

I.P. Olyshevets ¹, O.V. Severinovskaya ², V.A. Ovchynnikov ¹, V.M. Amirkhanov ¹

LASER DESORPTION/IONIZATION MASS SPECTROMETRY (LDI MS) OF TERBIUM(III) COORDINATION COMPOUND WITH NEW BIS-CHELATING CARBACYLAMIDOPHOSPHATE (CAPH) LIGAND

¹ Taras Shevchenko National University of Kyiv

64 Volodymyrska Str., Kyiv, 01601, Ukraine, E-mail: olishevetsirina@gmail.com

² Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine

17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine

During last decades coordination compounds of lanthanides with polychelating β -diketones and their derivatives have attracted increasing interest due to the possibility of using such compounds in biomedical research, as contrast reagents for NMR tomography studies and MOLED technology. That is why the selection of appropriate ligands, which are effective sensitizers of lanthanide luminescence and can form thermodynamically stable complexes, is especially important.

Carbacylamidophosphates (CAPH ligands) of general formula $(R^1)C(O)NHP(O)(R^2)_2$ are structural analogues of β -diketones, which can serve as an antenna providing more efficient energy transfer to the lanthanide ion followed by Ln(III) luminescence.

The present work is devoted to the mass-spectrometric studies of the stability of coordination compound of terbium(III) with new CAPH ligand using methods of soft ionization such as matrix activated laser desorption / ionization (MALDI), its modification – LDI (laser desorption ionization). The main preference of the «soft ionization» methods is the possibility of unfragmented ions registration.

Terbium coordination compound with new bis-chelating carbacylamidophosphate ligand ($Tb(HL)_2(NO_3)$) (where HL^- = tetramethyl[pyridine-2,6-diyl-di(iminocarbonyl)]diamidophosphate anion) has been synthesized and studied by IR spectroscopy and X-ray diffraction. It was shown that the deprotonated arm of each ligand is coordinated to the terbium ion in the bidentate manner and the protonated arm in monodentate manner via the oxygen atom of phosphoryl group. The nitrate ion is bidentate coordinated, completing coordination number of terbium to eight.

The components of the LDI mass spectrum of the synthesized coordination compound have been identified. The positive region of the mass spectrum of the complex $Tb(HL)_2(NO_3)$ is characterized by the presence of smaller fragments due to the effect of the metal ion on the fragmentation of the ligand molecules and the molecular ion is not observed due to formation of more complex and stable structures based on Tb(III) ions.

Keywords: laser desorption/ionization (LDI MS), terbium(III) coordination compounds, bis-chelating carbacylamidophosphates

INTRODUCTION

Coordination compounds of lanthanides with polychelating β -diketones and their derivatives lately have attracted especial attention due to the advancement of technology MOLED (metal organic light emitting devices) [1], as well as the possibility of using such compounds in biomedical research [2] and as contrast reagents for NMR tomography studies [3]. From this standpoint, the selection of appropriate ligands, which are effective sensitizers of lanthanide luminescence and can form thermodynamically stable complexes, is especially important.

Carbacylamidophosphates (CAPH ligands) of general formula $(R^1)C(O)NHP(O)(R^2)_2$ are structural analogues of β -diketones, which can serve as an antenna providing more efficient energy transfer to the lanthanide ion followed by Ln(III) luminescence [4].

In present work, the results of mass-spectrometric studies of the coordination compound of terbium(III) with the ligand tetramethyl[pyridine-2,6-diyl-di(iminocarbonyl)]-diamidophosphate are presented.

The different methods of soft ionization such as matrix activated laser desorption / ionization (MALDI), its modification – LDI (laser

desorption ionization) is widely employed for the investigation of complexes [5, 6]. These methods allow us to get the information about composition of the complex (stoichiometric ratio of the components), to estimate the nature and stability of the complex particle and the character of intramolecular bonds due to analysis of the fragments and associates. The main preference of the «soft ionization» methods is a possibility of unfragmented ions registration.

APPARATUS AND INSTRUMENTS

The sample was prepared for the MALDI-TOF analysis as follows: 1 mg of studied complex was dissolved in 1 ml of water. Aliquots of mixture were applied to the steel tips and dried.

MS analysis was performed by the method of laser desorption/ionization on an Autoflex II (Bruker Daltonics, Germany) mass spectrometer with nitrogen laser ($\lambda = 337$ nm). Experiments were carried out in reflectron mode for positive ions in the mass range 50 to 2000 a.m.u. Resulting mass spectra were obtained by assuming the data of 150 laser shots and processing by the software FlexAnalysis (Bruker Daltonics, Germany).

IR spectrum was recorded using a Perkin-Elmer Spectrum 100 FT-IR spectrometer over the frequency range $4000\text{--}400$ cm^{-1} (KBr pellets). The X-ray diffraction patterns were obtained with an Xcalibur-3 diffractometer (graphite monochromator, MoK_α radiation).

RESULTS AND DISCUSSION

Preparation of $\text{Tb}(\text{HL})_2(\text{NO}_3)$. The ligand and its sodium salt have been synthesized as reported in literature [7] with some modification. NaHL (4 mmol) was dissolved in 5 ml of methanol and then added to a solution of $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2 mmol) in 5 ml of 2-propanol. The precipitated NaNO_3 was filtered off and kept undisturbed during a few days, until crystals were formed. The yield was 91 %. The single-crystals were obtained from 2-propanol. To identify the impurities in the crystal powder, the X-ray diffraction patterns method have been used. IR for $\text{Tb}(\text{HL})_2(\text{NO}_3)$ (KBr, $\text{v}\cdot\text{cm}^{-1}$): 1208 (PO); 1598, 1618 (CO), for H_2L (KBr, $\text{v}\cdot\text{cm}^{-1}$): 1252 (PO); 1628 (CO), for NaHL (KBr, $\text{v}\cdot\text{cm}^{-1}$): 1290 (PO); 1607 (CO). Two absorption bands from CO group vibrations can be explained by different type of coordination

(monodentate or bidentate) [8]. The IR spectra of the sodium salt NaHL and $\text{Tb}(\text{HL})_2(\text{NO}_3)$ reveal shifts of the characteristic stretching vibrations in comparison with the neutral ligand H_2L which indicate a significant delocalization of π -electron density in the CONPO fragment ($\Delta\nu_{\text{as}}(\text{CO}) = 10\text{--}30$ cm^{-1} , and $\Delta\nu(\text{P}=\text{O}) = 38\text{--}46$ cm^{-1}) [9, 10]. X-ray diffraction study was carried out for $\text{Tb}(\text{HL})_2(\text{NO}_3)$. The complex has a monomeric structure (Fig. 1). The deprotonated arm of each ligand is coordinated to the terbium ion in the bidentate bridging manner and the protonated arm in monodentate manner *via* the oxygen atom of phosphoryl group. The nitrate ion is bidentate coordinated, completing coordination number of terbium to eight.

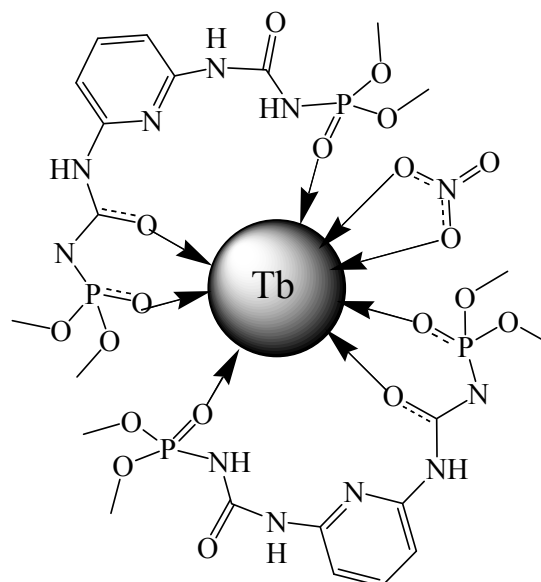


Fig. 1. Schematic representation of the coordination compound $\text{Tb}(\text{HL})_2(\text{NO}_3)$

MALDI TOF

Method of laser desorption/ionization – ‘soft’ ionization method – allows generating unfragmented molecular ions for the respective determination of the complex composition. But in our case the mass spectrum does not contain the molecular ion peak (calculated mass for the complex under consideration is equal to 1101 Da).

The positive region of the mass spectrum of the complex is characterized by the presence of smaller fragments due to the effect of the metal ion on the fragmentation of the ligand molecules. Due to the formation of more complicated and stable structures, the compound itself is not

ionized and because of this, the molecular ion is not observed.

In the mass spectra of the complex (Fig. 2) there are peaks which can be attributed to the fragments with different ratio of terbium/ligand

and their short-lived adducts with alkali metal ions (Na^+ and K^+). Experimental values and theoretically calculated mass of the core fragments are presented in Table.

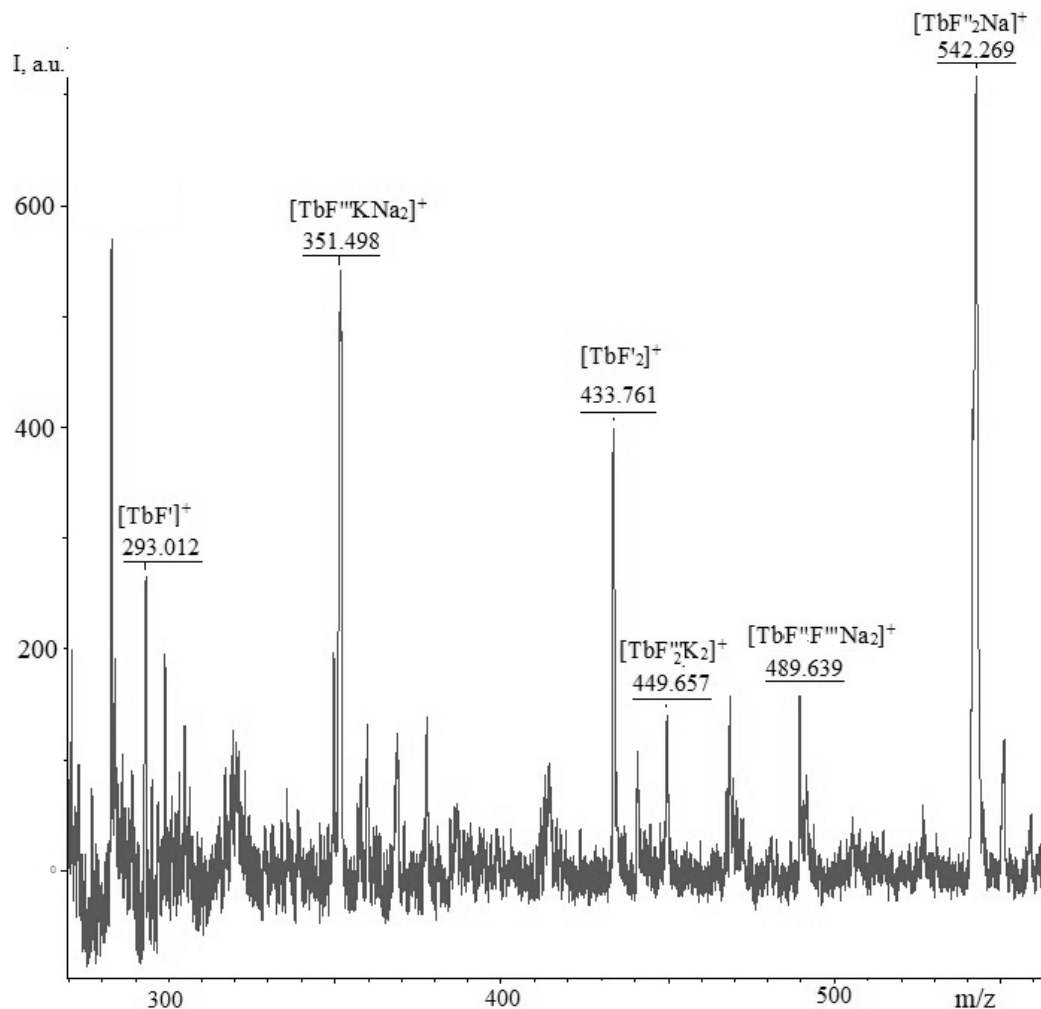
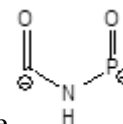
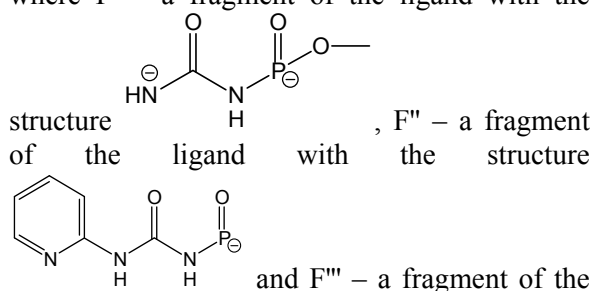


Fig. 2. Representative mass spectrum of terbium(III) complex under consideration

Table. Fragmentation of terbium(III) complex under conditions of MALDI TOF mass spectrometric experiment in the linear mode of positive ions

	Fragment	<i>m/z</i> Values	The experimental mass values, <i>m/z</i>
1.	$[\text{TbF}']^+$	294.97	293.01
2.	$[\text{TbF}'''\text{KNa}_2]^+$	349.02	351.50
3.	$[\text{TbF}'_2]^+$	431.01	433.76
4.	$[\text{TbF}'''\text{K}_2]^+$	447.15	449.66
5.	$[\text{TbF}''\text{F}'''\text{Na}_2]^+$	489.00	489.64
6.	$[\text{TbF}''_2\text{Na}]^+$	540.60	542.27

In the general mass spectra of the complex, series of peaks with masses from 85.9 to 196.4 Da, corresponding to the fragmentation of ligand, are presented. The next series of low-intensity peaks are presented in mass range from 282.8 to 542.3 Da and belong to terbium-containing fragments: $[TbF']^+$, $[TbF''KNa_2]^+$, $[TbF'_2]^+$, $[TbF''K_2]^+$, $[TbF''F''Na_2]^+$, $[TbF''_2Na]^+$, where F' – a fragment of the ligand with the



ligand with the structure respectively.

The formation of such associates with alkali metals ions is characteristic for various classes of coordination compounds [9, 10]. Low ionization capability of the formed fragments leads to low intensity of the respective peaks.

CONCLUSION

LDI mass spectrum of the terbium complex under investigation has been obtained and interpreted. It has been shown that the absence of molecular ion peaks testifies that the loss of one electron by complex molecule results in its destruction with formation of positively charged ion-fragments which probably corresponds to complex particles based on Tb(III) ions.

Лазерна десорбційна/іонізаційна (ЛДІ МС) мас-спектрометрія координаційної сполуки тербію(III) з новим біс-хелатуючим карбаціламідфосфатним (КАФ) лігандом

I.P. Олишевець, O.V. Севериновська, V.A. Овчинніков, V.M. Амірханов

Київський Національний університет ім. Тараса Шевченка
вул. Володимирська, 64, Київ, 01601, Україна, olishevetsirina@gmail.com
Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна

Протягом останніх десятиліть координаційні сполуки лантанодів з поліхелатуючими β -дикетонами та їх похідними викликали все більший інтерес через можливість використання таких сполук у біомедичних дослідженнях, як контрастні агенти в ЯМР томографії та технології MOLED. Тому особливо важливим є вибір відповідних лігандів, які є ефективними сенсбілізаторами люмінесценції лантанодів і можуть утворювати термодинамічно стійкі комплекси.

Карбаціламідфосфати (КАФ-ліганди) загальної формули $(R^1)C(O)NHP(O)(R^2)_2$ є структурними аналогами β -дикетонів, які можуть виступати як антени, забезпечуючи більш ефективне перенесення енергії до іона лантаноду, що супроводжується Ln(III) люмінесценцією.

Дана робота присвячена мас-спектрометричним дослідженням стійкості координаційної сполуки тербію(III) з новим КАФ-лігандом з використанням методів м'якої іонізації, таких як матрично активована лазерна десорбція/іонізація (MALDI), її модифікація - LDI (лазерна десорбція/іонізація). Основною перевагою методів «м'якої іонізації» є можливість реєстрації нефрагментованих іонів.

Координаційна сполука тербію з новим біс-хелатуючим карбаціламідфосфатним лігандом $Tb(HL)_2(NO_3)$, де HL^- = тетраметилпіридин-2,6-диіл(імінокарбоніл)діамідфосфат аніон була синтезована та досліджена за допомогою ІЧ-спектроскопії та рентгенівської дифракції. Показано, що депротонована гілка кожного ліганда координується до іона тербію бідентатно через атоми кисню карбонільної та фосфорильної групи, а недепротонована гілка - монодентатно через атом кисню фосфорильної групи. Нітрат-аніон координований бідентатно, доповнюючи координаційне число тербію до восьми.

Компоненти LDI мас-спектру синтезованої координаційної сполуки було ідентифіковано. Позитивна область мас-спектру комплексу $Tb(HL)_2(NO_3)$ характеризується наявністю менших фрагментів через вплив іона металу на фрагментацію молекул ліганда, а молекулярний іон не спостерігається через утворення більш складних та стабільних структур на основі іонів $Tb(III)$.

Ключові слова: лазерна десорбція/іонізація (ЛДИ МС), координаційні сполуки тербію(III), біс-хелатуючі карбаціламідофосфати

Лазерная десорбционная/ионизационная (ЛДИ МС) масс-спектрометрия координационного соединения тербия(III) с новым бис-хелатирующим карбациламидофосфатным (КАФ) лигандом

И.П. Олишевец, О.В. Севериновская, В.А. Овчинников, В.М. Амирханов

Киевский Национальный университет им. Тараса Шевченко
ул. Владимирская, 64, Киев, 01601, Украина, olishevetsirina@gmail.com
Институт химии поверхности им. А.А. Чуйка Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина

В течение последних десятилетий координационные соединения лантаноидов с полихелатирующими β -дикетонами и их производными вызывали все больший интерес из-за возможности использования таких соединений в биомедицинских исследованиях, в качестве контрастных агентов в ЯМР томографии и технологии MOLED. Поэтому особенно важным является поиск лигандов, которые являются эффективными сенсбилизаторами люминесценции лантаноидов и могут образовывать термодинамически устойчивые комплексы.

Карбациламидофосфаты (КАФ-лиганды) общей формулы $(R^1)C(O)NHP(O)(R^2)_2$ являются структурными аналогами β -дикетонов, которые могут выступать в качестве антенны и обеспечивать более эффективный перенос энергии к иону лантаноида с последующей $Ln(III)$ люминесценцией.

Данная работа посвящена масс-спектрометрическим исследованиям устойчивости координационного соединения тербия(III) с новым КАФ-лигандом с использованием методов мягкой ионизации, таких как матрично активированная лазерная десорбция/ионизация (MALDI), её модификация – LDI (лазерная десорбция/ионизация). Основным преимуществом методов «мягкой ионизации» является возможность регистрации нефрагментированных ионов.

Координационное соединение тербия с новым бис-хелатирующим карбациламидофосфатным лигандом $Tb(HL)_2(NO_3)$ (где HL^- = тетраметилпиридин-2,6-дил(иминокарбонил)диамидофосфат анион) было синтезировано и исследовано с помощью ИК-спектроскопии и рентгеновской дифракции. Показано, что депротонированная ветвь каждого лиганда координируется к иону тербия бидентатно через атомы кислорода карбонильной и фосфорильной группы, а недепротонированная ветвь – монодентатно через атом кислорода фосфорильной группы. Нитрат-анион координирован бидентатно, дополняя координационное число тербия до восьми.

Компоненты LDI масс-спектра синтезированного координационного соединения были идентифицированы. Положительная область масс-спектра комплекса $Tb(HL)_2(NO_3)$ характеризуется наличием меньших фрагментов из-за влияния иона металла на фрагментацию молекул лиганда, а молекулярный ион не наблюдается из-за образования более сложных и стабильных структур на основе ионов $Tb(III)$.

Ключевые слова: лазерная десорбция/ионизация (ЛДИ МС), координационные соединения тербия(III), бис-хелатирующие карбациламидофосфаты

REFERENCES

1. Kido J., Okamoto Y. Organo lanthanide metal complexes for electroluminescent materials. *Chem. Rev.* 2002. **102**(6): 2357.
2. Bünzli J-C.G. Lanthanide luminescence for biomedical analyses and imaging. *Chem. Rev.* 2010. **110**(5): 2729.
3. Rashid H.Ur., Yu K., Zhou J. Lanthanide(III) chelates as MRI contrast agents: A brief description. *J. Struct. Chem.* 2013. **54**(1): 223.
4. Kariaka N.S., Trush V.A., Sliva T.Yu., Dyakonenko V.V., Shishkin O.V., Amirkhanov V.M. Synthesis and spectral studies of lanthanides coordination compounds based on N-(diphenyl-phosphoryl)-benzamide. The structure of N-(diphenylphosphoryl)-benzamide. *J. Mol. Struct.* 2014. **1068**(1): 71.
5. Henderson W., McIndoe J.S. *Mass Spectrometry of Inorganic, Coordination and Organometallic Compounds: Tools – Techniques – Tips.* (John Wiley & Sons, Ltd., 2005.)
6. Wyatt M. MALDI-TOFMS analysis of coordination and organometallic complexes: a nic(h)e area to work in. *J. Mass Spectrom.* 2011. **46**(7): 712.
7. Shatrava Yu.O., Ovchynnikov V.A., Sliva T.Yu., Amirkhanov V.M., Skopenko V.V. Phosphorylated carbamides containing 2-aminothiazole and 2-aminopyridine – potential polydentate ligands. *Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine.* 2009. **5**: 180. [in Ukrainian].
8. Skopenko V.V., Amirkhanov V.M., Sliva T.Yu., Vasilchenko I.S., Anpilova E.L., Garnovskii A.D. Various types of metal complexes based on chelating β -diketons and their structural analogues. *Russ. Chem. Rev.* 2004. **73**(8): 737.
9. Chernii V.Ya., Kovalska V.B., Severinovskaya O.V., Tretyakova I.N., Losytskyi M.Yu., Yarmoluk S.M., Volkov S.V. MALDI mass spectrometry of zirconium and hafnium dibenzoylmethanate phthalocyanines. *Ukr. Chem. J.* 2012. **78**(11): 20. [in Ukrainian].
10. Severinovskaya O.V., Mischanchuk A.V., Trush V.A., Prytula A.Yu., Amirkhanov V.M., Pokrovskiy V.A. Laser desorption/ionization (LDI MS) and thermoprogrammed desorption mass spectrometry (TPD MS) of europium(III) coordination compound with N-{bis[methyl(phenyl)amino]phosphoryl}benzenesulfonamide. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni.* 2014. **5**(4): 467.

Received 29.07.2018, accepted 20.11.2018