

УДК 546.650+546.64+541.49+543.42

О.Є. Горнійчук <sup>а</sup>, Н.С. Каряка <sup>а</sup>, В.О. Труш <sup>а</sup>, С.С. Смола <sup>б</sup>, Т.Ю. Слива <sup>а</sup>, Н.В. Русакова <sup>б</sup>,  
В.М. Амірханов <sup>а</sup>

## СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ БІАДЕРНИХ КОМПЛЕКСІВ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ НА ОСНОВІ БІС-ХЕЛАТУЮЧОГО КАРБАЦИЛАМІДОФОСФАТУ

<sup>а</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка, м. Київ, Україна

<sup>б</sup> Фізико-хімічний інститут імені О. В. Богатського НАН України, м. Одеса, Україна

Вперше одержані та охарактеризовані біядерні координаційні сполуки рідкісноземельних елементів на основі *bis*-хелатуючого карбациламідфосфату (КАФ) – тетраметил(2,2,3,3,4,4-гексафторо-1,5-діоксепентан-1,5-діил)-*bis*-амідфосфату (H<sub>2</sub>L). Розроблено методику синтезу координаційних сполук загального складу Ln<sub>2</sub>L<sub>3</sub>Phen<sub>2</sub>, де Ln<sup>3+</sup>=Nd<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> та Y<sup>3+</sup>, Phen=1,10-фенантролін. На основі даних ЯМР, ІЧ та електронної спектроскопії визначено склад сполук і встановлено, що КАФ ліганд координований до металу в депротонованій формі (L<sup>2-</sup>) через атоми Оксигену карбонільної та фосфорильної груп. Термогравіметричні дослідження комплексу Європію показали його термічну стійкість до близько 200°C. Одержані комплекси Неодиму та Європію під дією ультрафіолетового світла проявляють люмінесцентні властивості у ІЧ та видимому діапазонах світла, відповідно. Спектри збудження люмінесценції комплексів вказують на ефективну сенсibilізацію люмінесценції лантаноїдів органічними лігандами. Співвідношення інтенсивностей смуг *f-f* переходів у спектрі люмінесценції комплексу Європію вказує на низьку симетрію координаційного оточення центрального атома.

**Ключові слова:** карбациламідфосфати, рідкісноземельні елементи, координаційна сполука, фотолюмінесценція, сенсibilізація.

DOI: 10.32434/0321-4095-2019-126-5-27-33

### Вступ

Координаційні сполуки лантаноїдів завдяки своїм унікальним оптичним властивостям знаходять застосування як функціональні матеріали у різноманітних галузях електроніки та фотоніки, зокрема, на їх основі створюють світлодіоди [1], рідкокристалічні матеріали [2], сенсори [3] та біолюмінесцентні мітки [4]. Іони лантаноїдів у координаційних сполуках проявляють високі координаційні числа, а, отже, для утворення стабільних комплексів дизайн ліганду має передбачати можливість хелатоутворення та полідентатність. На сьогодні, одержано чимало лігандів, які відповідають даним вимогам. Серед них варто виділити β-дикетони, які відомі також як ефективні сенсibilізатори люмінесценції лантаноїдів [5]. Незважаючи на значні досягнення в сфері практичного використання β-дикетонатів лантаноїдів, проблемним питанням залишається підвищення квантових

виходів люмінесценції сполук лантаноїдів, що вимагає подальших зусиль у розробці нових β-дикетонатних лігандних систем. Відносно новими об'єктами дослідження є *bis*-хелатуючі β-дикетони, що містять у своїй структурі два β-дикетонатних фрагменти, за рахунок чого вони володіють додатковими координаційними можливостями і дозволяють одержувати біядерні комплекси, які можуть проявляти властивості, непритаманні класичним монометалічним сполукам [6,7]. Групою авторів було встановлено, що біядерні комплекси лантаноїдів на основі *bis*-β-дикетонів проявляють вищі квантові виходи люмінесценції порівняно з їх моноядерними аналогами [7]. Отже, пошук оптимального молекулярного дизайну та синтез нових *bis*-хелатуючих лігандів та комплексів на їх основі залишається актуальним напрямом досліджень у галузі координаційної хімії лантаноїдів.

З урахуванням досягнень у дослідженні

$\beta$ -дикетонатних сполук, новим перспективним напрямом у пошуку перспективних для практичного використання сполук лантановидів є синтез і вивчення біядерних комплексів рідкісноземельних елементів (РЗЕ) з P,N-заміщеними аналогами  $\beta$ -дикетонів – карбациламідифосфатами (КАФ) [8]. Останні можна розглядати як фосфорильовані аміди, що містять фрагмент C(O)NHP(O), здатний хелатувати іони металів, і які є перспективними об'єктами для створення люмінесцентних матеріалів [9]. В даній роботі охарактеризовані синтез, спектральні, в тому числі люмінесцентні, дослідження біядерних комплексів Ітрію, Неодиму та Європію загального складу  $\text{Ln}_2\text{L}_3\text{Phen}_2$  на основі *бис*-хелатуючого карбациламідифосфату – тетраметил(2,2,3,3,4,4-гексафторо-1,5-дііл)-*бис*-амідифосфату ( $\text{H}_2\text{L}$ , рис. 1) з додатковим лігандом 1,10-фенантроліном.

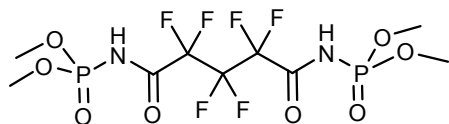


Рис. 1. Будова тетраметил(2,2,3,3,4,4-гексафторо-1,5-діоксопентан-1,5-дііл)-*бис*-амідифосфату ( $\text{H}_2\text{L}$ )

#### Експериментальна частина

Тетраметил (2,2,3,3,4,4-гексафторо-1,5-діоксопентан-1,5-дііл)-*бис*-амідифосфат ( $\text{H}_2\text{L}$ ) [10] був синтезований за аналогією з раніше описаною методикою [11] та ідентифікований методами ІЧ та  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопії, а також вимірюванням температури плавлення:  $t_{\text{пл}}=175^\circ\text{C}$ ; ІЧ (KBr),  $\text{cm}^{-1}$ : 3095 ( $\nu(\text{NH})$ ), 2970, 2926 ( $\nu(\text{C-H})$ ), 1746 ( $\nu(\text{C=O})$ ), 1478 ( $\nu(\text{CN})_{\text{амід-II}}$ ), 1291 ( $\nu_{\text{ас}}(\text{C-F})$ ), 1252, 1212 ( $\nu(\text{P=O})$ ), 1141

( $\nu_{\text{с}}(\text{C-F})$ ), 1083, 1032, 877 ( $\nu(\text{P-N})$ ) 848, 746, 652, 591, 541, 503; 450;  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{DMSO-d}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ )  $\delta$  (м.ч.): 11,38 (д, 2H, NH), 3,74 (д, 12H,  $\text{OCH}_3$ ).

Координаційні сполуки одержували відповідно до наступної схеми 1.

0,1 ммоль  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  розчиняли у мінімальній кількості метилового спирту в присутності триетилортоформіату у кількості, еквімолярній до кількості кристалізаційної води солі РЗЕ. Одержаний розчин кип'ятили впродовж хвилини, потім охолоджували до кімнатної температури, після чого додавали розчин 0,15 ммоль  $\text{H}_2\text{L}$  у метанолі та 0,30 ммоль триетиламіну. Далі до одержаного розчину додавали розчин 0,1 ммоль 1,10-фенантроліну у метанолі. При цьому випадав драглистий осад, забарвлення якого відповідало акваіону взятого РЗЕ. Розчин кип'ятили впродовж 5 хв, в результаті чого осад переходив у олієподібний стан. Розчин відділяли декантацією. До олієподібного продукту додавали ізопропіловий спирт, під шаром якого продукт поступово, при перемішуванні, перетворювався на порошок. Одержаний осад цільової сполуки відфільтровували, ретельно промивали ізопропанолом і висушували на повітрі. Вихід координаційних сполук складав  $\sim 75\%$ . Одержані комплекси забарвлені у характерні для відповідних гідратованих іонів РЗЕ кольори, практично не розчиняються у більшості органічних розчинників, добре розчинні в диметилформаміді та диметилсульфоксиді. Згідно з результатами трилонометричного титрування, відсотковий вміст лантановиду у комплексах збігається з теоретичними розрахунками:  $\text{Nd}_2\text{L}_3\text{Phen}_2$  – розраховано (знайдено): 14,4 (14,6)%;  $\text{Eu}_2\text{L}_3\text{Phen}_2$  –

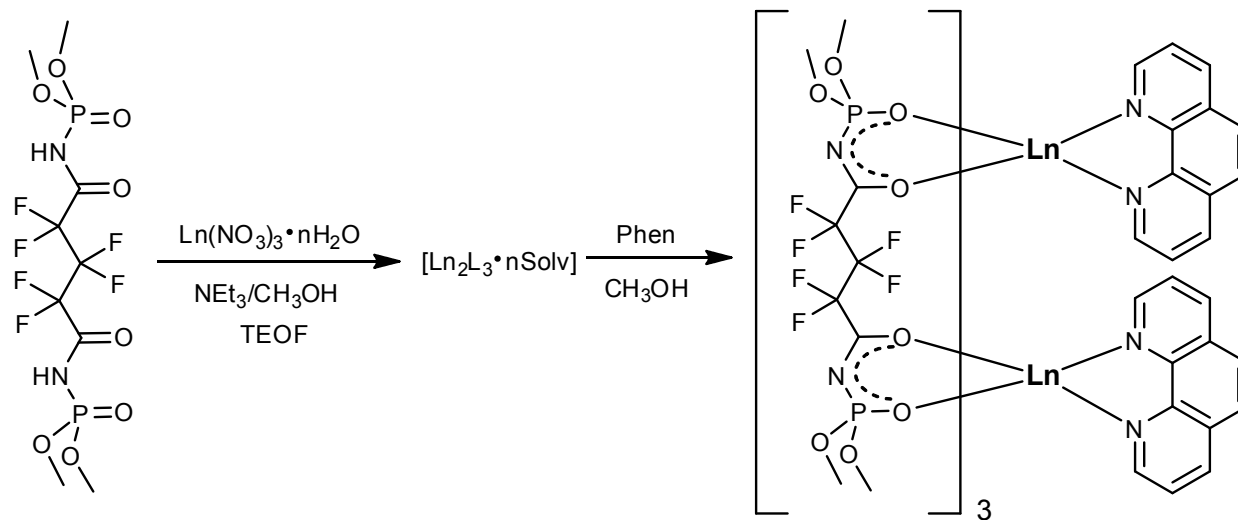


Схема 1.  $\text{Ln}^{3+}=\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  та  $\text{Y}^{3+}$ ; TEOF=триетилортоформіат

розраховано (знайдено): 15,0 (15,4)%;  $Y_2L_3Phen_2$  – розраховано (знайдено): 9,4 (9,7)%.

ІЧ спектри синтезованих сполук записували в діапазоні 4000–400  $cm^{-1}$  на Фур'є спектрофотометрі FT-IR Spectrum BX Perkin Elmer (зразки у вигляді таблеток з KBr).  $^1H$  та  $^{31}P$  ЯМР спектри для розчинів одержаних сполук в дейтерованому диметилсульфоксиді записували на AVANCE 400 Bruker NMR спектрометрі при кімнатній температурі. Електронні спектри дифузного відбиття комплексу неодиму для твердого зразка реєстрували на приладі SPECORD M-40. Спектри люмінесценції та збудження люмінесценції для твердих зразків комплексів Неодиму та Європію реєстрували на спектрофлуориметрі «Fluorolog FL 3-22» (Horiba Jobin Yvon) при кімнатній температурі. Дослідження термічної стійкості здійснювали з використанням синхронного ТГ/ДТА аналізатора Shimadzu DTG-60H. Зразки нагрівали до 600°C в алюмінієвому тиглі в атмосфері повітря зі швидкістю нагріву 5°C/хв.

#### Результати досліджень та їх обговорення

Спектральні дослідження синтезованих сполук

$^1H$  ЯМР спектр сполуки  $H_2L$  містить сигнали протонів естерних метильних груп та амідних протонів (табл. 1). У спектрі координаційної сполуки  $Y_2L_3Phen_2$  (табл. 1) сигнал, що відповідає  $OCH_3$ -групам ліганду зазнає зсуву у сильне поле порівняно з таким у спектрі  $H_2L$ , що пояснюється перерозподілом електронної густини у молекулі ліганду внаслідок депротонування, координації та виникнення  $\pi$ -спряження у хелатному металоциклі. Розширення сигналів  $OCH_3$ -протонів та їх зсуви у слабе, для комплексу Неодиму, та сильне, для комплексу Європію, поле обумовлені парамагнітною природою зазначених лантаноїдів. Сигнал амідних протонів у спектрах комплексних сполук Ітрію, Неодиму та Європію – не реєструється, що свідчить про координацію ліганду до центрального атома у депротонованій формі. Співвідношення інтегральних інтенсивностей сигналів протонів Phen та лігандів  $L^{2-}$  доводять, що мольне співвідношення молекул 1,10-фенантроліну

та ліганду  $L^{2-}$  дорівнює 2:3.  $^{31}P$  ЯМР спектр комплексу Ітрію характеризується присутністю єдиного сигналу при 10,03 м.ч., що вказує на еквівалентність атомів фосфору КАФ ліганду у складі комплексу, а також підтверджує індивідуальність одержаної сполуки.

У табл. 2 наведені значення характеристичних частот коливань в ІЧ спектрах  $H_2L$  та синтезованих комплексів. Віднесення смуг поглинання в ІЧ спектрах синтезованих сполук виконували з використанням концепції групових коливань [12]. Як ІЧ-спектральний критерій координації карбациламідфосфатів використовували зсув смуг поглинання валентних коливань  $\nu(C=O)$  та  $\nu(P=O)$  [12]. На основі низькочастотних зсувів смуг поглинання  $\nu(C=O)$  та  $\nu(P=O)$  в ІЧ спектрах комплексних сполук, порівняно зі спектром  $H_2L$  – на  $\sim 135$  та  $\sim 50$   $cm^{-1}$ , відповідно (рис. 2, табл. 2), можна зробити висновки про бідентатний спосіб координації КАФ ліганду. Відсутність смуги поглинання  $\nu(N-H)$  у ІЧ спектрах комплексів підтверджує координацію КАФ ліганду до центрального атома у депротонованій формі та узгоджується з даними ПМР спектроскопії. Низькочастотний зсув смуг поглинання коливань  $\nu(C=O)$  та  $\nu(P=O)$  та високочастотний зсув смуги поглинання коливань  $\nu(P-N)$  в ІЧ спектрах комплексів, порівняно зі спектром  $H_2L$  пояснюється виникненням  $\pi$ -спряження у хелатуючому вузлі ліганду при його депротонуванні, та, як наслідок, зміною порядків зв'язків CO, PO та PN. Присутність 1,10-фенантроліну у складі комплексів можна довести методом ІЧ спектроскопії за кількома смугами поглинання, які не перекриваються зі смугами поглинання КАФ ліганду: 1520, 1430, 1350, 846 та 733  $cm^{-1}$ .

Для визначення будови комплексів лантаноїдів, зокрема геометрії координаційного оточення забарвлених іонів лантаноїдів, успішно використовують метод електронної спектроскопії у видимому діапазоні [13]. Для синтезованого комплексу Неодиму були записані електронні спектри дифузного відбиття в інтервалах переходів  $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$  та  $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$ ,  $^2G_{7/2}$  (рис. 3). Синглетна смуга з максимумом при 430,0 нм в

Таблиця 1

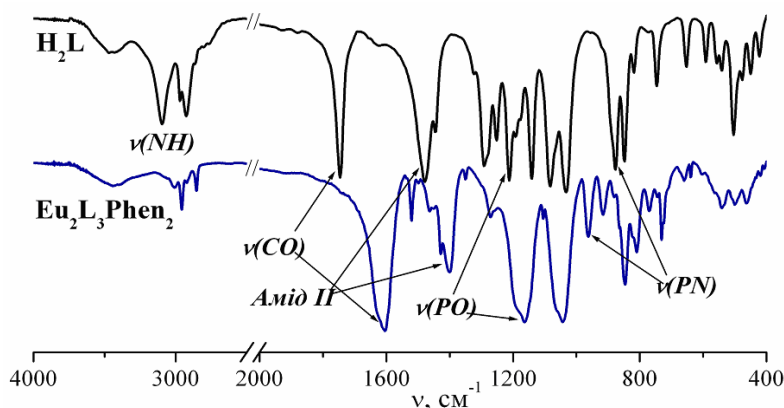
Значення хімічних зсувів у  $^1H$  ЯМР спектрах  $H_2L$  та синтезованих на його основі координаційних сполук

Сполука	$^1H$ , $\delta$ , м.ч.
$H_2L$	11,38 (д, 2H, NH), 3,74 (д, 12H, $OCH_3$ )
$Y_2L_3Phen_2$	$L^{2-}$ : 3,57 (д, 36H, $OCH_3$ ); Phen: 9,19 (у.с., 4H $_{\alpha}$ ); 8,55 (у.с., 4H $_{\gamma}$ ); 8,03 (у.с., 4H $_{\delta}$ ); 7,83 (у.с., 4H $_{\beta}$ )
$Eu_2L_3Phen_2$	$L^{2-}$ : 2,90 (у.с., 36H, $OCH_3$ ); Phen: 9,09 (у.с., 4H $_{\alpha}$ ); 8,53 (у.с., 4H $_{\gamma}$ ); 7,99 (у.с., 4H $_{\delta}$ ); 7,73 (у.с., 4H $_{\beta}$ )
$Nd_2L_3Phen_2$	$L^{2-}$ : 4,12 (у.с., 36H, $OCH_3$ ); Phen: 9,08 (у.с., 4H $_{\alpha}$ ); 8,46 (у.с., 4H $_{\gamma}$ ); 7,96 (у.с., 4H $_{\delta}$ ); 7,76 (у.с., 4H $_{\beta}$ )

Таблиця 2

Положення смуг деяких характеристичних коливань ( $\text{cm}^{-1}$ ) в ІЧ спектрах синтезованих сполук

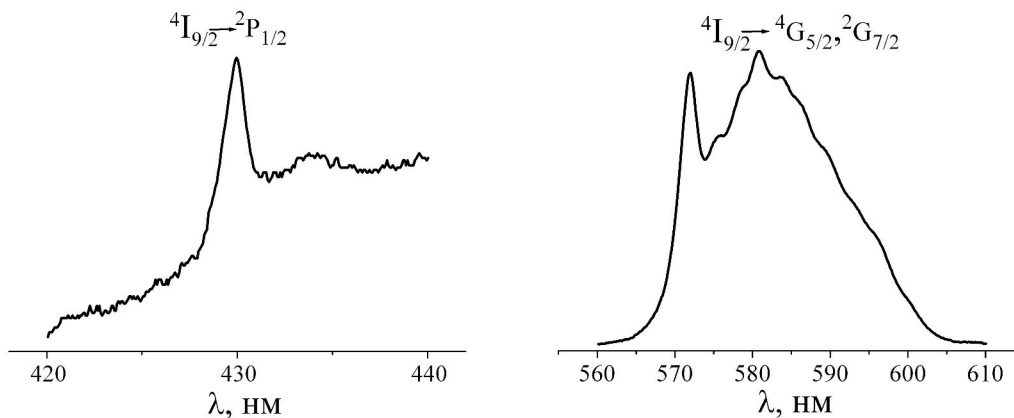
Сполука/ Віднесення смуги поглинання	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{Амід-II})$	$\nu(\text{P=O})$	$\nu(\text{P-N})$
$\text{H}_2\text{L}$	3095	1746	1478	1212	877
$\text{Nd}_2\text{L}_3\text{Phen}_2$	–	1608	1403	1160	962
$\text{Eu}_2\text{L}_3\text{Phen}_2$	–	1607	1406	1163	962
$\text{Y}_2\text{L}_3\text{Phen}_2$	–	1613	1406	1165	964

Рис. 2. ІЧ спектри сполук  $\text{H}_2\text{L}$  та  $\text{Eu}_2\text{L}_3\text{Phen}_2$ 

діапазоні переходу  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$  вказує на наявність одного типу оптичних центрів у складі комплексу і, таким чином, також підтверджує індивідуальність одержаної сполуки. В інтервалі переходів  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$  положення смуг і співвідношення їх інтенсивності подібні до таких у спектрах комплексів Неодиму з координаційним числом 8 [14,15], що відповідає встановленому складу комплексів  $\text{Nd}_2\text{L}_3\text{Phen}_2$ , свідчить про типову бідентатну координацію 1,10-фенантроліну до центрального іону у досліджених координаційних сполуках та узгоджується з висновком про бідентатну координацію КАФ лігандів, зробленим на основі ІЧ спектрів,

і дозволяє запропонувати будову комплексів, наведену на схемі 1.

Іони  $\text{Nd}^{\text{III}}$  та  $\text{Eu}^{\text{III}}$  відомі своїми люмінесцентними властивостями, але інтенсивність люмінесценції лантаноїдів при прямому її збудженні обмежена низькою поглинаючою здатністю  $f-f$  переходів. У координаційних сполуках люмінесценція лантаноїдів може бути посилена шляхом підбору відповідного координаційного оточення: органічні ліганди здатні сенсibilізувати емісію лантаноїдів шляхом передачі на метал поглинутої ними енергії, а також частково знімати заборону по парності на переходи всередині  $f$ -оболонки.

Рис. 3. Спектр дифузного відбиття комплексу  $\text{Nd}_2\text{L}_3\text{Phen}_2$  в діапазонах переходів  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$  та  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$

При фотозбудженні одержаного комплексу Неодиму світлом з довжиною хвилі 330 нм, спостерігається характерна для іона Неодиму  $4f$ -люмінесценція в інфрачервоному діапазоні довжин хвиль (рис. 4). Зареєстровані у спектрі люмінесценції комплексу вузькі смуги були віднесені до переходів  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ ,  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  та  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ . У спектрі збудження люмінесценції комплексу Неодиму домінує широка смуга в діапазоні поглинання лігандів 270–400 нм, що вказує на сенсibiliзацію  $4f$ -люмінесценції іона Неодиму органічними лігандами.

Спектри люмінесценції та збудження люмінесценції комплексу Європію наведено на рис. 5. При фотозбудженні світлом в діапазоні поглинання органічних лігандів комплекс демонструє характерну для Європію люмінесценцію з вузькими смугами, що відповідають переходам  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J=0-4$ ). При цьому в спектрі люмінесценції відсутня флуоресценція ліганду, що свідчить про ефективне перенесення енергії збудження з ліганду на метал.

Смуга переходу  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  є симетричним

синглетом, що підтверджує тотожність атомів Європію у комплексі і слугує додатковим критерієм чистоти одержаного комплексу. Висока інтенсивність ліній, зумовлених електродипольним переходом  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ , порівняно з інтенсивністю магнітно-дипольного переходу  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ , вказує на порівняно низьку симетрію оточення Європію(III) у одержаному комплексі. Співвідношення інтенсивностей смуг переходів  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2/{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  (червоно/оранжеве співвідношення) становить 6,5, що є дещо вищим порівняно з відомими моноядерними гетеролігандними комплексами на основі карбаціламідофосфатів, у яких іон Європію є восьмикоординованим [15].

*Термогравіметричні дослідження комплексу Європію*

Для оцінювання перспектив практичного застосування люмінесцентних сполук, одним з важливих показників є їх термічна стійкість. Дериватограма комплексу Європію (рис. 6) вказує на його стійкість до температури близько 200°C. Відсутність втрати маси при нагріванні зразка

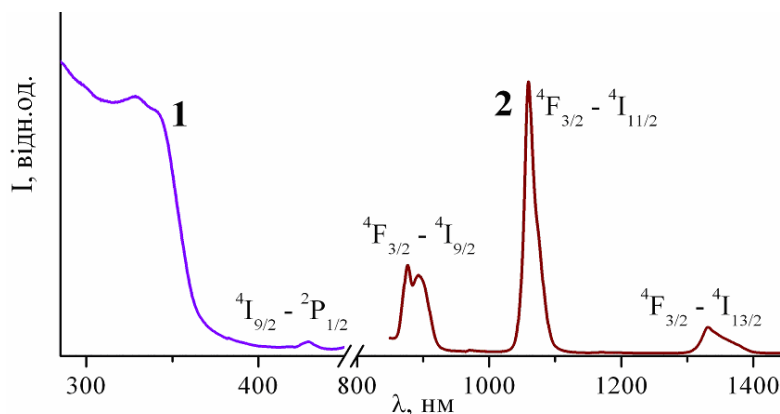


Рис. 4. Спектр збудження люмінесценції (1) та люмінесценції (2) комплексу  $Nd_2L_3Phen_2$

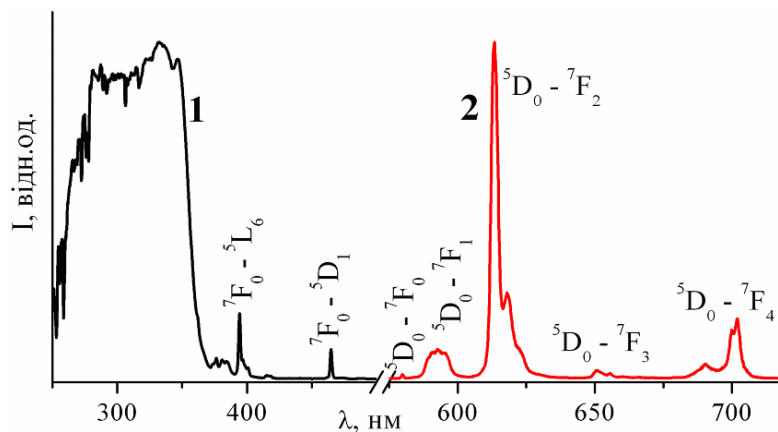


Рис. 5. Спектр збудження люмінесценції (1) та люмінесценції (2) комплексу  $Eu_2L_3Phen_2$

до 200°C вказує на відсутність у складі комплексу сорбованих або координованих розчинників, що узгоджується з даними трилонометричного титрування та спектральних досліджень. Екзотермічний ефект при 223°C, що спостерігається на кривій ДТА відповідає процесу розкладу комплексу. Загальна втрата маси зразку при його нагріванні до 600°C становить 45%. ІЧ спектр залишку комплексу після проведення термогравіметричного аналізу вказує на превалювання у залишку метафосфату європію та на неповний розклад КАФ лігандів, що очевидно пов'язано з низькою теплопровідністю продуктів термічного розкладу зразка. При граничній температурі експерименту крива TGA продовжує спадати.

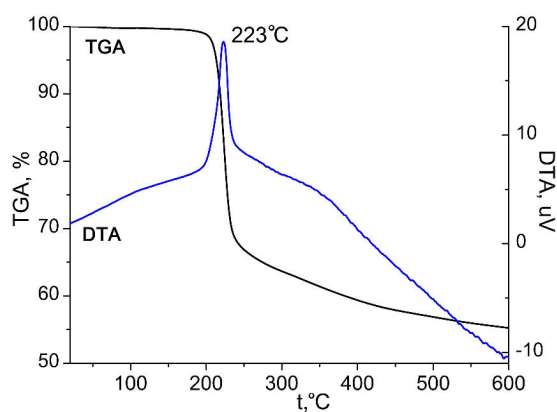


Рис. 6. Результати термогравіметричних досліджень комплексу  $\text{Eu}_2\text{L}_3\text{Phen}_2$

### Висновки

Вперше *bis*-хелатуючий карбациламідофосфат – тетраметил(2,2,3,3,4,4-гексафторо-1,5-діоксопентан-1,5-діил)-*bis*-амідофосфат – апробовано як ліганд і розроблено методику синтезу координаційних сполук РЗЕ на його основі загального складу  $\text{Ln}_2\text{L}_3\text{Phen}_2$  ( $\text{Ln}^{3+}=\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  та  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Phen}=1,10$ -фенантролін). Комплекси охарактеризовано методами ЯМР, ІЧ, електронної, в тому числі люмінесцентної, спектроскопії та термогравіметричного аналізу. Для одержаних комплексів встановлено, що КАФ ліганд координований до металу у депротонованій формі через атоми Оксигену карбонільної та фосфорильної груп, а центральні атоми є восьмикоординованими. Висока термічна стійкість та інтенсивна люмінесценція одержаних комплексів дає підстави розглядати одержані сполуки як перспективні для створення люмінесцентних матеріалів.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. De Bettencourt-Dias A. Lanthanide-based emitting materials in light-emitting diodes // Dalton Trans. – 2007. – No. 22. – P.2229-2241.
2. Binnemans K., Goerller-Walrand C. Lanthanide-containing liquid crystals and surfactants // Chem. Rev. – 2002. – Vol.102. – P.2303-2345.
3. Parker D. Luminescent lanthanide sensors for pH,  $\text{pO}_2$  and selected anions // Coord. Chem. Rev. – 2000. – Vol.205. – P.109-130.
4. Hairpin-shaped heterometallic luminescent lanthanide complexes for DNA intercalative recognition / Glover P.B., Ashton P.R., Childs L.J., Rodger A., Kercher M., Williams R.M., de Cola L., Pikramenou Z. // J. Am. Chem. Soc. – 2003. – Vol.125. – P.9918-9919.
5. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes / De Sa G.F., Malta O.L., De Mello Donega C., Simas A.M., Longo R.L., Santa-Cruz P.A., Da Silva E.F. // Coord. Chem. Rev. – 2000. – Vol.196. – P.165-195.
6. Highly luminescent bis-diketone lanthanide complexes with triple-stranded dinuclear structure / Li H.-F., Yan P.-F., Chen P., Yan W., Xu H., Li G.-M. // Dalton Trans. – 2012. – Vol.41. – P.900-907.
7. Highly luminescent, triple- and quadruple-stranded, dinuclear Eu, Nd, and Sm(III) lanthanide complexes based on bis-diketone ligands / Bassett A.P., Magennis S.W., Glover P.B., Lewis D.J., Spencer N., Parsons S., Williams R.M., De Cola L., Pikramenou Z. // J. Am. Chem. Soc. – 2004. – Vol.126. – P.9413-9424.
8. Powerful new ligand systems: carbacylamidophosphates (CAPH) and sulfonylamidophosphates (SAPH) / Amirkhanov V.M., Ovchynnikov V.A., Trush, V.A., Gawryszewska P., Jerzykiewicz L.B. // Ligands. Synthesis, characterization and role in biotechnology. – New York: NOVA Publishers, 2014. – P.199-248.
9. Europium coordination compounds based on carbacylamidophosphate ligands for metal-organic light-emitting diodes (MOLEDs) / Litsis O.O., Ovchynnikov V.A., Sliva T.Yu., Amirkhanov V.M., Sorokin V.M., Minyailo M.A., Kolomzarov Yu.V., Tytarenko P.A., Minakova I.E. // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. – 2013. – Vol.16. – P.210-215.
10. Tetramethyl N,N'-(2,2,3,3,4,4-hexafluoro-1,5-dioxopentane-1,5-diyl)-bis(phosphor-amidate) / Trush V.A., Gubina K.E., Gumeniuk Y.O., Sliva T.Yu., Konovalova I.S. // Acta Cryst. – 2012. – Vol.E68. – P.1127.
11. Деркач Г.И., Шокол В.А., Курсанов А.В. Диэфиры ациламидофосфорных кислот // Журн. общ. хим. – 1960. – Т.30. – № 10. – С.3393-3396.
12. Зуб В.Я., Амirkhanov В.М. Інфрачервона та електронна спектроскопія неорганічних та координаційних сполук: Навч. посіб. – Київ: Київський університет, 2012. – 272 с.

13. Karraker D.G. Hypersensitive transitions of six-, seven-, and eight-coordinate neodymium, holmium, and erbium chelates // *Inorg. Chem.* – 1967. – Vol.6. – P.1863-1868.

14. *Spectroscopy and structure of [LnL<sub>3</sub>bipy] and [LnL<sub>3</sub>phen] complexes with CAPH type ligand dimethylbenzoylamidophosphate / Kariaka N.S., Trush V.A., Gawryszewska P., Dyakonenko V.V., Shishkina S.V., Sliva T.Yu., Amirkhanov V.M. // J. Lumin.* – 2016. – Vol.178. – P.392-399.

15. *Синтез, структурні та спектральні дослідження аніонних тетракіс-комплексів лантанодів CsLnL<sub>4</sub> із САФ лігандом – диметил(фенілсульфоніл)амідофосфатом / Олишевець І.П., Дьяконенко В.В., Шишкіна С.В., Труш В.О., Слива Т.Ю., Амірханов В.М. // Питання хімії і хім. технології.* – 2018. – № 6. – С.56-62.

Надійшла до редакції 30.03.2019

#### SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF BINUCLEAR RARE EARTH COMPLEXES BASED ON BIS-CHELATING CARBACYLAMIDOPHOSPHATE

O.Y. Horniichuk <sup>a</sup>, N.S. Kariaka <sup>a, \*</sup>, V.O. Trush <sup>a</sup>, S.S. Smola <sup>b</sup>, T.Y. Sliva <sup>a</sup>, N.V. Rusakova <sup>b</sup>, V.M. Amirkhanov <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

<sup>b</sup> A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, Odessa, Ukraine

\* e-mail: natalia\_kariaka@i.ua

*The binuclear rare earth coordination compounds based on bis-chelating carbacylamidophosphate (CAPH) – tetramethyl-(2,2,3,3,4,4-hexafluoro-1,5-dioxopentane-1,5-diyl)-bis-amidophosphate (H<sub>2</sub>L) were synthesized for the first time. A synthesis procedure for obtaining coordination compounds of general formula Ln<sub>2</sub>L<sub>3</sub>Phen<sub>2</sub> (where Ln<sup>3+</sup>=Nd<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup>, and Phen=1,10-phenanthroline) was developed. Based on the data of NMR, IR and electronic spectroscopies, the composition of the synthesized compounds was determined. It was established that CAPH ligand is coordinated to metal ions in deprotonated form (L<sup>2-</sup>) via oxygen atoms of carbonyl and phosphoryl groups. Thermogravimetric study of the europium complex showed its thermal stability up to about 200°C. It was stated that upon UV irradiation the obtained neodymium and europium complexes exhibit luminescence in IR and visible regions, respectively. Luminescence excitation spectra of the complexes specifies to effective sensitization of lanthanide luminescence by organic ligands. The ratio between the intensities of the bands of the f-f transitions in the luminescence spectrum of the obtained europium complex points to low symmetry of central ions in coordination environment.*

**Keywords:** carbacylamidophosphate; rare earth elements; coordination compound; photoluminescence; sensitization.

#### REFERENCES

1. De Bettencourt-Dias A. Lanthanide-based emitting materials in light-emitting diodes. *Dalton Transactions*, 2007, pp. 2229-2241.
2. Binnemans K., Goerler-Walrand C. Lanthanide-containing liquid crystals and surfactants. *Chemical Reviews*, 2002, vol. 102, pp. 2303-2346.
3. Parker D. Luminescent lanthanide sensors for pH, pO<sub>2</sub> and selected anions. *Coordination Chemistry Review*, 2000, vol. 205, pp. 109-130.

4. Glover P.B., Ashton P.R., Childs L.J., Rodger A., Kercher M., Williams R.M., de Cola L., Pikramenou Z. Hairpin-shaped heterometallic luminescent lanthanide complexes for DNA intercalative recognition. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, vol. 125, pp. 9918-9919.

5. De Sa G.F., Malta O.L., de Mello Donega C., Simas A.M., Longo R.L., Santa-Cruz P.A., da Silva E.F. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 2000, vol. 196, pp. 165-195.

6. Li H.-F., Yan P.-F., Chen P., Wang Y., Xu H., Li G.-M. Highly luminescent bis-diketone lanthanide complexes with triple-stranded dinuclear structure. *Dalton Transactions*, 2012, vol. 41, pp. 900-907.

7. Bassett A.P., Magennis S.W., Glover P.B., Lewis D.J., Spencer N., Parsons S., Williams R.M., de Cola L., Pikramenou Z. Highly luminescent, triple- and quadruple-stranded, dinuclear Eu, Nd, and Sm(III) lanthanide complexes based on bis-diketone ligands. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, vol. 126, pp. 9413-9424.

8. Amirkhanov V.M., Ovchinnikov V.A., Trush, V.A., Gawryszewska P., Jerzykiewicz L.B., Powerful new ligand systems: carbacylamidophosphates (CAPH) and sulfonylamidophosphates (SAPH). In: *Ligands. Synthesis, characterization and role in biotechnology*. NOVA Publishers, New York, 2014, pp. 199-248.

9. Litsis O.O., Ovchinnikov V.A., Sliva T.Yu., Amirkhanov V.M., Sorokin V.M., Minyailo M.A., Kolomzarov Yu.V., Tytarenko P.A., Minakova I.E. Europium coordination compounds based on carbacylamidophosphate ligands for metal-organic light-emitting diodes (MOLEDs). *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, 2013, vol. 16, pp. 210-215.

10. Trush V.A., Gubina K.E., Gumeniuk Y.O., Sliva T.Y., Konovalova I.S. Tetramethyl N,N'-(2,2,3,3,4,4-hexafluoro-1,5-dioxopentane-1,5-di-yl)bis-(phospho-ramidate). *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*, 2012, vol. E68, article no. o1127.

11. Derkach H.I., Shokol V.A., Kirsanov A.V. Diefiry atsilamidofosfornyykh kislot [Diesters of acylamidophosphoric acids]. *Zhurnal Obshchei Khimii*, 1960, vol. 30, no. 10, pp. 3393-3396. (in Russian).

12. Zub V.I., Amirkhanov V.M., *Infrachervona ta elektronna spektroskopiya neorganichnykh ta koordynatsiynykh spoluk* [Infrared and electron spectroscopy of inorganic and coordination compounds]. Kyivskii Universytet Publishers, Kyiv, 2012. 272 p. (in Ukrainian).

13. Karraker D.G. Hypersensitive transitions of six-, seven-, and eight-coordinate neodymium, holmium, and erbium chelates. *Inorganic Chemistry*, 1967, vol. 6, pp. 1863-1868.

14. Kariaka N.S., Trush V.A., Gawryszewska P., Dyakonenko V.V., Shishkina S.V., Sliva T.Yu., Amirkhanov V.M. Spectroscopy and structure of [LnL<sub>3</sub>bipy] and [LnL<sub>3</sub>phen] complexes with CAPH type ligand dimethylbenzoylamidophosphate. *Journal of Luminescence*, 2016, vol. 178, pp. 392-399.

15. Olyshevets I.P., Dyakonenko V.V., Shishkina S.V., Trush V.O., Sliva T.Yu., Amirkhanov V.M. Syntez, strukturni ta spektralni doslidzhenniya anionnykh tetrakis-kompleksiv lantanoidiv CsLnL<sub>4</sub> z SAF ligandom – dymetyl(fenilsulfonyl)-amidofosfatom [Synthesis, structural and spectral studies of anionic tetrakis-complexes of lanthanides CsLnL<sub>4</sub> with SAPH-ligand – dimethyl(phenylsulfonyl)amidophosphate]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2018, no. 6, pp. 56-62. (in Ukrainian).