 °C се наблюдава ясно изразен екзотермичен ефект, съответстващ на разграждането на органичната молекула на бис-кумарина. Ефектът е съпроводен със загуба на 40 % от масата

на пробата. Може да се предполага, че това се дължи на лантаноидните йони, в случая неодимовия йон, и каталитичното им действие върху разпадането на органичната компонента в молекулата на комплекса. Пълната термична дисоциация на комплекса се достига при 700 °C и остатък от 20% спрямо масата на изходната проба. Най-вероятно се получава неодимов оксид, но образуването на карбид не може да се изключи. Не е определен фазовия състав на получения прахообразен остатък, поради много малката маса.



Фиг. 6, в TG/DTA графики на NdL15[D4]

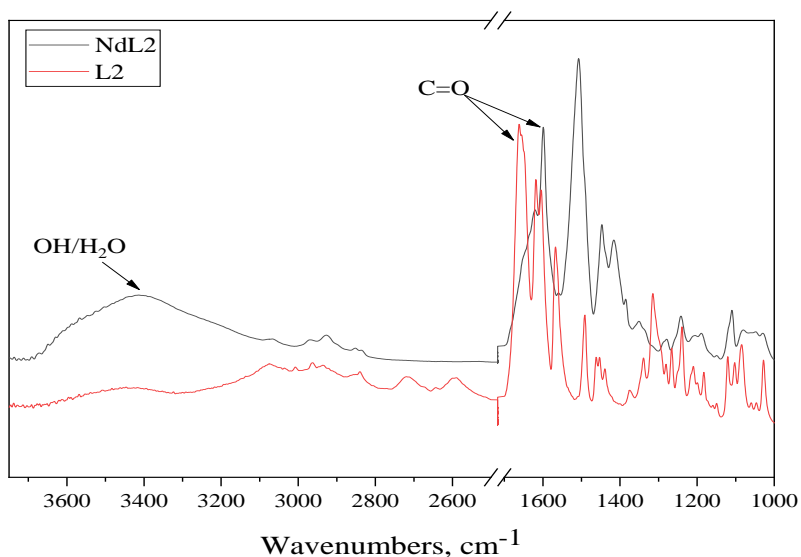
IV. Молекулна структура на получените комплекси. Спектрални доказателства

IV.1. ИЧ –спектроскопия - доказателства за образуване на комплекси на L2, L3, L15, L15-Br с лантаноидите

Монокристални образци не са изолирани, затова координирането на лигандите към Ln(III) йони в комплексите беше тълкувано на основата на данните от ИЧ-спектроскопия. Основният акцент беше поставен върху сравняването на вибрационните честоти на карбонилната и хидроксидната група от лактоновия пръстен в спектрите на лигандите и техните комплекси, като електронодонорни центрове в молекулата на лиганда.

Координирането на лиганд към Ln(III) йони, реализирано чрез двата карбонилни кислородни атома и кислородни атоми от хидроксилни групи при подобни бис-кумаринови производни, е обсъдено и в други трудове [3-5].

IV.1.1. ИЧ- спектри на L2 и NdL2



Фиг. 7. Инфрачервени спектри на L2 и NdL2 (таблетка KBr)

Интервал 4000-2000 cm⁻¹

Слабите ивици при 3072 cm⁻¹ и 3009 cm⁻¹ в спектъра на свободния лиганд бяха отнесени към валентното трептене на фенолната хидроксидна група в 4-хидроксибискумарин. В спектъра на комплекса наблюдаваме изчезване на двете ивици вследствие на депротониране на двете ОН- групи. Участието на фенолните хидроксидни групи в молекулата на лиганда в силни вътрешномолекулни ОН•••О връзки, както и спрежението на неподелените електронни двойки от кислородния атом на ОН- групи с π - електроните на кумариновия пръстен, са причина за силното понижаване на валентните им трептения и появата на две ивици при 2717 и 2590 cm⁻¹ [6]. Такива трептения липсват в спектъра на комплекса, което може да се приеме като доказателство за участие на депротонираната форма на лиганда в комплексообразването.

Според литературните данни разположението на двата 4-хидроксикумаринови остатъка позволява образуването на вътрешномолекулни водородни връзки между хидроксидната група на единия кумаринов фрагмент и лактонния карбонил на другия от една молекула [1]. Тези връзки могат да се образуват, ако съществува и само една фенолна група при четвъртия въглероден атом във фрагменти на бис- кумарина, макар, че се предполага, че са много слабо интензивни.

Широката ивица в интервала 3750-3100 cm⁻¹ с максимум около 3400 cm⁻¹, може да бъде отнесена към симетрично и асиметрично валентно трептене на О-Н от молекули координирана вода в комплекса [7]. Тези данни подкрепят наличието на молекули кристализационна вода, предположения за което са направени на основата на проведения елементарен анализ. В случая понятието кристализационна вода се използва, за да се посочат водни молекули, включени във вътрешната координационна сфера на комплекса. Присъствието на молекули C₂H₅ОН в комплексите също се предполага на основа на

данните от елементния анализ, но съдържанието е малко и не може да се очаква да бъде регистрирано чрез ИЧ- спектроскопия.

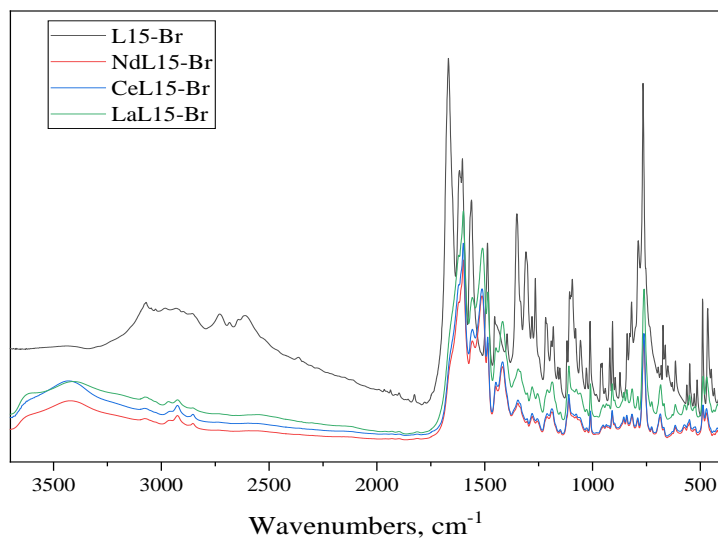
В спектрите и на двете съединения наблюдаваните ивици в интервала 3000 - 2800 cm^{-1} могат да бъдат отнесени към симетрично и асиметрично С-Н валентно трептене от $-\text{OCH}_3$ групата в бензилиденовия пръстен.

Интервал 1700 – 1000 cm^{-1}

При сравняването на спектъра на лиганда с този на комплекса в интервала 1700 - 1000 cm^{-1} се наблюдават промени, които са в резултат на комплексобразуване. Интензивната ивица при 1662 cm^{-1} в спектъра на лиганда е в резултат на валентното трептене $\nu(\text{C}=\text{O})$ на карбонилната група в лактоновия пръстен. Обикновено в кумарини в зависимост от заместителите, такава ивица се регистрира при по-високи честоти, в интервала 1700-1730 cm^{-1} [8]. В случая силното понижение на честотата на карбонилната група е в резултат на участието ѝ в стабилни междумолекулни $-\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}$ мостове [9]. В комплекса наблюдаваме отместване на ивицата към по-ниските честоти при 1598 cm^{-1} . Отместването ѝ с малко повече от 60 cm^{-1} дава основание да предположим, че това най-вероятно е вследствие на участие в координация с металния йон и е в съгласие с данните от литературата [4; 10]. Тази ивица се явява и най-информативна по отношение на участието на карбонилния кислороден атом в координация с йона. Наблюдаваното широко рамо в комплекса при около 1650 cm^{-1} , което може да бъде отнесено към асиметрични трептения на карбонилната група [7], се припокрива с рамото при около 1620 cm^{-1} . То съответства на деформационни трептения на молекула H_2O и може да бъде свързано с водни молекули. Ивиците при 1605 и 1566 cm^{-1} в спектъра на лиганда са информативни за скелетните трептения на ароматния пръстен. При комплекса тези ивици се отместват към по-ниските честоти, а именно до 1506 и 1447 cm^{-1} в резултат на пространствени взаимодействия, водещи до силно спрежение и пренос на заряд [11; 12].

Налице е промяна в ивиците, свързани с валентните трептения $\nu(\text{O}-\text{H})$ на фенолните хидроксидни групи. Тази промяна се асоциира с разтягането и деформирането на О-Н връзките, доказва загубата на фенолни протони при комплексобразуването и формирането на връзката метал - кислород [3; 13; 14]. Деформационните трептения $\delta(\text{C}-\text{OH})$ при лиганда се явяват при 1339 и 1315 cm^{-1} , което е в съгласие с литературните данни [3]. В спектъра на комплекса наблюдаваме изчезване на ивиците на деформационните трептения за двете фенолни групи. Ивиците в спектъра на лиганда и комплекса в интервала 1200-1000 cm^{-1} , са в резултат на валентно трептене на $\nu(\text{C}-\text{O})$. Очакваните трептения на $\text{Ln}-\text{O}$ и $\text{O}-\text{Ln}-\text{O}$ под 800 cm^{-1} са много слаби и затова не могат да се използват за информация.

IV.1.2. ИЧ- спектри на L15-Br и LnL15-Br (Ln= La, Ce, Nd)

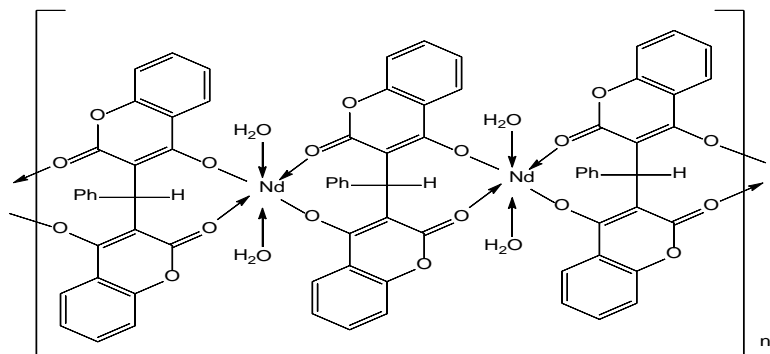


Фиг. 8 ИЧ-спектри на L15-Br и на негови комплекси с Ln(III) (Nd [C2], Ce, La)

IV.1.3. Предложени молекулни формули на основа на елементния анализ и резултати от инфрачервената спектроскопия

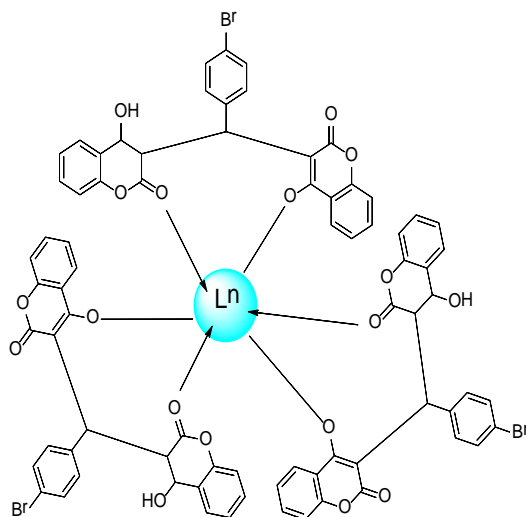
IV.1.3.1. Вероятен модел на комплекса NdL15, предполагаема формула според елементния анализ $Nd_2L_3(H_2O)_4$

Данните от вибрационния анализ, както и литературните данни [9] показват, че металният йон може да бъде свързан посредством хидроксидния кислороден атом и карбонилния кислороден атом на съседни лиганди. Това дават основание да предположим, че в твърдо състояние $Nd_2L_3(H_2O)_4$ комплекс може да има верижна структура. На фиг. 9 е представен вероятен модел на координиране на бис-кумариновия лиганд с лантаноидния йон на примера на комплекса NdL15 с предполагаема формула според елементния анализ $Nd_2L_3(H_2O)_4$ [Д4].



Фиг. 9 Вероятен модел на NdL15 с предполагаема формула $Nd_2L_3(H_2O)_4$. Стрелките и чертите показват връзките.

IV.1.3.2. Вероятен модел на LnL15-Br, предполагаема формула според елементния анализ $Ln(HL)_3 \cdot nH_2O$



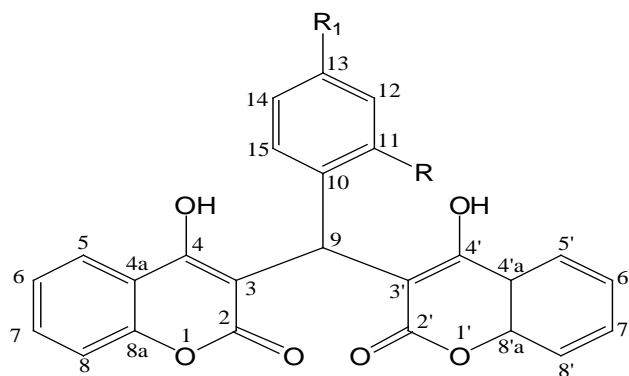
Фиг.10. Вероятен модел на LnL15-Br с предполагаема формула според елементния анализ и синтетичната процедура $Ln(HL)_3 \cdot nH_2O$

На основа на спектралния анализ е доказано образуването на комплекси на Nd(III) с 3,3'-[(2-метоксифенилметилден)бис-(4-хидрокси-2Н-1- бензопиран-2-он)], **L2**, 3,3'-[(4-метоксифенилметилден)бис-(4-хидрокси-2Н-1- бензопиран-2-он)], **L3**, 3,3'-[(4-хлорофенилметилден)бис-(4-хидрокси-2Н-1-бензопиран-2-он)], **L15**, както и комплекси на Се(III), La(III), Nd(III), Eu(III), Tb(III) с 3,3'-[(4-бромфенилметилден)бис-(4-хидрокси-2Н-1- бензопиран-2-он)], **L15-Br**, и координирането чрез хидроксиден кислороден атом и карбонилден кислороден атом.

IV.2. ЯМР-спектроскопия: доказателства за координиране на бис-кумарините **L2** и **L3** към Nd(III) йон

Лигандите 3,3'-[(2-метоксифенилметилден)бис-(4-хидрокси-2Н-1- бензопиран-2-он)], (**L2**) и 3,3'-[(4-метоксифенилметилден)бис-(4-хидрокси-2Н-1- бензопиран-2-он)], (**L3**) и техните неодимови комплекси бяха охарактеризирани с помощта на ЯМР – спектроскопия [Д6]. 1H - и ^{13}C - ЯМР-спектрите на споменатите съединения са регистрирани в разтворител DMSO- d_6 при стайна температура.

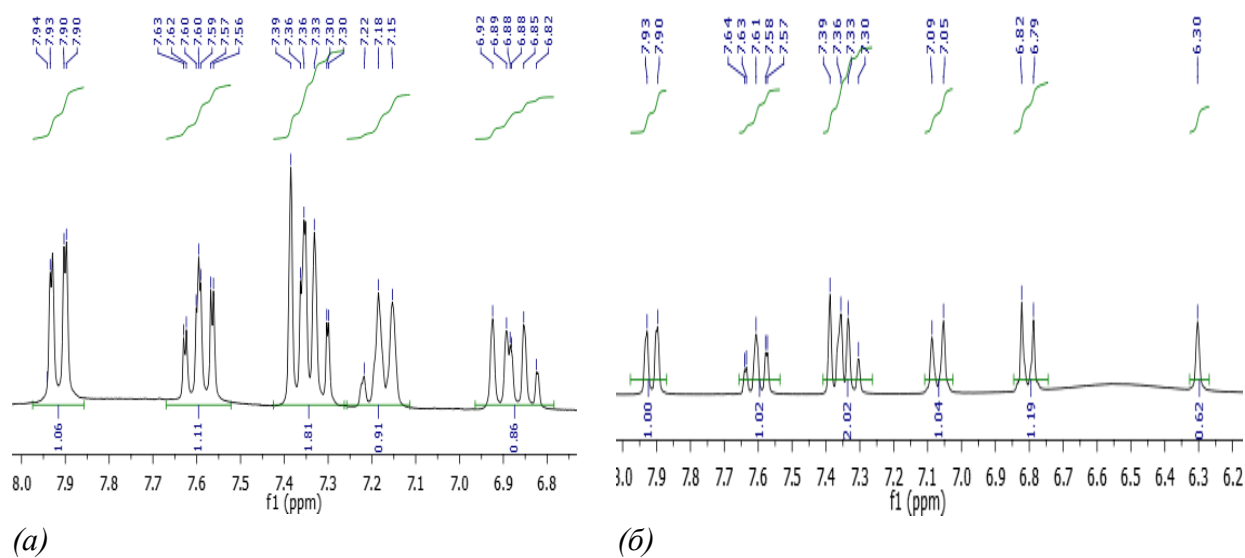
В структурно отношение изследваните два лиганда са позиционни изомери, различаващи се по местоположението на метокси-групата в бензилиденовото ядро. На фиг. 11 е показана общата структурна формула на лигандите с номерирани въглеродни атоми за проследяване и обсъждане на ЯМР-сигналите.



Фиг. 11 Номериране на въглеродните атоми в молекулите на 3,3'-[(2-метоксифенил)метилен)бис(4-хидрокси-2H-хромен-2-он)] ($R = OCH_3$, $R_1 = H$) и 3,3'-[(4-метоксифенил)метилен)бис(4-хидрокси-2H-хромен-2-он)] ($R = H$, $R_1 = OCH_3$)

IV.2.1. 1H - и ^{13}C -ЯМР-спектри на лигандите L2 и L3

Наблюдаваните химични отмествания са в интервала δ 3,57 - 7,94 ppm (за L2, фиг. 12,а) и 3,7 - 7,93 ppm (за L3, фиг. 12,б). Интегрирането им показва наличието на 16 сигнала от общо 18 водородни атома. Липсват сигналите за протоните от двете фенолни групи. Това е напълно очаквано, тъй като такива протони се наблюдават изключително рядко в ЯМР-спектри, поради тяхната подвижност [15]. Регистрираните сигнали в протонния и въглеродния ЯМР-спектър на лигандите е в съгласие с данните от литературата [16; 17].



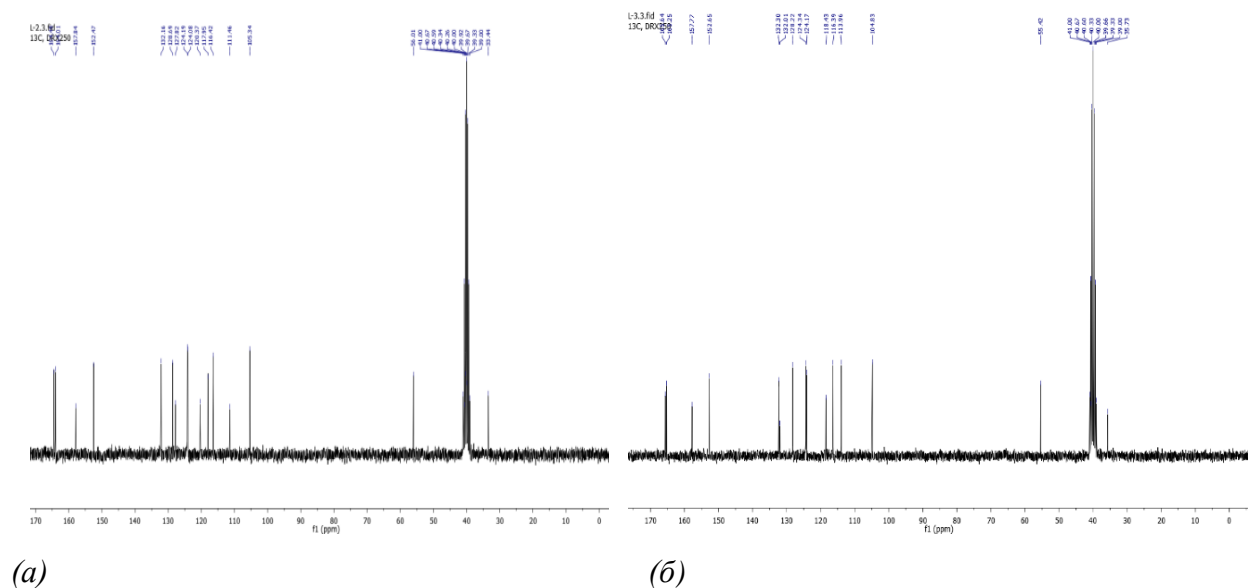
Фиг. 12 Протонни ЯМР-спектри на лигандите L2 (а) и L3 (б)

В силно поле е сигналът за протоните от метокси групата (OCH_3) от бензилиденовия пръстен и се наблюдава като синглет при 3,57 (L2) и 3,7 ppm (L3). Сигналът за протона от метиновата група и в двете съединения беше наблюдаван отново като синглет при 6,30 ppm.

Различия в сигналите на двата лиганда се наблюдават при протоните от бензилиденовия пръстен. При L2 се наблюдават сигнали за четири протона като мултиплети в интервала δ 7,15-6,80 ppm. Сигналят при 6,84 ppm отговаря на протон H14. Сигналят за протон H12 е регистриран като дублет при 6,89 ppm, с константа на спин-спиново взаимодействие $J=7,9$ Hz, а протони H15 и H13 се наблюдават като мултиплети съответно при 7,16 ppm и 7,17 ppm. В L3 поради местоположението на метокси заместителя, се наблюдават сигналите за две двойки еквивалентни протони, а именно H11/H15 и H12/H14, съответно при 7,07 и 6,8 ppm.

Високолежащите сигнали в интервала δ 7,94 - 7,30 ppm се дължат на протоните от кумариновия пръстен. В спектъра на L2 протон H6 се появява при 7,32 ppm, докато при L3 е при 7,43 ppm. Протон H8 се появява като дублет при 7,36 ppm ($J=8,0$ Hz, d, 1H) в L2 и 7,43 ppm в L3. Сигналят за протон H7 се появява като мултиплет при 7,58 ppm (L2) и 7,66 ppm (L3). Сигналят за протон H5 се наблюдава като дублет от дублети при 7,90 ppm ($J=7,9$ Hz dd 2H) в лиганд L2, а в лиганд L3 при 7,92 ppm.

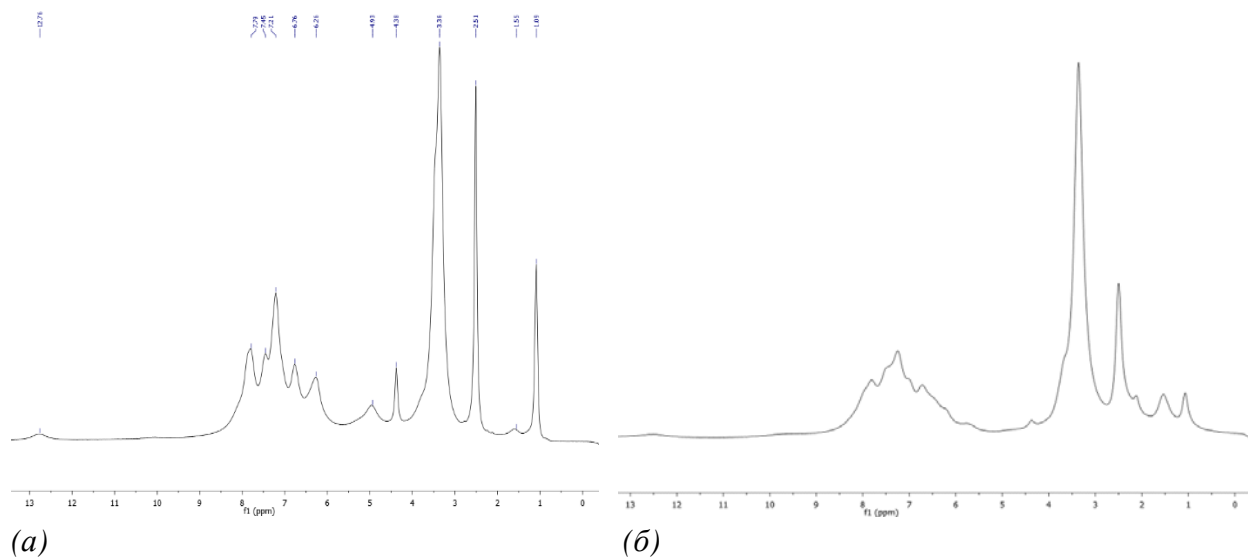
Във ^{13}C -ЯМР-спектъра на L2 (фиг. 13,а) се наблюдават сигнали за 17 въглеродни атома. В спектъра на L3 (фиг. 13,б), поради местоположението на метокси-групата се наблюдават сигнали за 15 въглеродни атома. Резултатите са представени в таблица 3.



Фиг. 13 ^{13}C -ЯМР спектър на лигандите L2 (а) и L3 (б)

IV.2.2. ^1H - и ^{13}C -ЯМР-спектри на комплексите NdL2 и NdL3.

При отнасянето на протонния и въглеродния спектър на лигандите и техните комплекси е най-важно да се обърне внимание на позицията на тези атоми, които са повлияни от комплексообразователния процес и чиито резонансни честоти са значително отместени в сравнение с позицията им в спектъра на свободния кумарин. В протонните спектри и на двата комплекса NdL2 (фиг. 14, а) и NdL3 (фиг. 14, б) се наблюдават значителни промени.

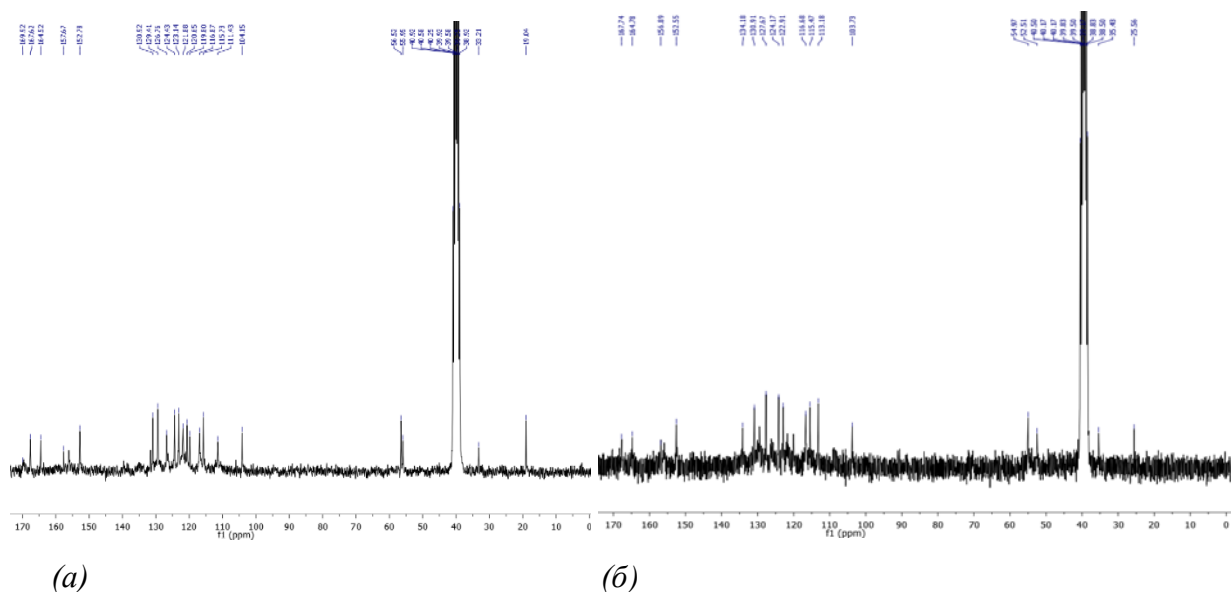


Фиг. 14 Протонни ЯМР спектри на комплексите NdL2 (а) и NdL3 (б)

Поради парамагнитния характер на неодимовия йон, извяващ се в по-широките сигнали, не може да се получи информация за мултиплетността на сигналите както при лигандите.

Сигналите за протоните от кумариновия пръстен и бензилиденовото ядро не са ясно изразени и се появяват като сложен мултиплет в интервала 7,86-6,78 (m) в спектъра и на двата комплекса.

На фиг. 15,а и б са представени ^{13}C –ЯМР-спектрите на комплексите.



Фиг. 15 ^{13}C - ЯМР спектри на NdL2 (а) и NdL3 (б)

В съгласие с литературните данни [3; 4], поради прехода на електронна плътност от хидроксидната група и от карбонилния кислороден атом към Ln(III), се наблюдава

отместване към по-слабо поле на химичните сигнали за въглеродния атом C2 от карбонилната група, и за въглеродния атом C4, свързан с хидроксидната група. Сигналите за останалите въглеродни атоми са слабо повлияни от комплексообразуването. Промените, наблюдавани в спектъра на комплексите, потвърждават образуването на връзка на металния йон с карбонилната група от лактонния пръстен и с фенолатния анион на четвърто място. Сигналят за протоните от молекулите вода се припокриват със сигнала за метокси групата и се появяват като широк сигнал. В спектъра на комплексите се появяват нови сигнали, които вероятно са сигнали от молекули етанол, предложени на основата на елементния анализ.

Данните от анализа са представени в Таблица 3. Маркирани са въглеродните атоми в молекулата на комплексите, при които отместването спрямо спектъра на лиганда е най-значимо, т.е. тези, които се повлияват най-силно от комплексообразуването.

Таблица 3 ¹³C- ЯМР-спектрални данни

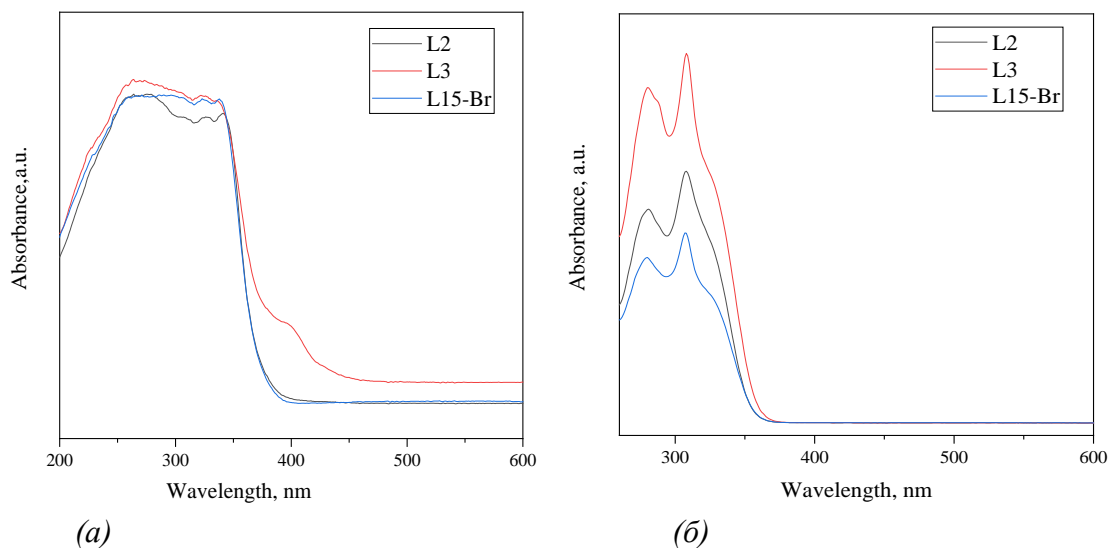
| Атом | Сигнали, ppm | | | |
|------------------|--------------|---------------|--------|---------------|
| | L2 | NdL2 | L3 | NdL3 |
| C2/C2' | 164,5 | 167,62 | 165,15 | 167,84 |
| C3/C3' | 105 | 103,74 | 104,3 | 103,71 |
| C4/C4' | 164 | 164,11 | 164,76 | 164,92 |
| C5/C5' | 124,08 | 122,74 | 123,85 | 123 |
| C6/C6' | 124,17 | 124,02 | 123,68 | 124,37 |
| C7/C7' | 132 | 131,17 | 131,8 | 134,31 |
| C8/C8' | 116 | 115,32 | 115,9 | 115,32 |
| C8a/C8a' | 152 | 152,37 | 152,16 | 152,63 |
| C4a/C4a' | 118 | 116,46 | 117,94 | 116,77 |
| C9 | 33 | 32,79 | 35,23 | 35,67 |
| C10 | 128,61 | 130,52 | 131,5 | 131 |
| C11 | 157 | 157,27 | 127,7 | 127,68 |
| C12 | 111 | 111,02 | 113,4 | 113,06 |
| C13 | 127 | 126,36 | 157,28 | 158,87 |
| C14 | 120 | 119,39 | 113,4 | 113,06 |
| C15 | 128,68 | 129 | 127,7 | 127,68 |
| OCH ₃ | 56 | 56,11 | 54,92 | 55,17 |

V. Оптични свойства на бис-кумарините L2, L3 и L15-Br и техните комплекси

V.1. УВ/Вис абсорбция

V.1.1. Абсорбционни УВ/Вис спектри на лигандите

За бис-кумарините L2, L3 и L15-Br са снети спектри на прахови проби (фиг. 16,а) и в разтвор на DMSO (фиг. 16,б).



Фиг.16 UV/Vis абсорбционни спектри на лигандите L15-Br, L3, L2 в твърдо състояние (а) и разтвори (б) в DMSO

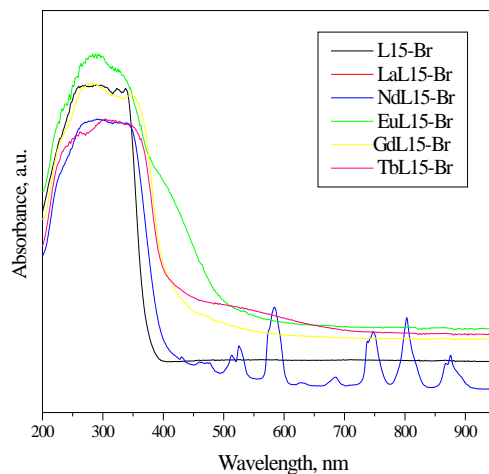
Абсорбционните спектри на лигандите в твърдо състояние (фиг. 16, а) не показват съществени различия. Основният максимум при поглъщането на светлина и при трите бискумарина L2, L3 и L15-Br е в интервала 260-340 nm в резултат на поглъщане на енергия от хромофорната система на кумарина.

Абсорбционните спектри на разтворите (фиг. 16, б) на лигандите в DMSO ($9 \cdot 10^{-5}$ M) показват две ивици при около 280 и 308 nm, които най-вероятно са резултат от влиянието на разтворителя.

V.1.2. Абсорбционни спектри на Ln(III) (Ln = La, Nd, Gd, Eu, Tb) комплекси на бискумарина L15-Br

V.1.2.1. Абсорбционни UV/Vis спектри на прахови проби

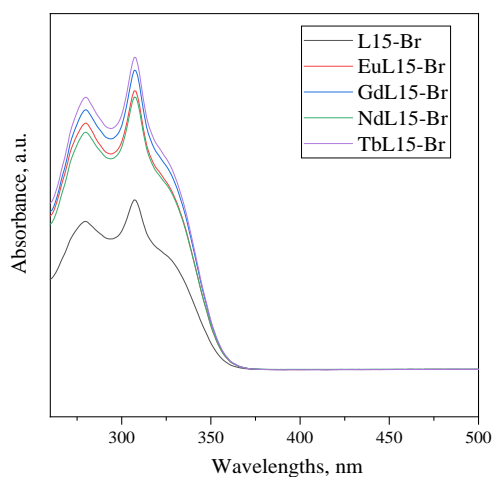
На фиг. 17 са представени абсорбционните спектри на прахови проби от свободния лиганд L15-Br и неговите Ln(III) комплекси (Ln= La, Nd, Eu, Gd, Tb).



Фиг. 17 УВ/Вис абсорбционни спектри на лиганда *L15-Br* и неговите комплекси с *Ln* (*La*, *Nd*, *Eu*, *Gd*, *Tb*)

Основният максимум на абсорбция на светлината, дължащ се на π - π^* преход в хромофорната система на кумариновия лиганд, е в интервала 260 - 350 nm. При комплексите се наблюдава абсорбция в целия интервал 200-900 nm с максимум около 350 nm. Комплексът NdL15-Br се отличава от останалите комплекси: освен широката ивица около 300 nm, отговаряща на пренос на заряд и π - π^* преходи в лиганда [18; 19; C2], се наблюдават и нискоинтензивни ивици във видимата и в близката инфрачервена област в интервала 430-900 nm. Абсорбционните ивици на Nd(III) във видимия спектър и в близката инфрачервена област са в резултат на преходи от основното състояние $^4I_{9/2}$ до възбудените J- нива на 4f-орбиталите [18; 19; C2].

V.1.2.2. Абсорбционни УВ/Вис спектри на разтвори



Фиг. 18 Абсорбционни спектри на лиганда *L15-Br* и комплексите му с *Ln* (*Nd*, *Eu*, *Tb*, *Gd*) в *DMSO*

Наблюдават се еднакви по форма абсорбционни ивици, центрирани при 280 и 308 nm, и рамо при около 329 nm. Подобие то в спектрите на комплексите и на лиганда дава основание да предположим, че абсорбцията на светлина е в резултат на π - π^* преход в лиганда, поради факта, че лантаноидните йони се характеризират със слаба абсорбция в ултравиолетовата област [20].

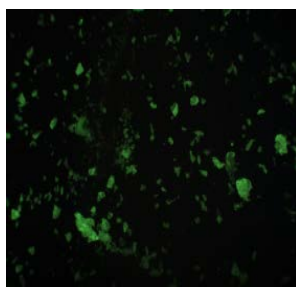
V.2. Емисионни спектри

V.2.1. Възбуждане и емисия на лантаноидните комплекси с L15-Br, LnL15-Br (Ln=Ce, Nd, Eu, Tb)

Измерени са спектрите на възбуждане и емисия на прахови проби на комплексите с Nd(III), Ce(III) и Tb(III) при стайна температура.

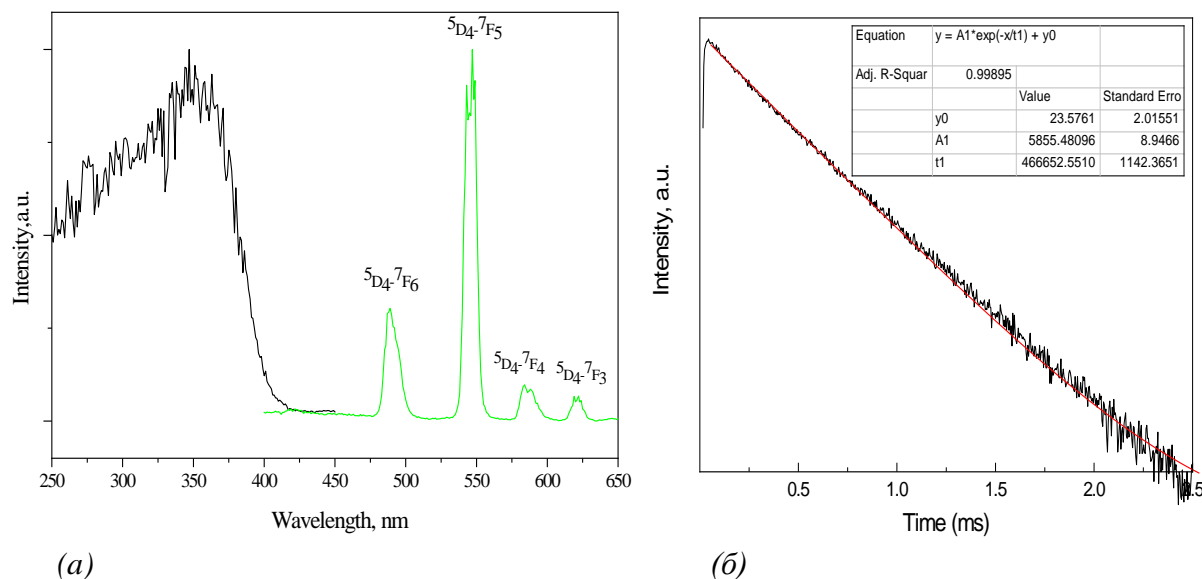
V.2.1.1. Комплекс TbL15-Br

При възбуждане на пробата TbL15-Br с УВ светлина се наблюдава зелена луминесценция, представена на снимката от флуоресцентен микроскоп (фиг. 19).



Фиг. 19 Прахова проба от TbL15-Br (флуоресцентен микроскоп; $\times 1600$)

На фиг. 20,а е представен спектърът на възбуждане, снет в интервала 200 - 450 nm, и емисионният спектър на праховата проба.



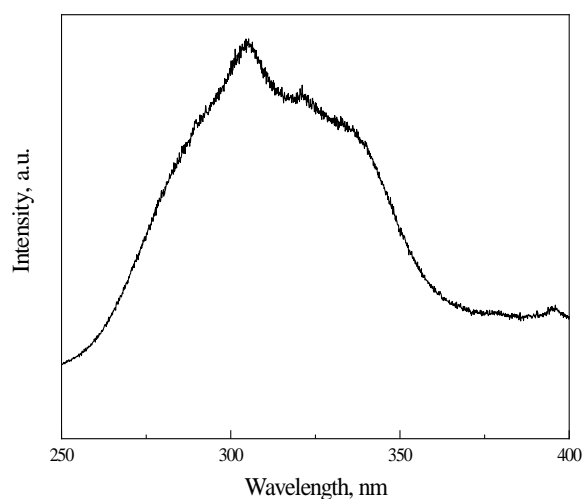
Фиг. 20 TbL15-Br: Спектър на възбуждане ($\lambda_{\text{exc}}=544 \text{ nm}$) и емисия ($\lambda_{\text{em}}=350 \text{ nm}$)(а); Моно-експоненциална крива на разпад ($\tau= 0,465 \text{ ms}$ или $465 \mu\text{s}$) (б)

В спектъра на възбуждане се наблюдава широка ивица с максимум при около 350 nm, която може да бъде приписана на $\pi\text{-}\pi^*$ електронни преходи в ароматния пръстен на кумарина в комплекса.

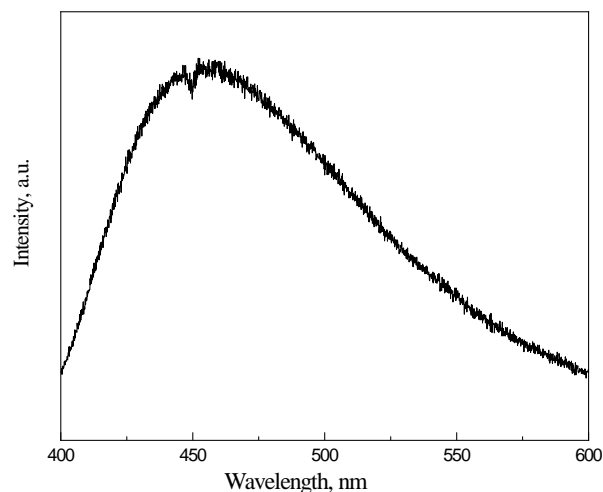
В емисионния спектър се наблюдават характерните за тербиевия йон преходи между най-ниското възбудено състояние $^5\text{D}_4$ и най-високото основно $^7\text{F}_0$ и следващите $^7\text{F}_J$ ($J=0-6$) [21; 22]. Съответно ивиците при 489, при 583 и 588 и при 621 nm отговарят на преходите $^5\text{D}_4\text{-}^7\text{F}_6$, $^5\text{D}_4\text{-}^7\text{F}_4$, $^5\text{D}_4\text{-}^7\text{F}_3$. Най-интензивната ивица при 547 nm е в резултат на високоинтензивния преход $^5\text{D}_4\text{-}^7\text{F}_5$. Разцепването на ивиците може да се дължи както на несиметрични Tb(III) йони, така и на нехомогенно обкръжение в лигандното поле. Кривата на разпад има моноекспоненциален характер (фиг. 20,б), като измереното време на живот на емитиращото $^5\text{D}_4$ ниво е 0,465 ms или 465 μs . Тези наши резултати са представени в [18; С2; Д8].

V.2.1.2. Комплекс CeL15-Br

Абсорбира в UV-областта на електромагнитния спектър. Спектърът на възбуждане е получен след задаване на емисия при 457 nm (фиг. 21,а). В емисионния спектър (фиг. 21,б) се наблюдава широка ивица във видимата област с максимум при около 450 nm, в резултат на d-f преходи. Измереното време на живот е 0,573 μs .



(a)

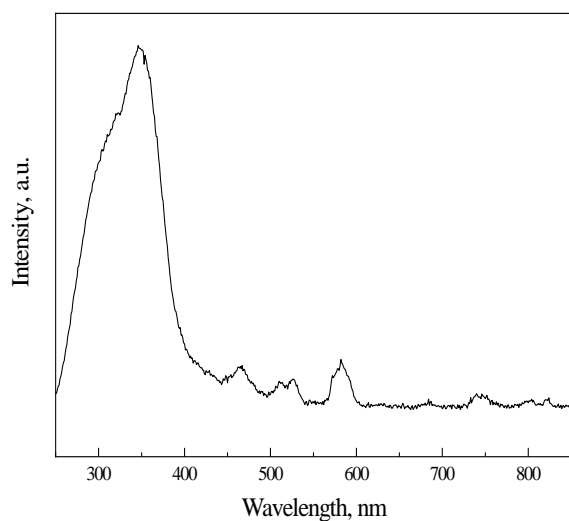


(б)

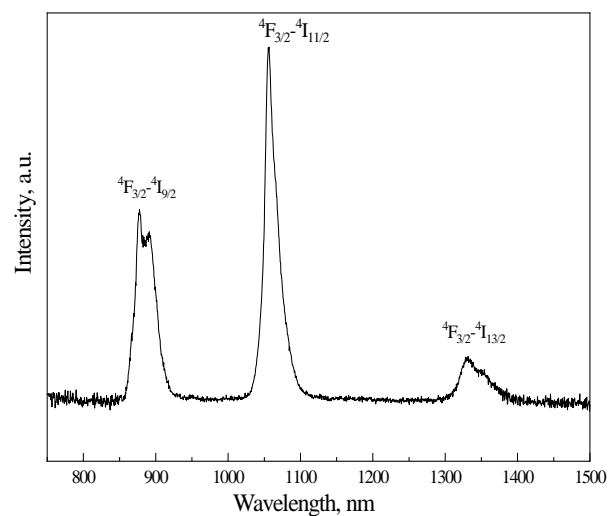
Фиг. 21 CeL15-Br: Спектър на възбуждане $\lambda_{em} = 457$ nm (a) и спектър на емисия $\lambda_{ex} = 304$ nm (б)

V.2.1.3 Комплекс NdL15-Br

Спектрите на възбуждане и на емисия на прахова проба от NdL15-Br са представени на фиг. 22, а и б.



(a)



(б)

Фиг. 22 NdL15-Br: Спектър на възбуждане, $\lambda_{em} = 1055$ nm (a) и спектър на емисия $\lambda_{ex} = 348$ nm (б)

Спектърът на възбуждане е получен чрез задаване на емисия при 1055 nm (преход ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$). Наблюдава се ивица при 300 nm, отговаряща на пренос на заряд и π - π^* преходи в лиганда [18], както и нискоинтензивни ивици в интервала 430-800 nm, отговарящи на f-f преходи от йона.

В емисионния спектър се наблюдават характерните за йона преходи в близката ИЧ-област, с най-интензивната ивица при 1055 nm, отговаряща на преход ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$. Останалите две по-слабо интензивни ивици при около 878 и 1331 nm отговарят на преходи ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ и ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ [23; 24]. Кривата на разпад има моноекспоненциален характер, като беше измерено време на живот на емитиращото ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ ниво 2,506 μ s.

В таблица 4 са обобщени данните за времената на живот на емитиращите нива на съответните йони в CeL15-Br, NdL15-Br и TbL15-Br комплекси, включително данните за прахова проба от EuL15-Br. Допълнителни обсъждания върху експерименталните данни за Eu(III) и Tb(III) комплекси в разтвор са представени по-долу в следващата част на текста.

Таблица 4 Луминесценция на прахови проби на комплексите и времена на живот

| Комплекс | λ_{ex} , nm | λ_{em} , nm | Време на живот, μ s |
|----------|---------------------|---------------------|-------------------------|
| CeL15-Br | 304,0 | 457,0 | 0,573 |
| NdL15-Br | 348,0 | 1055,5 | 2,506 |
| EuL15-Br | 310,0 | 612,0 | 198,0 |
| TbL15-Br | 350,0 | 544 | 465,0 |

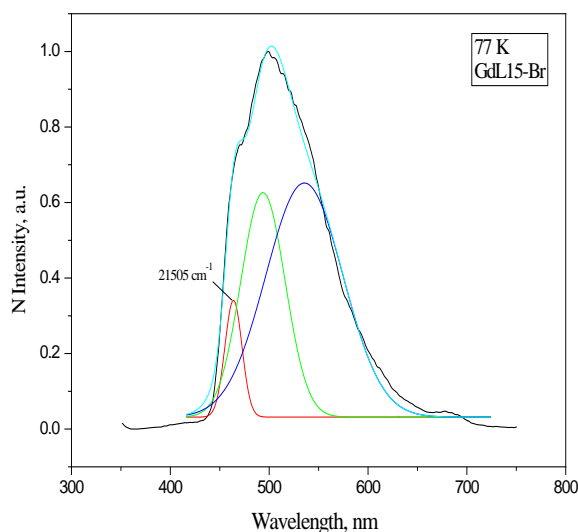
V.2.2. Определяне на енергията на триплетното състояние на монодепротонирания лиганд L15-Br

Енергията на триплета на лиганда играе съществена роля при осъществяването на луминесценция чрез Ln(III) йоните. Високата енергия за $E_{T(0-0)}$ спрямо емитиращото ниво на Ln(III) йон не води до добър пренос на енергия. Когато двете нива са твърде близо едно спрямо друго е възможен нежелан обратен пренос на енергия от емитиращото ниво на Ln(III) йон към триплета.

Изследванията бяха извършени чрез използване на комплекса GdL15-Br, получен по същата синтетична процедура, както и останалите комплекси на L15-Br. Елементният анализ и ИЧ спектрите показват, че комплексите са изоструктурни, но при комплекса на Gd(III) не се наблюдава луминесценция от Gd(III) йоните. Тъй като 4f-нивата на Gd(III) се намират над триплетните нива на лиганда, при Gd(III) не се наблюдава метал-центрирана емисия. Освен това, присъствието на тежък парамагнитен йон повишава скоростта на вътрешно-системен преход от синглет към триплет, поради смесване на триплетно и синглетно състояние (т.нар. “парамагнитен ефект”) [25].

За определяне на енергията на триплетното състояние на лиганда HL^- беше снет спектърът на фосфоресценция на GdL15-Br при 77K (фиг. 23). При стайна температура се наблюдава единствено флуоресценция на лиганда в комплекса, докато при 77 K преимуществено се наблюдава фосфоресценция от лиганда в комплекса. При такава температура влиянието на разтворителя върху триплетното ниво е пренебрежимо. Измерването беше направено в разтвор на DMSO в режим на отлагане. Този режим позволява да се преодолеят пречения от възможна флуоресценция, дори и при 77 K.

Флуоресценцията е краткотривен процес и когато се заснема спектъра в режим на отлагане, се наблюдава единствено дълготривата фосфоресценция.



Фиг. 23 Коригиран и нормализиран фосфоресцентен спектър на лиганд HL^- в $GdL15-Br$ в DMSO при 77K ($\lambda_{ex} = 340\text{ nm}$)

Чрез Гаусово напасване (деконволюция, разлагане на ивицата на фосфоресценция като се приема Гаусово разпределение) на максимумите в спектъра на фосфоресценция на монодепротонирания лиганд в комплекса беше получена стойността за енергията на триплетното ниво на лиганда 21505 cm^{-1} . Трите ивици (фиг. 23) дават вибрационните преходи 0-0, 0-1, 0-2. Енергията на първия преход е тази, която се посочва като енергия на триплетното състояние, $E_{T(0-0)}$. Експериментът би могъл да се извърши и само с лиганд, но получените резултати за стойността на енергията на триплетта не биха били коректни. Измереното време на живот на триплетта е $2,4296\text{ ms}$.

Сравнение с данни от настоящия дисертационен труд и стойности за енергията на триплетта на подобни 4-хидрокси-бискумаринови съединения, получени при други изследвания [26], е представено в Таблица 5. При изследване на комплексообразуването на лиганд $3,3'-[(4\text{-хидроксибензилметил)бис-(4\text{-хидрокси-2H-1-бензопиран-2-он)}]$, H_3L , с лантаноиди е определена енергията на триплетта в прахова проба и в разтвор на етанол чрез използване на $La(III)$ комплекс с монодепротонирания лиганд H_2L^- , в който OH от бензилиденовия пръстен участва в координацията, а двете фенолни OH групи не участват, т.е. молната формула е $La(H_2L)_3$. Получените стойности в разтвор на етанол и в твърдо състояние са съответно $\sim 22\,800\text{ cm}^{-1}$ и $\sim 19\,000\text{ cm}^{-1}$ [26]. За определяне на енергията на триплетта на друг лиганд, $3,3'-[(4\text{-хлорофенилметил)бис-(4\text{-хидрокси-2H-1-бензопиран-2-он)}]$, H_2L , който се различава от използвания от нас лиганд $3,3'-[(4\text{-бромфенилметил)бис-(4\text{-хидрокси-2H-1-бензопиран-2-он)}]$ само по вида на халогенния атом като заместител, е използвана прахова проба на неговия $Gd(III)$ комплекс, $Gd(HL)_3$.

Резултатите показват, че енергията на триплетното ниво на монодепротонирания 3,3'-[(4-хлорофенилметил)бис-(4-хидрокси-2Н-1-бензопиран-2-он)], HL^- , е $20\,903\text{ cm}^{-1}$ [27]. Тази стойност е с около 600 cm^{-1} по-малка от получената от нас за монодепротонирания L15-Br (Таблица 5).

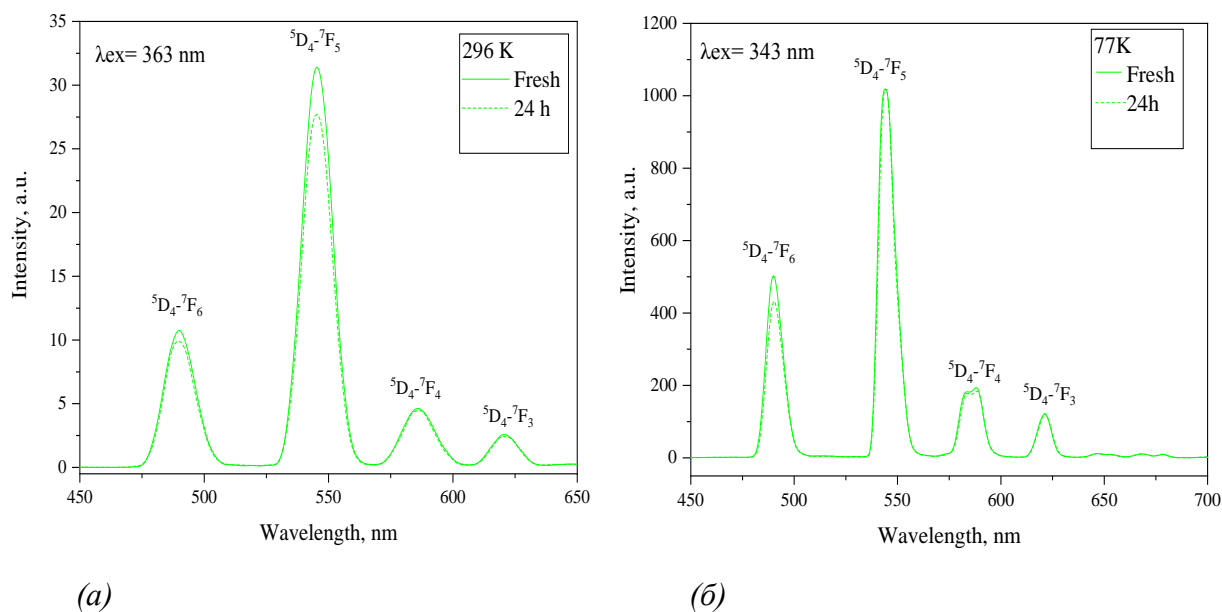
Таблица 5 Данни за енергията на триплетното ниво на някои бис-кумарини- лиганди

| Бис-кумарин | Символ | Комплекс, формула | Лиганд | Триплетно ниво, E, cm^{-1} | Източник |
|--|--------|-------------------|----------|-------------------------------------|--------------|
| 3,3'-[(4-бромифенил метил)бис-(4-хидрокси-2Н-1-бензо пиран-2-он)] | L15-Br | $Ln(HL)_3$ | HL^- | 21505 | Наст. работа |
| 3,3'-[(4-хлорофенил метил)бис-(4-хидрокси-2Н-1-бензо пиран-2-он)] | L15-Cl | $Ln(HL)_3$ | HL^- | 20903 | 26 |
| 3,3'-[(4-хидроксифенил метил)бис-(4-хидрокси-2Н-1-бензо пиран-2-он)] | L10 | $Ln(H_2L)_3$ | H_2L^- | 22800 (p-p) 19000 (тв.) | 25 |

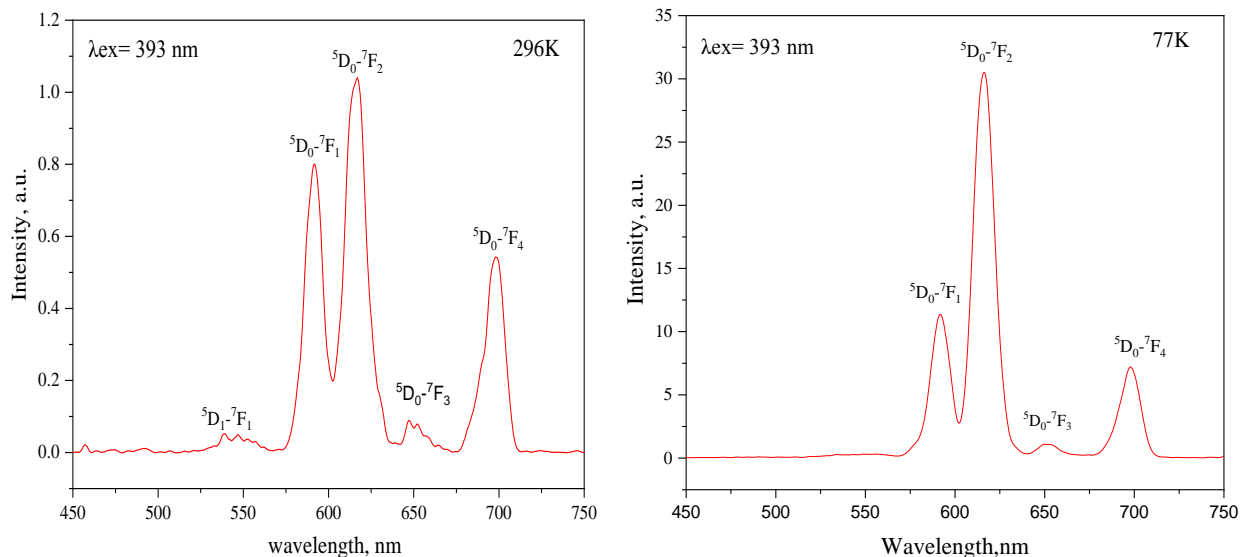
V.2.3. Емисия на TbL15-Br и EuL15-Br в разтвор на DMSO при 296 K и 77 K

Емисионните спектри на пряно приготвени разтвори на TbL15-Br и EuL15-Br в DMSO са получени чрез измерване при стайна (фиг. 24,а и 25,а) и криогенна температура (течен азот) (фиг. 24,б и 25,б).

Спектрите на възбуждане са получени след задаване на емисия при 545 nm и 616 nm, отговарящи на $^5D_4-^7F_5$ (за Tb(III) йон) и $^5D_0-^7F_2$ преходи (за Eu(III) йон).



Фиг. 24 Емисионни спектри на TbL15-Br, снети при 296 K (а) и при 77 K (б) в разтвор на DMSO



(a)

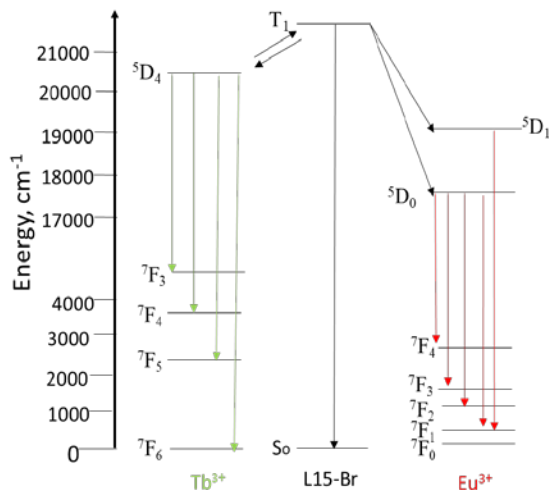
(б)

Фиг. 25 Емисионен спектър на *EuL15-Br*, снет при 296 K (a) и при 77 K (б) в разтвор на *DMSO*

Определянето на енергията на триплета на лиганда L15-Br в разтвор на DMSO, позволява да се оцени възможността за осъществяване на пренос на енергия от лиганда към металния йон в комплекса т.е. антена-ефект. В такива системи интензивната луминесценция на йона е в резултат на междумолекулен пренос на енергия от възбуденото състояние на лиганда до емитиращото ниво на йона.

Според енергетичните диаграми енергията за 5D_4 нивото на Tb(III) йон е $20\,500\text{ cm}^{-1}$, а на Eu(III) йон е $17\,220\text{ cm}^{-1}$ [28]. Тази стойност, сравнена със стойността за енергията на триплетното ниво на монодепротонирания лиганд L15-Br ($21\,505\text{ cm}^{-1}$), показва, че може да се очаква обратен пренос на енергия от най-ниското резонансно ниво 5D_4 на Tb(III) към триплетното ниво на лиганда. Известно е, че такива процеси на обратен пренос на енергия протичат, когато енергията на триплетното ниво на лиганда е по-ниска от $22\,300\text{ cm}^{-1}$ [29]. Според [30], триплетното ниво на лиганда трябва да бъде поне с 2000 cm^{-1} по-високо от излъчващото ниво на Tb(III) йон, за да се минимизира термичната населеност на триплета и да се избегне обратния пренос.

Процеси на обратен пренос на енергия не могат да се очакват при комплекса с Eu(III), поради голямата разлика в излъчващото 5D_0 ниво на Eu(III) и триплета на лиганда ($\Delta = 4285\text{ cm}^{-1}$). Отсъствието на обратен пренос се доказва и чрез близките стойности на времената на живот на комплекса при двете температури на измерване, 296 и 77 K. Според литературни източници [30] енергетична разлика от $4000 - 4400\text{ cm}^{-1}$ е най-подходяща за осъществяването на ефективен пренос на енергия, особено за комплекси с Eu(III). Това се дължи на факта, че високолежащите 5D_1 и 5D_2 нива също могат да приемат енергия. На фиг. 26 е представена опростена енергетична диаграма с вероятните преходи между триплетното ниво на лиганда L15-Br и енергетичните нива на йоните на Eu(III) и Tb(III).



Фиг. 26 Енергетична диаграма, представяща преходите между триплетното ниво на лиганд L15-Br и енергетичните нива на Ln^{3+} (Eu, Tb)

Анализи при криогенна температура са проведени с цел да бъдат минимизирани процесите на обратен пренос на енергия (фиг. 21,б и 22,б) като пробите са възбудени при 343 nm (TbL15-Br) и 393 nm (EuL15-Br). При тази температура също се наблюдава характерната емисия на Tb(III) и Eu(III) йони, като ивиците при 77 K са по-тесни и с много по-голяма интензивност.

В спектъра на EuL15-Br при ниската температура ивицата при около 538 nm, отговаряща на преход 5D_1 - 7F_1 липсва, т.е. понижаването на температурата минимизира процеси на пренос на енергия през другите нива на йона.

Времената на живот на възбудените нива 5D_4 и 5D_0 , съответно за Tb(III) и Eu(III), са измерени при двете температури и са представени в таблица 6. Кривите на разпад на най-интензивните преходи 5D_4 - 7F_5 за Tb(III) и 5D_0 - 7F_2 за Eu(III) имат моноекспоненциален характер. При TbL15-Br се наблюдава температурна зависимост на времето на живот, което е в съгласие с литературните данни [31]. Получените стойности при 77 K са значително по-високи от тези при 296 K. Значително по-ниските стойности при 296 K най-вероятно са в резултат на обратен пренос на енергия от йона към лиганда, поради малката енергетична разлика. При комплекса на Eu(III) са получени близки стойности на времената на живот при двете температури, т.е. по-ниската температура 77 K не оказва влияние.

Времето на живот е величина, която се влияе и от обкръжението на йона [32]. По-ниските стойности, измерени в разтвор за комплекса TbL15-Br (239-249 μ s), в сравнение с прахообразната проба (465 μ s) могат да са в резултат на влиянието на разтворителя [32].

Таблица 6 Данни за време на живот, μ s, за разтвори на TbL15-Br и EuL15-Br в DMSO

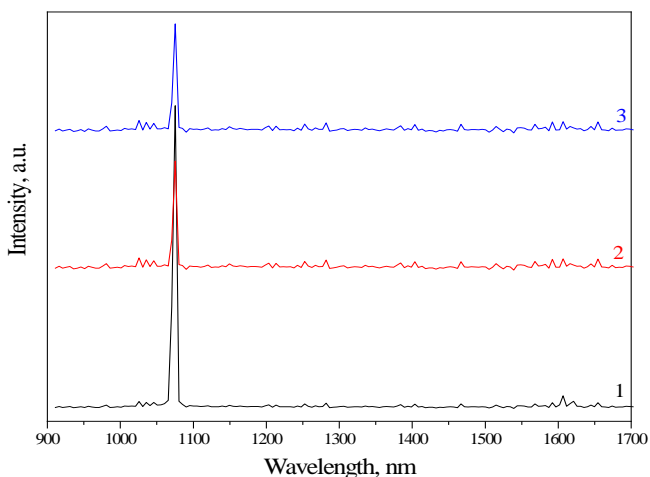
| Комплекс | Време на живот, μ s |
|-----------------------------------|-------------------------|
| TbL15-Br - 296 K (пресен разтвор) | 238,97 |
| TbL15-Br - 296 K (след 24 часа) | 248,83 |

| | |
|-----------------------------------|---------|
| TbL15-Br - 77 K (пресен разтвор) | 3014,7 |
| TbL15-Br – 77 K (след 24 часа) | 2652,27 |
| EuL15-Br – 296 K (пресен разтвор) | 1054,6 |
| EuL15-Br – 77 K (пресен разтвор) | 1341,4 |

V.2.4. Емисия на комплекси, вградени в матрица

Получените филми от вградения в матрица от поли(метилметакрилат) NdL15 комплекс (описани в приложение 1) [33; Д5], показват силна абсорбция в UV областта с максимум около 300 nm и добра светлинна пропускливост над 400 nm.

Характеристичната за Nd(III) йон емисия се наблюдава в интервала 850-1100 nm (фиг. 27) при възбуждане на пробата с дължина на вълната 532 nm. Силно интензивната ивица при 1074 nm, дължаща се на ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ преход се наблюдава в спектъра на чистия комплекс NdL15 (фиг. 27,(3)), както и в спектъра на двата NdL15/PMMA филма (фиг. 27, (1) и (2)). Това позволява приложението на такива материали в Nd:YAG лазери [22] и усилватели [34]. Обикновено този преход се наблюдава при дължина на вълната под 1065 nm [22; 34], докато при нашия комплекс беше наблюдавано батохромно (червено) отместване (1074 nm), вероятно дължащо се на полярност на разтворителя. Ивиците при 1026, 1037 и 1049 nm са в резултат на разцепването на ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$. Подобно разцепване на този преход в мултиплет е наблюдавано при [34]. Много слабата ивица при 980 nm може да бъде приписана на преход ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ и дублета при 1384 и 1404 nm на преход ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ [22; 35; 36]. Преходът ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ е в границите на телекомуникационния прозорец [21], но за съжаление при нашия комплекс този преход е много слаб. Независимо от това, луминесценцията на комплекса и силно интензивната емисия при 1074 nm показват, че матрицата PMMA не се отразява върху оптичните свойства на комплекса.

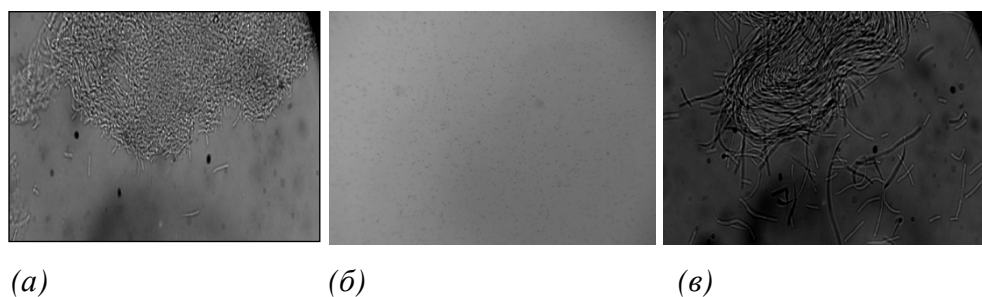


Фиг. 27 Емисионни спектри на NdL15 във филм, получен от изходен PMMA (1), NdL15 във филм от *in situ* получен PMMA (2) и чист NdL15 (3); $\lambda_{ex} = 532$ nm, Nd:YAG

VI. Антибактериална активност

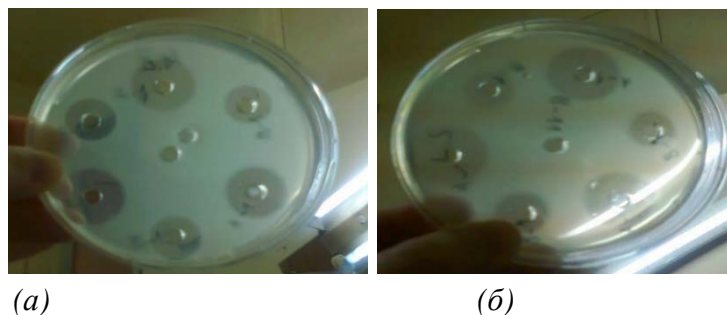
При проведените от нас *in vitro* експерименти с трите Грам(+) бактериални щама: *Bacillus Mycoides*, *Bacillus Subtilis* и *Sarcina Lutea* и един Грам(-) шам *Escherihia Coli* чрез приложения двойно-слоен агар-дифузионен метод [37] са получени резултатите, представени в текста.

Bacillus Mycoides и *Bacillus Subtilis* представляват едри пръчковидни клетки, а *Sarcina Lutea* има сферична форма. Развиват се в аеробни и анаеробни условия и образуват устойчиви спори. Микроскопски снимки на бактериите са показани на фиг. 28.



Фиг. 28 Микроскопски снимки на *B. Subtilis* (а), *S. Lutea* (б) и *B. Mycoides* (в)

Установените зони на инхибиране са показани на примера на две от изследваните бактерии, *B. Mycoides* и *S. Lutea*, на фиг. 29. Добре се виждат различните размери на ореолите, резултат от действието на изследваните вещества, разтворени в DMSO с различна концентрация на разтвореното вещество.



Фиг. 29 Експериментални зони на инхибиране на бактерии (а) *B. Mycoides* и (б) *S. Lutea*

VI.1. Антибактериална активност на лигандите L2, L3, L15 и техните комплекси

Резултатите, получени от изследването на антибактериалното действие на изходните лиганди L2, L3 и L15, новосинтезираните комплекси, контрола DMSO, както и на изходните лантаноидни нитрати спрямо посочените три щама са представени в таблица 7 [38; Д6; Д3]. Установено беше, че лантаноидните соли не оказват влияние върху развитието на бактериите и затова ефектът на металния йон може да бъде пренебрегнат, тъй като

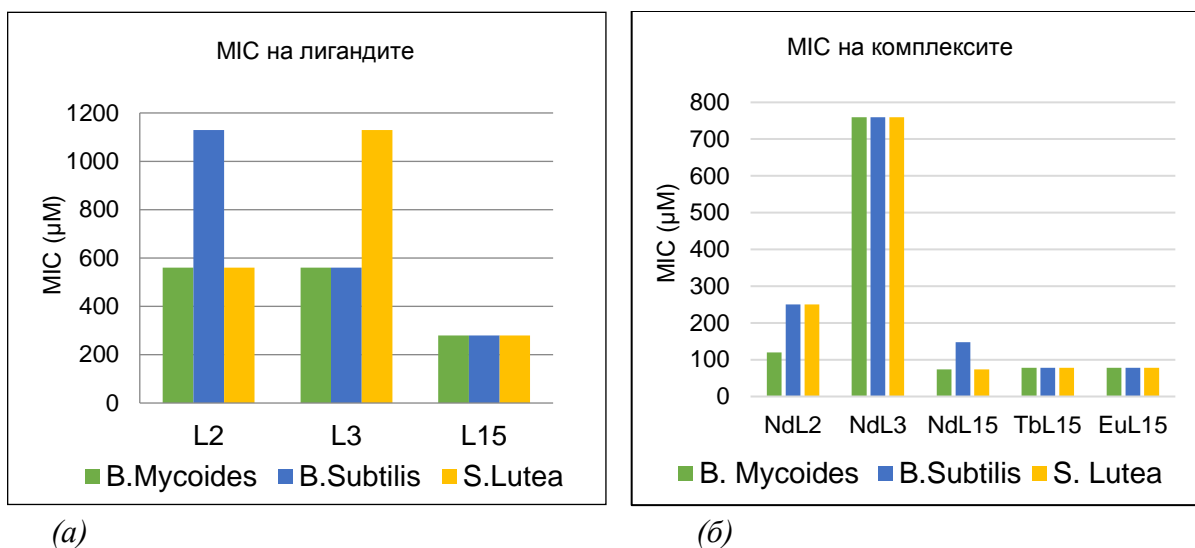
веществата очевидно нямат антибактериално действие. Оказа се, че активността на всички тествани от нас съединения спрямо тази на стандартния антибиотик Ciprofloxacin е значително по-ниска.

Таблица 7 Активност на съединенията спрямо *B. Mycooides*, *B. Subtilis* и *S. Lutea*, представена чрез минималната инхибираща концентрация, MIC, μM , и чрез зоната на инхибиране, mm

| Бактерия | <i>B. Mycooides</i> | | <i>B. Subtilis</i> | | <i>S. Lutea</i> | |
|---|--------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|
| | MIC, μM | mm\pmSD | MIC, μM | mm\pmSD | MIC, μM | mm\pmSD |
| <i>L2</i> | $5,6 \times 10^2$ | 8,5 \pm 1,1 | $11,3 \times 10^2$ | 9,6 \pm 1,1 | $5,6 \times 10^2$ | 7,8 \pm 1,6 |
| <i>NdL2</i> | $1,2 \times 10^2$ | 7,0 | $2,5 \times 10^2$ | 7,6 \pm 0,91 | $2,5 \times 10^2$ | 8,4 \pm 1,01 |
| <i>L3</i> | $5,6 \times 10^2$ | 7,2 \pm 0,4 | $5,6 \times 10^2$ | 8,5 \pm 1,2 | $11,3 \times 10^2$ | 10,6 \pm 2,1 |
| <i>NdL3</i> | $7,6 \times 10^2$ | 7,7 \pm 1,09 | $7,6 \times 10^2$ | 8,2 \pm 1,28 | $7,6 \times 10^2$ | 7,4 \pm 0,79 |
| <i>L15</i> | $2,8 \times 10^2$ | 9,4 \pm 1,4 | $2,8 \times 10^2$ | 8,7 \pm 1,7 | $2,8 \times 10^2$ | 10,1 \pm 1,9 |
| <i>NdL15</i> | $0,74 \times 10^2$ | 8,5 \pm 1,1 | $1,48 \times 10^2$ | 9,6 \pm 1,1 | $0,74 \times 10^2$ | 7,8 \pm 1,6 |
| <i>TbL15</i> | $0,78 \times 10^2$ | 9,4 \pm 1,4 | $0,78 \times 10^2$ | 8,7 \pm 1,7 | $0,78 \times 10^2$ | 10,1 \pm 1,9 |
| <i>EuL15</i> | $0,78 \times 10^2$ | 7,2 \pm 0,4 | $0,78 \times 10^2$ | 8,5 \pm 1,2 | $0,78 \times 10^2$ | 10,6 \pm 2,1 |
| <i>Ciprofloxacin</i> | 6,04 | | 1,06 | | 23,54 | |
| <i>Ln(NO₃)₃.nH₂O</i> | - | - | - | - | - | - |
| <i>DMSO (контрол)</i> | - | - | - | - | - | - |

От резултатите в таблица 7 се вижда, че комплексите показват по-силно инхибиращо действие в сравнение с това на свободните лиганди. Изключение се наблюдава за комплекса NdL3, при който се наблюдава двукратно понижаване на активността спрямо *B. Mycooides* и *B. Subtilis*. Активността на LnL15 (Ln= Eu, Tb, Nd) е по-висока както спрямо тази на свободния лиганд, така и спрямо активността на комплексите с лигандите L2 и L3. Това вероятно се дължи на наличието на хлорния атом, който допринася за активността на съединенията [10].

Антибактериалното действие на лигандите и комплексите е илюстрирано и чрез хистрограми, представени на фиг. 30, а и б.



Фиг. 30 Активност на лигандите (а) и на комплексите (б), изразена в µM

VI.2. Някои тълкувания на резултатите

VI.2.1. Устойчивост на щамовете *Bacillus subtilis* и *Sarcina lutea*

Според литературни данни [39; 40] щамовете *Bacillus subtilis* и *Sarcina lutea* произвеждат полизахаридна капсула около колониите си, която има защитна функция. Може да се предполага, че това е причина за по-слабата чувствителност на *Bacillus subtilis* и *Sarcina lutea* спрямо изследваните съединения в сравнение с *Bacillus mycooides*.

VI.2.2. Антибактериална активност на молекулите на лигандите

Проведените изследвания показват, че молекулите на бис-кумарините оказват инхибиращо действие върху растежа и на трите изследвани бактериални щама, *Bacillus subtilis*, *Sarcina lutea* и *Bacillus mycooides*. Според литературни данни структурата на 3,3'-(4-хидроксипензилиден)бис-4-хидроксикумарините е определяща за тяхната антибактериална активност [41]. Предполага се, че наличието на халогенен заместител в кумарина води до повишаване на липофилния характер. Липофилността е важен физикохимичен параметър, който се взема предвид при дизайна на антибактериални агенти, тъй като е тясно свързана с пропускливостта на бактериалната клетъчна мембрана. Литературните данни показват, че броят на заместителите, като и тяхното местоположение в кумариновия пръстен също могат да оказват влияние върху тяхното антибактериално действие [42].

Изследваните от нас лиганди се различават по вида и местоположението на заместителя в бензеновото ядро. При сравнение по-висока активност е отчетена за бис-кумарина L15, като растежът и на трите бактериални щама спира при концентрация на лиганда $2,8 \cdot 10^2$ µM. Двата изомера L2 и L3 по еднакъв начин инхибират растежа на *B. Mycooides*, като наблюдавахме потискане при концентрация на лигандите $5,6 \cdot 10^2$ µM. Лиганд L3 се оказва, че е токсичен за *B. Subtilis* при концентрация $5,6 \cdot 10^2$ µM, а L2 показва два пъти по-ниска

активност. Двукратно по-висока активност срещу *S. Lutea* наблюдавахме за L2 в сравнение с тази на L3. Различията в инхибиращото действие на подобни структурни изомери в литературата се обясняват с окислителни процеси [43].

VI.2.3. Активност на комплексите

Като се има предвид, че нашите експерименти не показаха влияние на лантаноидните нитрати върху изследваните бактерии, а антибактериалната активност на комплексите се оказа по-добра от тази на лигандите, то тя не е резултат от адитивен ефект на лиганда и лантаноидния йон. Това от своя страна може да се счита за още едно доказателство, макар и непряко, за образуването на комплексите.

Активността на комплексите вероятно се дължи на повишената им проникваща способност през клетъчна мембрана на бактериите. За обясняване на повишената активност на комплексите спрямо тази на свободните лиганди и спрямо съответните лантаноидни нитрати е удобна представената в литературата хелатна теория [44]. Според нея хелатът значително намалява заряда на металния йон поради частично поделение на положителния заряд с донорните групи и възможна π -електронна делокализация по целия пръстен на лиганда. Предполага се, че това води до увеличаване на липофилния характер на комплекса, което от своя страна благоприятства навлизането му в липидните слоеве на клетъчната мембрана на бактерията [45].

VI.2.4. Устойчивост на Грам(-) *Escherihia Coli*

Спрямо Грам(-) щам *Escherihia Coli* не беше отчетена активност при нито едно от тестваните съединения. Според [46] клетъчните стени на Грам(-) бактерии не допускат навлизането на молекули с голяма молекулна маса, каквато е масата на изследваните съединения. От друга страна, подобно действие е за очакване и на основа на известната разлика в структурата на Грам(-) и Грам(+) бактерии. Наличието на външна мембрана при Грам(-) бактерии (каквато липсва при Грам(+) бактерии) е обяснение за стабилността им спрямо редица известни използвани в медицината антибиотици.

Приложение 1

Вграждане на NdL15 в органични матрици [32]

Лантаноидните комплекси се използват за вграждане в матрици с цел осигуряване на по-добра стабилност [33]. Според някои литературни източници [35; 47-49], вграждането на комплексите в различни матрици повлиява тяхната термична стабилност и люминесцентно поведение. Често използвани са матриците на основата на poly(methyl methacrylate) (PMMA), който е относително лек, безцветен материал, с добра светопропускливост, отлична УВ –стабилност, химична и термична стабилност, както и добра разтворимост в много органични разтворители. Смята се, че матрици от PMMA могат да засилват люминесцентната интензивност на филмите като повишават фотостабилността на вградените комплекси [50]. Литературните данни показват, че PMMA е използван за вграждане на комплекси на Tb(III) [51], Eu(III) [52] и Nd(III) [53]. Получените композити с вградени Ln(III) комплекси са с потенциално приложение в оптически прибори [54; 55], в частност Nd(III) във вълноводни усилватели и лазери [56].

Получени и охарактеризирани са два типа композити, различаващи се по експерименталната процедура за въвеждане на полимера PMMA. В първия случай PMMA е получен от мономера MMA в присъствието на комплекса, затова е и наречен *in situ* процес, докато във втория случай е използван PMMA (търговски продукт), разтворен в хлороформ. Използван е комплекс със символ NdL15, за който е установен състав, отговарящ на молекулна формула $[\text{Nd}_2\text{L}_3(\text{H}_2\text{O})_4]$ (част II.1.), а не $\text{Nd}(\text{OH})\text{L15}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Резултатите са включени в публикация [33; Д5].

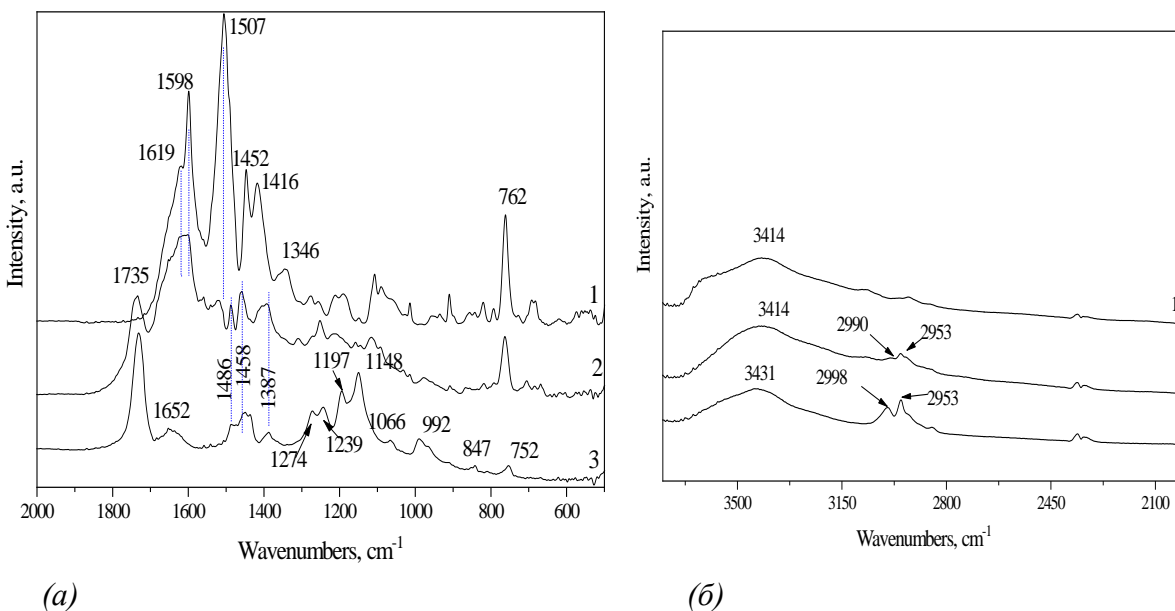
I. Композит, получен при полимеризация на мономера MMA в присъствието на комплекса NdL15

Тези композити са означени в текста със символ, показващ вградения комплекс, и матрицата за вграждане т.е. NdL15/PMMA.

I. 1. ИЧ спектрални данни - доказателство за присъствието на комплекса NdL15 в PMMA матрица

На основа на ИЧ - спектрите на чистия комплекс (1), на композита (2), и на свободната от комплекс матрица (3) в интервала $2000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ (фиг. 31,а) и $4000\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ (фиг. 31,б) е установено:

- (i) присъствие на характеристични за PMMA ивици, потвърждаващи, че полимеризацията на MMA до PMMA е успешна.



Фиг. 31 ИЧ- спектър на чист NdL15 (1), на NdL15/PMMA (2), и на полимер PMMA (3), в интервала $2000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ (а) и $4000 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ (б)

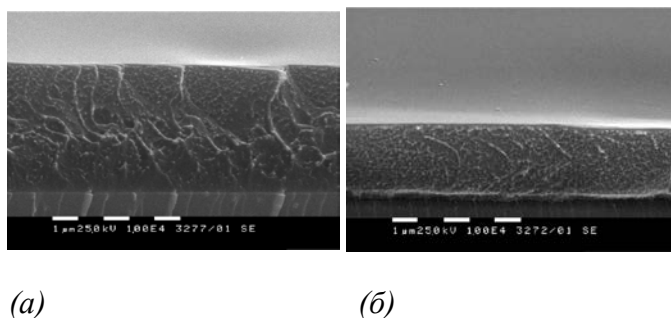
(ii) Най-информативната ивица за наличието на комплекса NdL15 (фиг. 31,а (1)) при 1598 cm^{-1} , приписана на симетричните трептения в карбонилната група, участваща в координация с Nd(III) йон, $\nu_{\text{sym}}(\text{C}=\text{O})$, е с намалена интензивност в спектъра на вградения комплекс (фиг. 31,а (2)) спрямо спектъра на чистия комплекс. Това може да се дължи на ниското съдържание на комплекса в матрицата (1%) и доказва присъствие на комплекса.

(iii) Характеристичните трептения за PMMA също са по-ниско интензивни в спектъра на NdL15/PMMA (фиг. 31,а (2)) спрямо чистия полимер.

I. 2. Морфология на получените филми

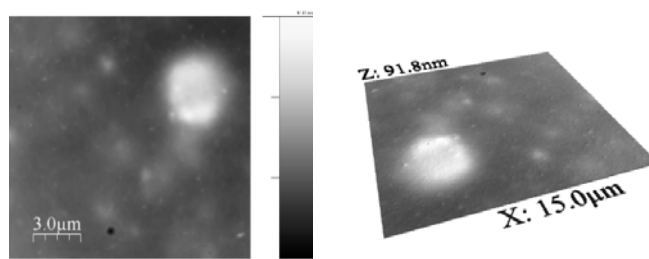
Изследвана чрез микроскопски методи, които показват, че

(i) Филмите върху стъклена подложка, получени чрез два различни метода, въртене и потапяне, не се различават по гладкост, но се различават по дебелина (фиг. 32).



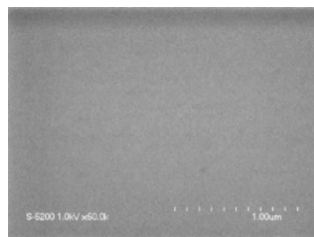
Фиг. 32 SEM снимки на напречен разрез на NdL15/PMMA филми, получени при отлагане чрез въртене (а) и потапяне (б)

Гладка повърхност с равномерно разпределени зърна е показана и чрез AFM-снимките на филм от NdL15/PMMA (фиг. 33).



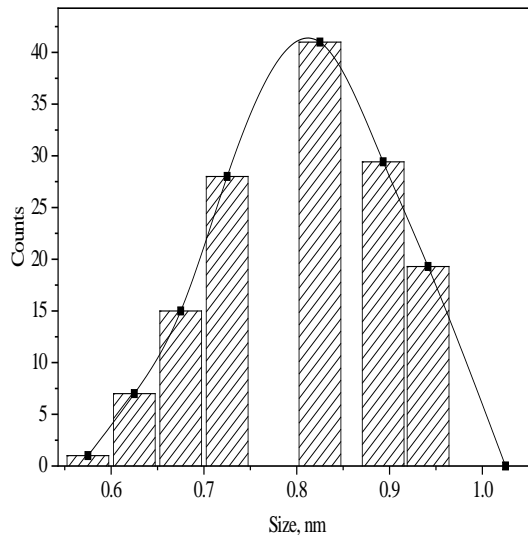
Фиг. 33 AFM снимки на филм от NdL15/PMMA

(ii) Методът на нанасяне на филмите влияе върху дебелината им. По-дебели филми са получени при отлагане чрез въртене (5-7 μm), в сравнение с тези получени чрез потапяне (2-3 μm). Тази тенденция е в съгласие с резултатите, получени при филми на основата на SiO_2 [57]. В случая е приложена само една стъпка на потапяне или въртене, тъй като броят на потапянията увеличава дебелината [57]. Върху SEM-изображението на филм, показано на фиг. 34, се виждат малки зърна едва при увеличение 50 000.



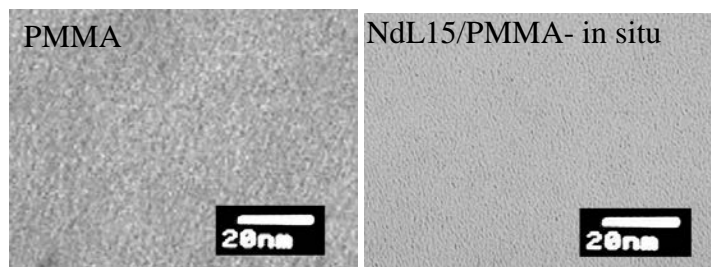
Фиг. 34 SEM снимка на филм от NdL15/PMMA върху стъклена подложка при увеличение 50 000.

(iii) Разпределение на частиците по размери, направено на основа на TEM-снимка, показва, че размерът на зърната във филмите, получени чрез потапяне, е около 0,5-1 nm (фиг. 35). Най-голям е броят на частиците размер около 0,8-0,85 nm.



Фиг. 35 Разпределение на частиците по размери във филми, получени при отлагане чрез потапяне; най-голям е броят на частиците с размер 0,8-0,85 nm

(iv) Сравнението на TEM-снимки на чист PMMA (фиг. 36,а) и на композит NdL15/PMMA (фиг. 36,б) показва вълноподобни образувания при чистия PMMA (фиг. 36,а), докато по повърхността на филм от NdL15/PMMA (фиг. 36,б) се виждат добре разпределени морфологични зърна.



(a)

(б)

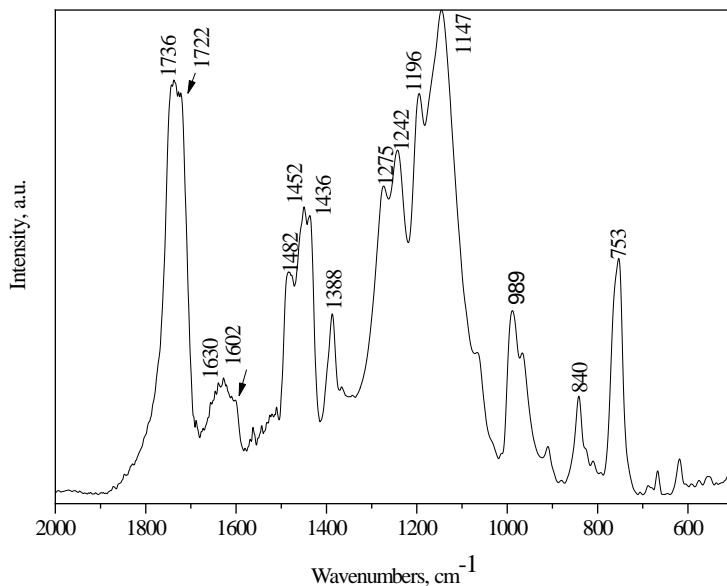
Фиг. 36 TEM изображения на филми, получени при отлагане чрез потапяне (а) чист PMMA и (б) NdL15/PMMA

II. Композит, получен чрез добавяне на комплекса NdL15 към разтвор на PMMA в хлороформ

При получаването е използван изходен разтвор на комплекса NdL15, добавен към разтвор на PMMA (търговски продукт) в хлороформ, затова символът на този композит е NdL15/PMMA/CHCl₃. Съдържанието на вградения комплекс е 1%. Получени са филми от композита.

II.1. ИЧ – спектрални данни

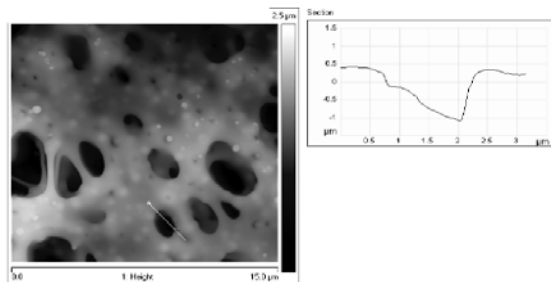
Инфрочервеният спектър на композит NdL15/PMMA/CHCl₃ показва характеристичните абсорбционни ивици на чистата матрица и на комплекса NdL15 (фиг. 37).



Фиг. 37 ИЧ- спектър на NdL15/PMMA/CHCl₃

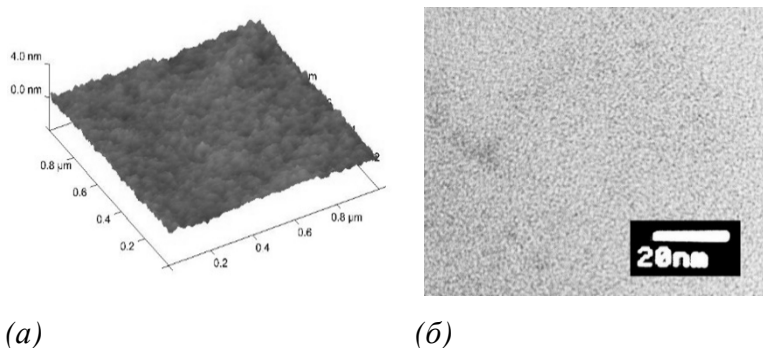
II.2. Морфология на филмите

(ii) Изследванията с атомно-силова микроскопия (сканирана площ 15 μm x 15 μm) на NdL15/PMMA/CHCl₃ филм показват пори, от много малки (0,1 x 0,2 μm), до такива с размери 1x2 μm или дори по-големи (фиг. 38). Може да се предполага, че са в резултат от изпарението на разтворителя при получаването на филма. Подобна стъпка присъства и при получаването на PMMA/NdL15 филмите, но PMMA/NdL15 филмите са гладки и хомогенни и там не се наблюдават такива големи по размер пори (фиг. 33). Дълбочината на порите може да се оцени чрез секционния анализ и варира между 0,2–2 μm (фиг. 358).



Фиг. 38 AFM картина ($15 \times 15 \mu\text{m}$) на NdL15/PMMA/ CHCl_3 филм със секционен анализ (в дясно)

(ii) Зърниста структура се наблюдава на снимка от атомно-силов микроскоп с площ $1 \times 1 \mu\text{m}$ (фиг. 39,а); зърната са с размер между 1-2 nm (не се наблюдават при изображения с размер $15 \times 15 \mu\text{m}$) (фиг. 38). Височината на образуванията е не повече от 2-3 nm, като се има пред вид скалата на картината $1 \times 1 \mu\text{m} \times 4 \text{ nm}$ (фиг. 39,а). Зърниста структура се наблюдава и при TEM-снимки (фиг. 39,б). Може да се предполага, че тази зърниста структура най-вероятно се дължи на присъствието на NdL15 комплекс. Рентгенопрахов анализ на монокристал на подобен бис-кумарин (единствената разлика е, че Cl е заместен от OH) показва обем на елементарната клетка припл. 1 nm^3 . Обемът на зърнистите образувания, които се виждат на фиг. 36,б, е с големина от същия порядък и дава основание да се предположи наличие на олигомери от 2 - 4 NdL15 единици. При това предположение трябва да се има предвид и ниското съдържание на комплекса в матрицата.



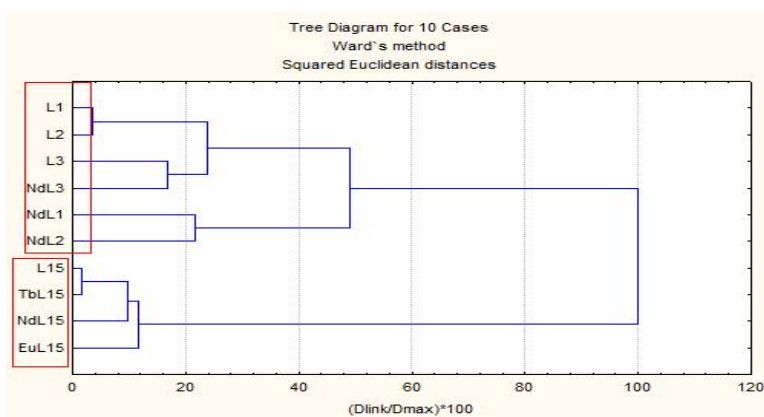
Фиг. 39 Снимки на филм от NdL15/PMMA/ CHCl_3 (а) AFM ($1 \times 1 \mu\text{m}$) и TEM (б)

Приложение 2

Статистическа оценка на антибактериалната активност на лигандите и техните комплекси

Направена е статистическа оценка на антибактериалната активност на свободните лиганди и техните лантаноидни комплекси [38: С3]. Както се вижда от изходните първични данни, токсичността на лигандите спрямо всички тествани бактерии е по-ниска спрямо тази на техните метални комплекси.

На фиг. 40 е показана йерархична дендограма на клъстериране на съединенията. Формирани са три основни клъстера: К1: (L1, L2, L3, NdL3); К2 : (NdL1, NdL2); К3: (L15, TbL15, NdL15, EuL15). Първият клъстер К1 се характеризира с най-ниската активност на съединенията спрямо трите бактериални щамове (средни стойности спрямо всяко бактерия за членовете в клъстера са 620; 915; 762,5). Вторият клъстер се отличава със умерена токсичност (средни стойности 202,5; 267,5; 267,5) и третият клъстер К3 с най-висока активност (средни стойности 127,5; 146; 127,5).



Фиг. 40 Дендограма на клъстериране на съединенията на основата на тяхната антибактериална активност

За оценка на връзката между отделните бактерии, е направен корелационен анализ на получените данни. Резултатите са представени в таблица 8. Може да се направи извода, че *B. Mycoides* реагира по подобен начин както *B. Subtilis* и *S. Lutea* на токсичността на съединенията, но се наблюдава различие в поведението между *B. Subtilis* и *S. Lutea*.

Възможна причина за такова поведение може да се крие в разликите в морфологията на двете бактерии, а именно *S. Lutea* са сферични, а *B. Subtilis* са пръчковидни.

Таблица 8 Корелационна матрица на бактериалните щамове

| Бактерия | <i>B.Mycoides</i> | <i>B.Subtilis</i> | <i>S.Lutea</i> |
|-------------------|-------------------|-------------------|----------------|
| <i>B.Mycoides</i> | 1.00 | | |

| | | | |
|------------|------|------|------|
| B.Subtilis | 0.85 | 1.00 | |
| S.Lutea | 0.86 | 0.65 | 1.00 |

VIII. Изводи, Заключение

VIII. 1. Изводи

Проведените експериментални изследвания и получените резултати позволяват да се направят следните изводи

1. Чрез прилагането на несложни синтетични процедури за пръв път са синтезирани комплекси на Nd(III) с новосинтезирани лиганди 3,3'-[(2-метоксифенилметилден)бис-(4-хидрокси-2Н-1-бензопиран-2-он)], **L2**, 3,3'-[(4-метоксифенилметилден)бис-(4-хидрокси-2Н-1-бензопиран-2-он)], **L3**, 3,3'-[(4-хлорофенилметилден)бис-(4-хидрокси-2Н-1-бензопиран-2-он)], **L15**, както и комплекси на Ce(III), La(III), Nd(III), Eu(III), Tb(III), Gd(III) с 3,3'-[(4-бромифенилметилден)бис-(4-хидрокси-2Н-1-бензопиран-2-он)], **L15-Br**. Установено е, че комплексите са рентгеново аморфни, вероятно поради големите размери на лигандите, които не са в състояние да формират подредена структура.
2. Чрез спектрален анализ (ИЧ- и ЯМР-спектроскопия) е потвърдено координирането на лигандите към лантаноидните йони чрез хидроксидния кислороден атом и карбонилния кислороден атом на 4-хидрокси-бис-кумариновите производни. Невъзможността да се получат монокристали не позволи представянето на кристална структура на синтезираните комплекси.
3. Чрез получените експериментални данни за термичната дисоциация на изследваните бис-кумаринови производни и наблюдаваните главно екзотермични ефекти е потвърдено известното каталитично действие на лантаноидните йони върху разпадането на органичната компонента на комплекса.
4. Получена е стойност за енергията на триплетното състояние на монодепротонирания лиганд **L15-Br**, която е близка до стойности за подобни монодепротонирани бис-кумарини. Това позволява да се предвиди възможност за пренос на енергия към възбудените емитиращи нива на лантаноидните йони. Като се има пред вид слабата абсорбционна способност на лантаноидните йони, получените емисионни спектри на лантаноидните комплекси доказват наличие на антена-ефект с участие на 4-хидрокси-бискумарините.
5. Получени са времена на живот на възбудените състояния на лантаноидните комплекси за прахообразни проби и проби в разтвор на DMSO.
6. Установено е, че флуоресценцията на вградения комплекс Nd(III) комплекс не се влияе от вграждащата PMMA матрица.
7. Установено е, че лантаноидните нитрати не показват антибактериално действие спрямо тестваните бактериални щамове *Bacillus Mycoides*, *Bacillus Subtilis* и *Sarcina Lutea* и

Escherihia Coli. Комплексите на изследваните бис-кумарини показват по-добре изразена антибактериална активност към тези щамове от самите лиганди. Направено е предположение, че действието на комплексите се дължи на взаимодействието им с клетъчната мембрана на бактериите.

8. Установено е различно действие спрямо Грам(+) и Грам(-) бактерии, вероятно дължащо се на различно взаимодействие на веществата с клетъчната мембрана. Подобно действие е за очакване предвид различието в структурата им, а именно наличието на външна мембрана при Грам(-) бактерии, каквато липсва при Грам(+) бактерии. Като се има пред вид антибактериалната активност на хлор-съдържащия 4-хидрокси-бис-кумарин, може да се предполага подобна активност и при бром-съдържащия бис-кумарин и неговите лантаноидни комплекси.

V.2. Заключение

На основа на проведените изследвания може да се заключи, че използваните 4-хидрокси-бис-кумарини са съединения, с функционални групи, позволяващи координирането им към лантаноидните йони, с възможност да усилят луминесценцията на лантаноидните йони в резултат на антена-ефект.

Изследванията върху флуоресцентните свойства на лантаноидни комплекси с бис-кумаринови лиганди са проведени в нашата лаборатория за първи път, подобни изследвания на такива комплекси не са установени в достъпната литература. Получените резултати за флуоресцентните свойства на синтезираните комплекси в разтвор, в прахообразно състояние и вградени в матрица са принос към познанията за свойствата на лантаноидните комплекси. Тези свойства на комплексите на бис-кумарините с лантаноидите заслужават по-нататъшни изследвания както във връзка с определянето на енергията на триплетните нива и на други подобни лиганди, така и във връзка с установения антена-ефект и усиляването на лантаноидната луминесценция и практическото ѝ приложение.

За първи път са получени резултати за антибактериалната активност на лантаноидните комплекси с бис-кумаринови производни върху три щамове бактерии, което е принос към фармакологичните свойства на тези съединения. Изследванията могат да се продължат върху други щамове, особено при наличие на финансиране.

Бъдещи изследвания могат да се проведат както върху бис-кумаринови производни, съдържащи в молекулите заместители като например карбоксилни групи, улесняващи координирането на лантаноидни/метални йони, така и върху доказване на влиянието на халогенидния заместител в бензилиденовото ядро върху свойствата на бис-кумарините.

Представените изследвания върху синтез и охарактеризиране на нови лантаноидни комплекси с новосинтезирани бис-кумаринови производни са проведени в Лабораторията по химия на редки и редкоземни елементи и са продължение на изследванията там върху комплексни съединения с бис-кумаринови производни.

IX. Литература

1. D. Elenkova et.al.; *Acta Chim. Slov.* 16 (2014) 718
2. A. F. Holleman, E. Wiberg, *Inorganic Chemistry*, Academic Press (2001)
3. I. Kostova et.al.; *Journal of trace elements in medicine and biology* 18 (2005) 219
4. I. Kostova et.al.; *European Journal of Medicinal Chemistry* 40 (2005) 1246
5. N. Trendafilova et. al.; *J. Raman Spectrosc.* 37 (2006) 808
6. D. Elenkova et.al.; *Cent. Eur. J. Chem.* 11 (2013) 1032
7. I. Kostova et.al.; *J. Inorg. Biochem.* 99 (2005) 477
8. Nandini Institute of Chemical Industries, *Coumarin-Gap in Technology*, 1
9. I. Kostova et.al.; *J. Trace Elements in Medicine and Biology* 22 (2008) 100
10. M.A. Bacigalupo et.al.; *Talanta*, 69 (2006) 1106
11. I. Manolov et.al.; *Eur. J. Med. Chem.* 34 (1999) 853
12. I. Kostova et.al.; *Eur.J.Med.Chem.* 34 (1999) 63
13. I. Kostova et.al.; *Indian Journal of Biotechnology* 10 (2011) 387
14. I. Georgieva et. al.; *J. Raman Spectroscopy* 37 (2006) 742
15. Spirtovic-Halilovic et.al.; *J. Serb. Chem. Soc.* 79 (11) (2014) 1405
16. D. Završnik et.al.; *Bosnian journal of basic medical sciences* 8 (3) (2008) 277
17. K. Petnapapun et.al.; *Scientific World Journal* (2013) doi: 10.1155/2013/178649
18. V.I. Kircheva et.al.; *Bulgarian Chemical Communications*, Special issue G, 49 (2017) 160
19. H.A. Hussain, K. Iftikhar; *Spec. Chim. Acta*, Part A 59 (2003) 1061
20. K. Satish et.al.; *IJRASET* 6 (2018) 298
21. S. Cotton, *Lanthanide and Actinide Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd (2006)
22. Jean-Claude G. Bünzli et al., *Journal of Rare Earths*, 28 (2010) 824
23. E. Kasprzycka et al.; *Journal of Luminescence* 170 (2016) 348
24. Li Hu et.al.; *Optics communications* 324 (2014) 26
25. K. Gschneidner et.al.; *Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths* 35, Elsevier B.V., (2005)
26. D. Elenkova et.al.; *Journal of Molecular Structure* 1106 (2016) 491
27. Д. К. Еленкова. Дисертационен труд за присъждане на образователната и научна степен „доктор“, София (2015)
28. Sastri et.al.; *Modern Aspects of Rare Earths and Their Complexes*, 1st Edition, (2003)
29. N. Filipescu et.a.; *Phys. Chem.* 68 (1964) 3324
30. V. M. López et. al., *Eur. J. Inorg. Chem.* (2010) 4532
31. E. Kasprzycka et.al.; *Dyes and pigments* 160 (2019) 439
32. S. Faulkner et.al.; *Applied Spectroscopy Reviews* 40: 1–31, (2005)
33. M. Getsova et.al.; *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 14 (7-8) (2012) 685
34. W. Fan et.al.; *Nanoscale* 2 (2010) 2096

35. K. Kuriki et.al.; *Chem. Rev.* 102 (2002) 2347
36. I. V. Kalinovskaya et.al.; *Russ. J. of General Chem.* 81 (2011) 1407
37. I. Pantcheva et.al.; *Current Drug Discovery and Technology* 5 (2008) 154
38. V. Kircheva et.al.; *Biomedical Journal of Scientific & Technical research*, 9 (4) (2018)
DOI: 10.26717/ BJSTR.2018.09.001843
39. K. Todar; *Textbook of bacteriology*
40. D.H. Limoli et.al.; *Microbiol Spectr.* 3 (2015) doi 10.1128/microbiolspec.MB-0011-2014
41. C.-C. Chiang et.al.; *JOURNAL OF C.C.I.T.*, 37 (2008)
42. Muratovic et.al.; *Asian J Pharm Clin Res* 6 (2013) 132
43. A. Gursoy, N. Karali; *Turk. J. Chem.* 27 (2003) 545
44. Z.H. Chohan et.al.; *Bioinorg. Chem. Appl.* 2006 (2006) 1
45. V. Mutalik, A.M. Phaniband; *J. Chem. Pharm. Res.*, 3(2) (2011) 313
46. P. Dorkov et al.; *Journal of Inorganic Chemistry* 102 (2008) 26
47. K. Binnemans; *Chem. Rev.* 109 (2009) 4283
48. H. Li et.al.; *J. Phys. Chem. C* 113(2009) 3945
49. Y. J. Li, B. Yan, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 8276
50. Y. Li et.al.; *Photochem. Photobiol.* 87 (2011) 618
51. Kai J. et.al.; *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 3796
52. K. Lunstroot et. al.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 1879
53. K. Sheng et.al.; *J. Photochem. and Photobiol. A: Chemistry* 210 (2010) 36
54. X. X. Sun et.al.; *Optics Commun.* 240 (2004)
55. S. V. Eliseeva, J.-C.G. Bunzli, *Chem. Soc. Rev.* 39(2010) 189
56. Tanner P.et.al.; *J. Mater. Sci.* 35 (2000) 4325
57. S. Anastasova et.al.; *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 1545

Х. Публикации и участия в конференции

Х.1. Списък на публикациите по темата на дисертацията

Част от представените в дисертационния труд резултати са представени в публикациите, дадени по-долу. Посочени са и забелязани цитати.

C1. M. Getsova, V. Kircheva, J. Zaharieva, I. Manolov, H. Naruke, M. Milanova “Luminescence properties of a Nd(III) coumarin derivative complex immobilized in a poly(methylmethacrylate) matrix“ *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 14 (7-8) 2012, 685 – 692. IF 0.49

1. *Derkowska- Zielinska, B., Krupka, O., Smokal, V., Grabowski, A., Naparty, M., Skowronski, L.; Optical properties of disperse dyes doped poly(methyl methacrylate) Molecular Crystals and Liquid Crystals, volume 639, Issue 1, 2016, 87-93*

2. *Derkowska- Zielinska, B., Krupka, O., Wachowiak, A., Smokal, V., Grabowski, A.; DR 1- doped polymer matrices, International Conference on Transparent Optical Networks, vol.2015-August, Article Number 7193658*

3. *Skowronski, L., Krupka, O., Smokal, V., Grabowski, A., Naparty, M., Derkowska-Zielinska, B., Optical properties of coumarins containing copolymers, Optical Materials, vol. 47, 2015, 18-23*

C2. V. I. Kircheva, J. Ts. Zaharieva, I. Manolov, M. M. Milanova “Synthesis and characterization of lanthanoid complexes with 3,3 ‘-(4-bromophenyl)methylene]bis(4-hydroxy-2h-1-benzopyrane-2-one)“ *Bulgarian Chemical Communications*, volume 49, Special issue G 2017, 160-165, IF 0.242

C3. V. Kircheva, D. Josifov, M. Milanova, I. Pancheva, J. Zaharieva, M. Nedyalkova, S. Konstantinov, V. Simeonov and I. Manolov “Assessment of Toxicity Issues of Bis-Coumarine Derivates and their Lanthanoid Complexes by Statistical Data Analysis” *Biomedical Journal of Scientific & Technical Research*, volume 9, issue 4, 2018, DOI: 10.26717/BJSTR.2018.09.001843, IF 0.548

Х.2. Участия в конференции

Част от резултатите са представени с постерни и устни доклади на следните научни конференции.

Д1. Веска Кирчева, Йоана Захаријева, Мирослава Гецова, Илия Манолов, Спирос Константинов, Катрин Кауфман, Мария Миланова “Синтез и охарактеризиране на комплекси на неодим с кумаринови производни“ X Национална конференция за студенти и докторанти, София 18-19 май, 2011 г. (устен доклад).

Д2. М. Milanova, D. Elenkova, **V. Kircheva**, J. Zaharieva, M. Getsova, I. Manolov “**Coumarins, Lanthanide Complexes, Problems**“ Workshop, “Materials for Medicine and Pharmacy” 9 – 12 May, 2012, Velingrad, Bulgaria (устен доклад).

Д3. **Veska Kircheva**, Ivayla Pancheva, Iliа Manolov, M. Milanova “**Antibacterial activity of biscoumarins and of their lanthanoid complexes**” ICFE-8 “8th International Conference on f-elements” Udine/Italy, August 26-31, 2012 (постер).

Д4. **Veska Kircheva**, Michail Arnaudov, Joana Zaharieva, Iliа Manolov, M. Milanova “**Synthesis and characterization of lanthanoid complexes with coumarin-derivating ligands**“ Summer School Supramolecular Chemistry, София, 21-23 май, 2012 (постер).

Д5. М. Getsova, **V. Kircheva**, J. Zaharieva, I. Manolov, H. Naruke, M. Milanova “**Immobilization of Nd(III) coumarin derivative complex in a poly(methylmethacrylate) matrix**” International Conference “Advanced functional materials”, Riviera Resort/Bulgaria, 5-8 september, 2012 (постер).

Д6. **Веска Кирчева**, Йоана Захаријева, Мирослава Гецова, Илия Манолов, Спирос Константинов, Катрин Кауфман, Мария Миланова “**Синтез, охарактеризиране и биологична активност на лантаноидни комплекси с производни на 4-хидрокси-бискумарини**“ XII Национална конференция за студенти и докторанти, София 15-17 май, 2013 г. (устен доклад).

Д7. J. Zaharieva, D. Elenkova, **V. Kircheva**, M. Milanova “**SiO₂-based nanoparticles for immobilization of a Tb(III) complex of a 4-hydroxy-biscoumarine derivative**” 15th International Workshop on Nanoscience and Nanotechnology, November 21-23, 2013, Sofia, Bulgaria (poster).

Д8. **V. Kircheva**, J. Zaharieva, M. Milanova “**Synthesis and characterization of lanthanide complexes with 3,3'-(4-bromophenylmethylene)bis-(4-hydroxy-2H-1-benzopyrane-2-one)**” 10-th Chemistry Conference (10cc), Book of Abstracts, S1P7, page 65, Plovdiv, 9-11 October, 2016 (постер).

Д9. **V. Kircheva**, J. Zaharieva, I. Manolov, M. Milanova “**Spectral characterization of rare earth complexes with 4-hydroxy-bis-coumarins**” 11-th Chemistry Conference (11cc), Book of Abstracts, S2P11, page 65, Plovdiv, 11-13 October, 2018 (постер).