

УДК 546.65+541.49+535.37

**Н. С. Каряка¹, С. С. Смола², Н. В. Русакова², Т. Ю. Слива¹,
В. М. Амірханов¹**¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка, хімічний факультет,
кафедра неорганічної хімії, вул. Льва Толстого, 12, Київ, Україна, 01033²Фізико-хімічний інститут імені О. В. Богатського,
Люстдорфська дорога, 86, Одеса, 65080

E-mail: Natalia_kariaka@i.ua

ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ТЕТРАКІС-КОМПЛЕКСИ ЛАНТАНОЇДІВ З ДИФЕНІЛ-N-БЕНЗОЇЛАМІДОФОСФАТОМ ТА ТЕТРАЕТИЛАМОНІЙ КАТІОНОМ

Синтезовано ряд нових *тетракіс*-комплексів лантаноїдів з дифеніл-N-бензоїламідфосфатом ($HL=C_6H_5CONHPO(OC_6H_5)_2$) загального складу $NEt_4[LnL_4]$ ($Ln = La, Nd, Eu, Gd, Tb, Lu$). На основі результатів елементного аналізу та даних ІЧ, ПМР та електронної спектроскопії визначено склад сполук та запропоновано спосіб координації лігандів. Одержані комплекси європію та тербію характеризуються сенсibilізованою КАФ лігандами інтенсивною люмінесценцією з часом життя збудженого стану 1.7 і 2.0 нс відповідно. Для комплексу європію визначені квантовий вихід люмінесценції 37% та ефективність сенсibilізації емісії європію органічним лігандом 56%.

Ключові слова: координаційні сполуки лантаноїдів, фотолюмінесценція, карбацил-амідфосфати

Особливості електронної будови лантаноїдів обумовлюють їх здатність випромінювати світло в різних діапазонах довжин хвиль з високою чистотою і відтворюваністю кольору, а відтак і зумовлюють широкі можливості застосування емісії лантаноїдів в різних галузях техніки [1, 2]. Відомо, що пряме збудження люмінесценції даних іонів є малоефективним через низькі коефіцієнти екстинції $f \cdot f$ переходів (нижче $10 M^{-1} \cdot cm^{-1}$). Тому зазвичай для сенсibilізації люмінесценції лантаноїдів використовують органічні ліганди, які здатні ефективно поглинати збуджуюче випромінювання та передавати його на іон лантаноїду – процес відомий під назвою «ефект антени» [3]. Для ефективної сенсibilізації люмінесценції лантаноїдів, крім високого коефіцієнту екстинції, бажано, щоб енергія найнижчого триплетного рівня лігандів була вищою за випромінюючий рівень лантаноїду. Крім того, кількість груп, що характеризуються високочастотними коливаннями мають бути мінімізованими. Одним із класів сполук, що задовольняють даним умовам є карбациламідфосфати (КАФ, рис. 1а) – сполуки зі структурним хелатуючим фрагментом $-C(O)N(H)P(O)$. Хімія КАФ сполук, започаткована А. Кірсановим в 60х роках ХХ сторіччя відкриттям фосфазореакції, нині набула активного розвитку у зв'язку з практичним інтересом до даних сполук, в першу чергу обумовленим їх біологічними та координаційно-хімічними властивостями [4]. Рядом досліджень координаційних сполук лантаноїдів на основі карбациламідфосфатів було показано, що комплекси такого типу є термодинамічно стабільними та не руйнуються під дією УФ та навіть синхротронного опромінення [4], крім того КАФ ліганди здатні ефективно сенсibilізувати люмінесценцію лантаноїдів [5-7].

Дана робота є продовженням систематичних досліджень спрямованих на одержання нових люмінесцентних комплексів лантаноїдів з лігандами КАФ типу та присвячена вивченню координаційних сполук складу $NEt_4[LnL_4]$ ($Ln = La, Nd, Eu, Gd, Tb, Lu$; $HL = C_6H_5CONHPO(OC_6H_5)_2$, рис. 1б).

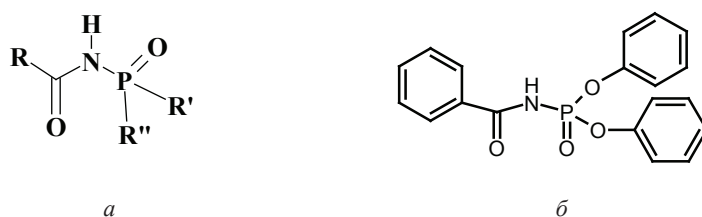


Рис. 1. Загальна структурна формула КАФ сполук (а) та структурна формула дифеніл-*N*-бензоїламідофосфату (б)

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Аналіз на вміст металу у комплексах виконували за допомогою стандартних методів комплексонометричного титрування у розчинах ДМСО:вода=1:1 з індикатором ксиленоловим помаранчевим.

ІЧ спектри комплексів записували в діапазоні $4000-400\text{ см}^{-1}$ на Фур'є спектрофотометрі FT-IR Spectrum BX Perkin Elmer (зразки у вигляді таблеток з KBr).

1H ЯМР спектри для розчинів в $DMSO-d_6$ записували на AVANCE 400 Bruker NMR спектрометрі при кімнатній температурі.

Електронні спектри дифузного відбиття кристалічних зразків реєстрували на приладі SPECORD M-40.

Спектри емісії та збудження люмінесценції комплексу європію реєстрували на спектрофлуориметрі «Fluorolog FL 3-22» при кімнатній температурі та 77К. Величину енергії найнижчого триплетного рівня (E_T) лігандів у складі комплексів визначали за спектром фосфоресценції комплексу гадолінію при 77 К. Вимірювання кінетики затухання $4f$ -люмінесценції проводили з використанням фосфориметра FL_1040 «Horiba Jobin Yvon», оснащеного імпульсною ксеноновою лампою (частота імпульсів $0.05 - 25\text{ Гц}$, ширина імпульсу при максимумі довжини хвилі емісії 3 мкс , ширина мало інтенсивного «хвоста» 30 мкс). Квантові виходи люмінесценції для твердих зразків вимірювали відносно стандарту $Y_2O_3:Eu\ 3\%$ ($Q_{st} = 85\%$, $\lambda_{ex} = 254\text{ нм}$). Точність вимірювання квантових виходів люмінесценції складала $\pm 15\%$.

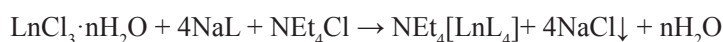
РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Дифеніл-*N*-бензоїламідофосфат (HL) синтезований за раніше описаними методиками [8]. $C_{19}H_{16}NO_4P$ ($M=353.30$): Т. пл. $149^\circ C$. ІЧ (KBr): $\nu_{max} = 3139\text{ с. (NH)}$, 1693 д.с. (C=O) , $1589\text{ с.}, 1490\text{ д.с.}, 1453\text{ д.с.}, 1425\text{ д.с.}, 1282\text{ с.}, 1239\text{ д.с. (P=O)}$, $1186\text{ д.с.}, 1163\text{ с.}, 1092\text{ сер.}, 1071\text{ сер.}, 1026\text{ сер.}, 1010\text{ сер.}, 961\text{ д.с.}, 887\text{ сер.}, 767\text{ с.}, 710\text{ с.}, 688\text{ с.}, 573\text{ сер.}, 521\text{ сер.}, 469\text{ сер.}, \text{см}^{-1}$. ПМР (ДМСО- d_6): $\delta = 7.21$ (т, 2H), 7.27 (д, 4H), 7.38 (т 4H), 7.46 (д, 2H), 7.57 (т, 1H), 7.97 (д, 2H), 10.50 (д, 1H). ^{31}P ЯМР (CH_3CN): $\delta = -7.50$ (с). З метою подальшого використання при синтезі координа-

ційних сполук була одержана натрієва сіль дифеніл-N-бензоїламідфосфату (NaL) відповідно до стандартної методики [9]. Вихід становив 90 %.

$C_{19}H_{15}NO_4PNa$ (M=375.3): Т. пл. 255°C. IR (KBr): ν_{max} = 3058 сл., 1592 сер., 1547 д.с. (C=O), 1490 с. 1370 д.с., 1201 д.с. (P=O), 1147 сер., 1071 сл., 1026 сл., 953 д.с. 928 д.с., 871 сл., 771 сер., 715 сер., 688 сер., 617 сл., 599 сл., 520 сл., 491 сл. cm^{-1} . ПМР (ДМСО-d6): δ = 7.05 (м, 2H), 7.25-7.36 (м, 11H), 8.00 (д, 2H). – ^{31}P ЯМР (CH_3CN): δ = 4.11 (с).

Координаційні сполуки $NEt_4[LnL_4]$ отримували відповідно до схеми:



(де Ln = La, Nd, Eu, Gd, Tb, Lu)

1 ммоль гідратованого хлориду лантаноїду розчиняли у 30-40 мл ізопропілового спирту в присутності сквімолярної до кристалізаційної води кількості триетилового естеру ортомурашиної кислоти. Розчин нагрівали до кипіння та до повного розчинення солі РЗЕ, потім доливали його до розчину 4 ммоль NaL в 60 мл суміші розчинників ацетону та ізопропанолу (1:1) і додавали до розчину 1 ммоль тетраетиламоній хлориду у ізопропанолі. Суміш нагрівали до температури кипіння, охолоджували до кімнатної температури, відфільтровували осад NaCl і фільтрат залишали напівзакритим для повільного випаровування розчинників. Через декілька діб із розчину випадали цільові сполуки у вигляді порошоків. Їх відфільтровували, промивали невеликою кількістю ізопропілового спирту та сушили на повітрі. Вихід комплексів складав ~65 %. Отримані координаційні сполуки стійкі на повітрі, слабо забарвлені в кольори відповідних аквайонів Ln(III). Вони добре розчинні в ДМСО, метанолі, ацетоні, ацетонітрилі, дихлорметані, погано розчинні в ізопропіловому спирті та бензолі і нерозчинні у воді. Методом 1H ЯМР спектроскопії встановлене співвідношення КАФ-ліганд : позасферний катіон = 4:1 для діамангітних комплексів лантану та лютецію. Згідно результатів трилонометричного аналізу на метал, відсотковий вміст лантаноїду збігається з теоретичними розрахунками. Температура плавлення одержаних тетракіс-комплексів становить 110–135 °С.

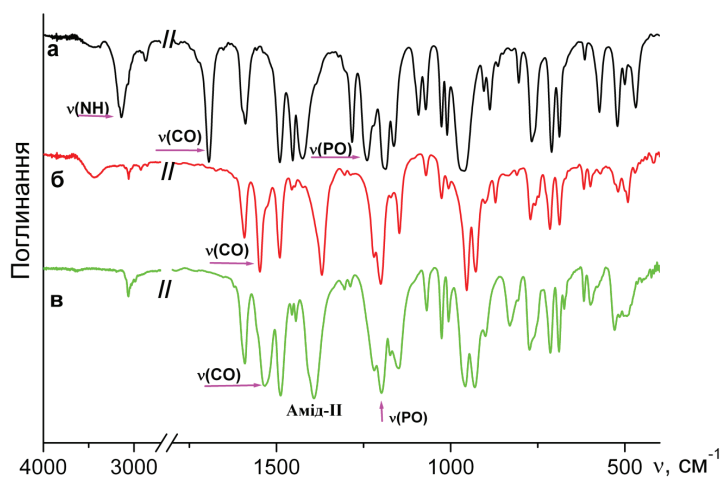


Рис. 2. ІЧ спектри синтезованих сполук: а – HL, б – NaL, в – $NEt_4[EuL_4]$.

Положення характеристичних смуг в ІЧ спектрах синтезованих координаційних сполук свідчать про бідентатну координацію КАФ-лігандів в ацидоформі через атоми оксигену карбонільної та фосфорильної груп (рис. 2, табл. 1). Так, в ІЧ спектрах синтезованих комплексів відсутня смуга валентних коливань $\nu(NH)$ в області 3140 см^{-1} , а також спостерігається низькочастотний зсув смуг поглинання характеристичних коливань $\nu(C=O)$ та $\nu(P=O)$. Смуга поглинання $\nu(C=O)$ зміщується на $158 - 169\text{ см}^{-1}$, порівняно з нейтральним лігандом, та на $12 - 23\text{ см}^{-1}$, порівняно з NaL. Низькочастотний зсув коливань $\nu(P=O)$ становить $41 - 43\text{ см}^{-1}$, порівняно з HL, та $2 - 4\text{ см}^{-1}$, порівняно з NaL. Смуга коливань амід-II зсувається в область низьких частот порівняно зі спектром вільного ліганду та зазнає високочастотного зсуву порівняно зі спектром його натрієвої солі. В область високих частот зміщується також смуга валентних коливань $\nu(P-N)$, що пов'язано із збільшенням кратності даного зв'язку при бідентатно-хелатуючому координуванні ліганду. Присутність тетраетиламоній катіону за ІЧ спектрами комплексів не ідентифікується через перекривання його смуг поглинання зі смугами поглинання КАФ ліганду.

Таблиця 1

Основні смуги поглинання в ІЧ спектрах синтезованих сполук

Сполука	(N-H)	(C=O)	(P=O)	(Амід-II)	(P-N)
HL	3140	1694	1240	1453	888
NaL	-	1548	1201	1370	927
$NEt_4[LnL_4]$	-	1525-1536	1197-1199	1385-1393	930-935

Для комплексу неодиму були записані електронні спектри дифузного відбиття в областях 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 429.3 нм в області переходу $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ вказує на наявність одного типу оптичних центрів у складі комплексу. Смуги поглинання в області $430 - 440\text{ нм}$ були віднесені до переходів із заселених при кімнатній температурі підрівнів терму $^4I_{9/2}$ [10]. В області надчутливого переходу положення смуг та співвідношення їх інтенсивності дуже подібні до таких у спектрах комплексів неодиму з координаційним числом 8 [6, 11], що узгоджується з висновком про бідентатну координацію КАФ лігандів у досліджених координаційних сполуках, зробленим на основі ІЧ спектрів.

За зміщенням смуг поглинання в електронних спектрах комплексів неодиму відносно смуг акваіону оцінюють ковалентний внесок у зв'язок метал-ліганд: зростання ковалентного внеску відображається у скороченні зв'язків Nd-O та відповідно спричинює батохромний зсув смуг у спектрі комплексу порівняно зі спектром акваіону неодиму [12, 13].

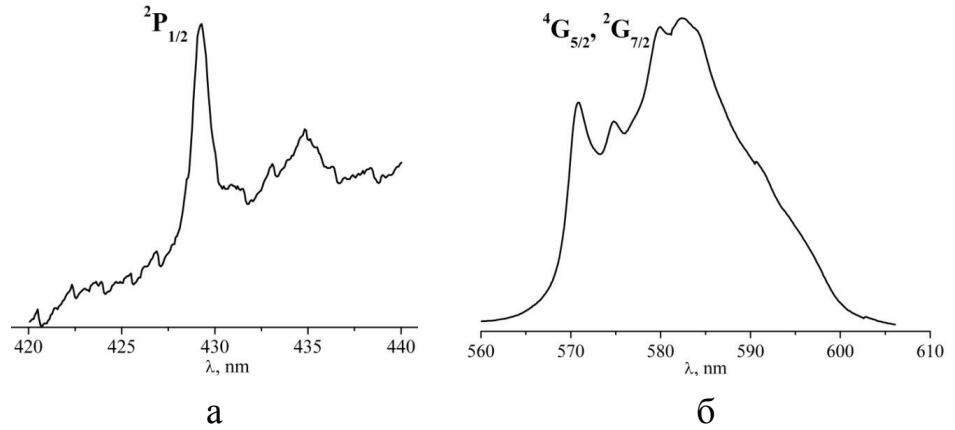


Рис. 3. Спектри дифузного відбиття комплексу $\text{NEt}_4[\text{NdL}_4]$ в області переходів ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^2\text{P}_{1/2}$ (а) та ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{5/2}, {}^2\text{G}_{7/2}$ (б).

Для оцінки ковалентного вкладу у зв'язках метал-ліганд для сполуки $\text{NEt}_4[\text{NdL}_4]$ був розрахований параметр Сінха δ :

$$\delta = 100(1 - \beta)/\beta \quad (1)$$

де $\beta = 1/2 \cdot \sum (v_{\text{КС}}^i / v_{\text{аква}}^i)$, $i=1, 2$ – середнє відношення хвильових чисел, розраховане для смуг переходів ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^2\text{P}_{1/2}$ і ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{5/2}$.

Знайдений для комплексу $\text{NEt}_4[\text{NdL}_4]$ параметр $\delta=1.06$, відповідно до шкали Сінха, вказує на переважаючий іонний характер зв'язку метал-ліганд.

Спектри люмінесценції та збудження люмінесценції комплексів $\text{NEt}_4[\text{EuL}_4]$ та $\text{NEt}_4[\text{TbL}_4]$ реєстрували при 298 та 77 К (рис. 4). Спектри збудження люмінесценції записували, реєструючи випромінювання з довжиною хвилі 612 та 545 нм для комплексу європію та тербію відповідно. Одержані спектри збудження емісії характеризуються наявністю вузьких слабоінтенсивних смуг $f-f$ переходів іонів Eu^{3+} та Tb^{3+} , а також широких інтенсивних смуг в області 250-320 нм, які свідчать про ефективну сенсibilізацію лігандами люмінесценції лантанодів.

Спектри люмінесценції комплексів записували при опроміненні зразків монохроматичним світлом з довжиною хвилі 274 нм. У спектрах присутні характерні для іонів Eu^{3+} та Tb^{3+} вузькі смуги переходів ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ ($J=04$) та ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ ($J=60$) відповідно. Для комплексу тербію типово домінуючою по інтенсивності є смуга переходу ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$. Для комплексу європію домінує смуга переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, що характерно для сполук з низькою симетрією оточення центрального іону. Відношення інтегральної інтенсивності смуг переходів ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2 / {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ становить 3.9 для спектрів записаних при 298 К та 3.3 – для низькотемпературних спектрів (77 К), що вказує на температурозалежну лабільність координаційного оточення європію у комплексі. Смуга забороненого переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ є мало інтенсивною. Досить високу інтенсивність має смуга переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$, що є нетиповим для КАФ-вмісних комплексів європію і можна пояснити високою поляризацією іону Eu^{3+} оточенням з локальною симетрією, що відповідає D_{4d} координаційній геометрії [14]. Відсутність смуги флуоресценції лігандів у спектрах люмінесценції

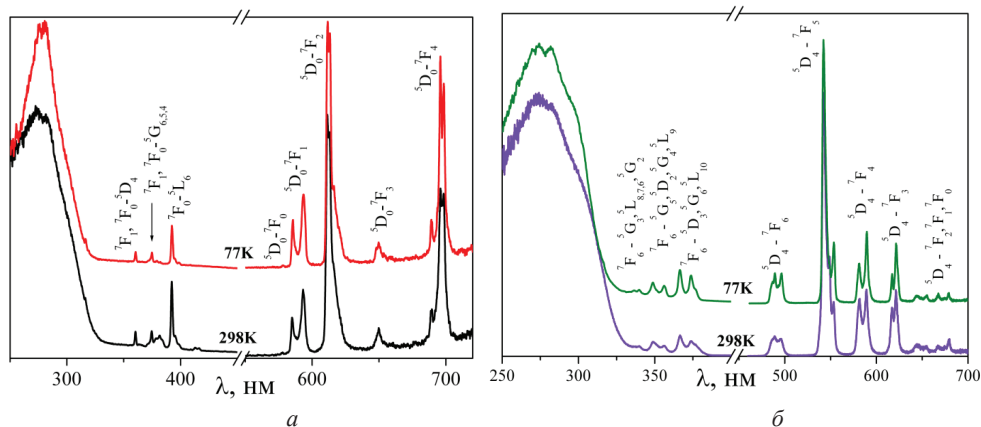


Рис. 4. Спектри люмінесценції та збудження люмінесценції комплексів $NEt_4[EuL_4]$ (а) та $NEt_4[TbL_4]$ (б), записані при 298 та 77 К.

досліджених комплексів європію та тербію вказує на ефективний перенос енергії з лігандів на метал. Енергія найнижчого триплетного рівня лігандів у комплексах ($E_T = 26385 \text{ cm}^{-1}$), знайдена за спектрами фосфоресценції комплексу гадолінію є достатньо високою. Різниця між E_T та резонансними рівнями Eu^{3+} ($E(^5D_0) \sim 17300 \text{ cm}^{-1}$) та Tb^{3+} ($E(^5D_4) \sim 20500 \text{ cm}^{-1}$) виключає можливість зворотного трансферу енергії з металу на ліганд [15].

Затухання інтенсивності люмінесценції досліджували при кімнатній температурі та температурі рідкого азоту при опроміненні зразків монохроматичним світлом з довжиною хвилі 274 нм та реєстрації випромінювання з довжиною хвилі 612 та 545 нм для комплексу європію і тербію відповідно. Криві затухання інтенсивності люмінесценції мають моноекспоненціальний характер. При кімнатній температурі час життя збудженого стану для комплексів європію та тербію становлять відповідно 1.7 та 2.0 мс. При зниженні температури до 77 К спостерігається незначне збільшення часу життя збудженого стану комплексів європію та тербію до 1.8 та до 2.2 мс відповідно, що узгоджується зі зменшенням співвідношення інтенсивностей смуг переходів $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ / $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ у спектрі при охолодженні сполуки $NEt_4[EuL_4]$ та в даному випадку можна пояснити підвищенням симетрії оточення центрального іону у комплексі. Для комплексу європію методом порівняння зі стандартом $Y_2O_3:Eu$ 3% ($Q_{st} = 85\%$, $\lambda_{exc} = 254 \text{ nm}$) був вимірний квантовий вихід люмінесценції (табл. 2), а також розраховані ймовірності випромінювальних та безвипромінювальних переходів A_r та A_{nr} , випромінювальний час життя τ_{RAD} , внутрішній квантовий вихід люмінесценції (Q_{Ln}^{Ln}) та ефективність сенсibiliзації емісії європію органічним лігандом (η_{ef}) [16, 17]:

$$Q_{Ln}^{Ln} = \tau_{obs} / \tau_{RAD}$$

$$1/\tau_{RAD} = A_{MD,0} \cdot n^3 \cdot (I_{tot}/I_{MD}),$$

де $A_{MD,0} = 14.65 \text{ c}^{-1}$, $n = 1.5$, (I_{tot}/I_{MD}) – співвідношення інтегральних інтенсивностей всіх переходів з 5D_0 рівня та магнітно-дипольного переходу $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$.

Таблиця 2

Спектрально-люмінесцентні властивості деяких КАФ-вмісних тетракіс-комплексів Європію

Комплекс	$I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2) / I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$	τ , мс (298K)	τ_{RAD} , мс	A_{F^2} , с ⁻¹	A_{F^1} , с ⁻¹	Q_{Ln}^{Ln} , %	Q_{Ln}^L , %	η_{ef} , %
NEt ₄ EuL ₄	3.9	1.8	2.7	367	189	66	37	56
CsEuL' ₄ [6]	2.9	3.2	3.5	288	25	92	37	40
[C ₂ mim][Eu(DETCAP) ₄] [18]	6.6	2.7	3.5	285	92	76	30	40
[C ₄ mim][Eu(DETCAP) ₄] [18]	3.7	2.7	3.6	281	48	75	49	65

HL' – диметил-N-бензоїламідфосфат, C₂mim – 1-етил-3-метилімідазол, [C₄mim]⁺ – 1-бутил-3-метилімідазол, HDETCAP – диетил(трихлороацетил)амідфосфат

Порівняно з відомими тетракіс-комплексами Європію з КАФ лігандами (табл. 2) досліджений комплекс NEt₄[EuL₄] характеризується нижчим значеннями часу життя збудженого стану та внутрішнього квантового виходу, обумовленими більшою ймовірністю безвипромінювальних переходів. Однак за значеннями загального квантового виходу та ефективністю сенсibilізації люмінесценції Європію органічними лігандами досліджений комплекс не поступається відомим спорідненим сполукам, що характеризує дифеніл-N-бензоїламідфосфат як ефективну «антену» для сенсibilізації лантаноїд-центрованої люмінесценції.

ВИСНОВКИ

Одержано нові комплекси лантаноїдів загального складу NEt₄[LnL₄] (Ln = La, Nd, Eu, Gd, Tb, Lu; HL=C₆H₅CONHPO(OC₆H₅)₂). Запропоновано бідентатно-хелатуючу координацію КАФ лігандів до іонів лантаноїдів з формуванням аніонних тетракіс-комплексів, з координаційним числом центрального атому 8. Показано, що дифеніл-N-бензоїламідфосфат ефективно сенсibilізує люмінесценцію Європію та тербію; комплекси демонструють інтенсивну фотолюмінесценцію характерного для них червоного та зеленого кольору з часом життя збудженого стану 1.7 і 2.0 мс відповідно. Люмінесценція комплексу Європію характеризується квантовим виходом 37% та ефективністю сенсibilізації емісії Європію органічним лігандом – 56%.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Binnemans K. Lanthanide-based luminescent hybrid materials // Chem. Rev. – 2009. – Vol. 109, N 9. – P. 4283-4374. <https://doi.org/10.1021/cr8003983>
2. Eliseeva S.V., Bunzli J.-C.G. Rare earths: Jewels for functional materials of the future // New J. Chem. – 2011. – Vol. 35, N 6. – P. 1165 – 1176. <https://doi.org/10.1039/C0NJ00969E>
3. Crosby G.A., Whan R.E., Freeman J.J. Spectroscopic studies of rare earth chelates // J. Phys. Chem. – 1962. – Vol. 66. – P. 2493-2499. <https://doi.org/10.1021/j100818a041>

- Gawryszewska P. Ligands. Synthesis, Characterization and Role in Biotechnology / Gawryszewska P., Smolenski P. – Nova Science Publishers, 2014. – 295 p.
- Kariaka N.S., Rusanova J.A., Smola S.S., Kolotilov S.V., Znovjyak K.O., Weselski M., Sliva T.Yu., Amirkhanov V.M. First examples of carbacylamidophosphate pentanuclear hydroxo-complexes: Synthesis, structure, luminescence and magnetic properties // Polyhedron. – 2016. – Vol. 106. – P. 44–50. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.12.052>
- Kariaka N.S., Trush V.A., Medvediev V.V., Dyakonenko V.V., Shishkin O.V., Smola S.S., Fadeyev E.M., Rusakova N.V., Amirkhanov V.M. Coordination compounds based on CAPH type ligand: synthesis, structural characteristics and luminescence properties of tetrakis-complexes $CsLnL_3$ with dimethylbenzoylamidophosphate // J. Coord. Chem. – 2016. – Vol. 69. – P. 123–134. <https://doi.org/10.1080/00958972.2015.1115024>
- Каряка Н.С., Труш В.О., Смола С.С., Фадеев Є.М., Одинець Є.В., Слива Т.Ю., Амірханов В.М. Тринітрато-трис-дифенілфосфорилбензамід лантаноїди(III) як основа для створення люмінофорних матеріалів // Доповіді НАН України. – 2016. – № 5. – P. 85–94.
- Курсанов А.В., Макитра Р.Г. Диэферы ароматических ациламідофосфорных кислот // Журнал общей химии. – 1958. – Т. 28. – С. 35–38.
- Litsis O.O., Ovchinnikov V.A., Sliva T. u., Konovalova I.S., Amirkhanov V.M. Catena-Poly[sodium-di- μ -aqua-sodium-bis[μ -2,2,2-trichloroN-(dimorpholinophosphoryl)acetamide]] // Acta Cryst. – 2010. – E66. – P. 426–427.
- Huskowska E., Legendziewich J. Spectroscopy of lanthanide single crystal with plicyplycine, $Ln(Gly-Gly)_3(ClO_4)_3 \cdot 4H_2O$ ($Ln=Nd, Eu$) // Polyhedron. – 1993. – Vol. 12. – P. 2387–2394. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)83058-2](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)83058-2)
- Znovjyak K.O., Moroz O.V., Ovchinnikov V.A., Sliva T.Yu., Shishkina S.V., Amirkhanov V.M. Synthesis and investigations of mixed-ligand lanthanide complexes with N,N'-dipyrrolidine-N'-trichloroacetylphosphoramide, dimethyl-N-trichloroacetylamidophosphate, 1,10-phenanthroline and 2,2'-bipyrimidine // Polyhedron. – 2009. – Vol. 28. – P. 3731–3738. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2009.08.017>
- Sinha S.P. Ternary Lanthanide Complexes of the Type $[M(HMPA)_4(NO_3)_3]$: A new method of synthesis and spectroscopic studies including a comparison of the electronic spectra of the $[M(HMPA)_3(ClO_4)_3]$ complexes // ZAAC. – 1977. – Vol. 434, N 1. – P. 277–292. <https://doi.org/10.1002/zaac.19774340134>
- Sinha S. P. Spectroscopic investigations of some neodymium complexes // Spectrochim. Acta. – 1966. – Vol. 22. – P. 57–62. [https://doi.org/10.1016/0371-1951\(66\)80008-5](https://doi.org/10.1016/0371-1951(66)80008-5)
- Saferreira R., Nobre S., Granadeiro C., Granadeiro C.M., Nogueira H.I.S., Carlos L.D., Malta O.L. Theoretical interpretation of the abnormal 3D_0 - 7F_4 intensity based on the Eu^{3+} local coordination in the $Na_9[EuW_{10}O_{36}] \cdot 14H_2O$ polyoxometalate // J. Lumin. – 2006. – Vol. 121, N 2. – P. 561–567. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2005.12.044>
- Latva M., Takalo H., Mukkala V.-M., Matachescu C., Rodriguez-Ubis J. C., Kankare J. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield // J. Lumin. – 1997. – Vol. 75, N 2. – P. 149–169. [https://doi.org/10.1016/s0022-2313\(97\)00113-0](https://doi.org/10.1016/s0022-2313(97)00113-0)
- Bunzli J.-C.G., Eliseeva S.V. Springer Series on Fluorescence. – 2001. – Vol. 7. – P. 1–45
- 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 // Coord. Chem. Rev. – 2000. – Vol. 196. – P. 165–195. [https://doi.org/10.1016/s0010-8545\(99\)00054-5](https://doi.org/10.1016/s0010-8545(99)00054-5)
- Tang S.-F., Lorbeer C., Wang X., Ghosh P., Mudring A.-V. Highly Luminescent Salts containing well-shielded lanthanide-centered complex anions and bulky imidazolium counteractions // Inorg. Chem. – 2014. – Vol. 53. – P. 9027–9035. <https://doi.org/10.1021/ic500979p>

Стаття надійшла до редакції 24.04.2017

**Н. С. Каряка¹, С. С. Смола², Н. В. Русакова², Т. Ю. Слива¹,
В. М. Амирханов¹**

¹Киевский национальный университет имени Тараса Шевченка,
химический факультет, кафедра неорганической химии,
ул. Льва Толстого, 12, Киев, Украина, 01033

²Физико-химический институт имени О. В. Богатского, Люстдорфская дорога, 86,
Одесса, 65080

E-mail: Natalia_kariaka@i.ua

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ТЕТРАКИС- КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНОИДОВ С ДИФЕНИЛ-N- БЕНЗОИЛАМИДОФОСФАТОМ И ТЕТРАЭТИЛАММОНИЙ КАТИОНОМ

Синтезирован ряд новых тетракис-комплексов лантаноидов с дифенил-N-бензоиламидофосфатом ($HL=C_6H_5CONHPO(OC_6H_5)_2$) общего состава $NEt_4[LnL_4]$ ($Ln = La, Nd, Eu, Gd, Tb, Lu$). На основании результатов элементного анализа и данных ИК, ПМР и электронной спектроскопии определен состав соединений и предложен способ координации лигандов. Полученные комплексы европия и тербия характеризуются сенсibilизированной КАФ лигандами интенсивной люминесценцией с временем жизни возбужденного состояния 1,7 и 2,0 мс соответственно. Для комплекса европия определены квантовый выход люминесценции 37% и эффективность сенсibilизации эмиссии европия органическим лигандом 56%.

Ключевые слова: координационные соединения лантаноидов, фотолюминесценция, карбациламидофосфаты.

N. S. Kariaka¹, S. S. Smola², N. V. Rusakova², T. Y. Sliva¹, V. M. Amirkhanov¹

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv, Inorganic Chemistry Department,
12, Lva Tolstogo Str., Kyiv 01033, Ukraine

²A.V. Bogatsky Physicochemical Institute, National Academy of Sciences of Ukraine,
65080 Odesa, 86 Lustdorfskaya doroga, Ukraine

E-mail: Natalia_kariaka@i.ua

LUMINESCENT LANTHANIDE TETRAKIS-COMPLEXES WITH DIPHENYL-N-BENZOYLAMIDOPHOSPHATE AND TETRAETHYLAMMONIUM CATION

A row of new lanthanide CAPH-type ligand based anionic *tetrakis*-complexes of general formula $NEt_4[LnL_4]$ ($Ln = La, Nd, Eu, Gd, Tb, Lu$; $HL=C_6H_5CONHPO(OC_6H_5)_2$) have been synthesized. The ligands bidentate-chelating mode of coordination with formation of anionic *tetrakis*-complexes was proposed based on elemental analysis and IR, NMR and absorption spectroscopies data. The obtained europium and terbium complexes exhibit sensitized by CAPH ligands intense emission with decay time 1.7 i 2.0 ms respectively. For the europium complex the emission quantum yield was found to be equal 37% and the europium sensitization by organic ligand equals 56%.

Keywords: lanthanide coordination compounds, photoluminescence, carbacylamidophosphates.

REFERENCES

1. Binnemans K. *Lanthanide-based luminescent hybrid materials*. Chem. Rev., 2009, vol.109, no 9, pp. 4283-4374. <https://doi.org/10.1021/cr8003983>
2. Eliseeva S.V., Bunzli J.-C.G. *Rare earths: Jewels for functional materials of the future*. New J. Chem., 2011, vol. 35, no 6, pp. 1165–1176. <https://doi.org/10.1039/c0nj00969e>
3. Crosby G.A., Whan R.E., Freeman J.J. *Spectroscopic studies of rare earth chelates*. J. Phys. Chem., 1962, vol. 66, pp. 2493-2499. <https://doi.org/10.1021/j100818a041>
4. Gawryszewska P., Smolenski P. *Ligands. Synthesis, Characterization and Role in Biotechnology*. Nova Science Publishers, 2014, 295 p.
5. Kariaka N.S., Rusanova J.A., Smola S.S., Kolotilov S.V., Znovjyak K.O., Weselski M., Sliva T.Yu., Amirkhanov V.M. *First examples of carbacylamidophosphate pentanuclear hydroxo-complexes: Synthesis, structure, luminescence and magnetic properties*. Polyhedron, 2016, vol. 106, pp. 44–50. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.12.052>
6. Kariaka N.S., Trush V.A., Medvediev V.V., Dyakonenko V.V., Shishkin O.V., Smola S.S., Fadeyev E.M., Ruskova N.V., Amirkhanov V.M. *Coordination compounds based on CAPH type ligand: synthesis, structural characteristics and luminescence properties of tetrakis-complexes $CsLnL_4$ with dimethylbenzoylamidophosphate*. J. Coord. Chem., 2016, vol. 69, pp. 123–134. <https://doi.org/10.1080/00958972.2015.1115024>
7. Kariaka N.S., Trush V.O., Smola S.S., Fadeyev E.M., Odynets I.V., Sliva T.Y., Amirkhanov V.M. *Trinitratotris-diphenylphosphorylbenzamide lanthanides(III) yak osnova dlia stvorennya liuminoformykh materialiv*. Dopovidi NAN Ukrainy, 2016, no 5, pp. 85-94. (in Ukrainian)
8. Kirsanov A.V., Makitra P.G. *Diefiry aromaticheskikh acilamidofosfornykh kislot*. Zhurnal obshej himii, 1958, vol. 28, pp. 35-38. (in Russian)
9. Litsis O.O., Ovchinnikov V.A., Sliva T.Yu., Konovalova I.S., Amirkhanov V. M. *Catena-Poly[sodium-di- μ -aqua-sodium-bis[μ -2,2,2-trichloro-*N*-(dimorpholinophosphoryl)acetamide]]*. Acta Cryst., 2010, vol. E66, pp. 426–427.
10. Huskowska E. and Legendziewich J. *Spectroscopy of lanthanide single crystal with pycylpicyline, $Ln(Gly-Gly)_2(CIO_4)_3 \cdot 4H_2O$ ($Ln=Nd, Eu$)*. Polyhedron, 1993, vol. 12, pp. 2387–2394. [https://doi.org/10.1016/s0277-5387\(00\)83058-2](https://doi.org/10.1016/s0277-5387(00)83058-2)
11. Znovjyak K.O., Moroz O.V., Ovchinnikov V.A., Sliva T.Yu., Shishkina S.V., Amirkhanov V.M. *Synthesis and investigations of mixed-ligand lanthanide complexes with *N,N*-dipyrrolidine-*N*-trichloroacetylphosphorotriamide, dimethyl-*N*-trichloroacetylamidophosphate, 1,10-phenanthroline and 2,2'-bipyrimidine*. Polyhedron, 2009, vol. 28, pp. 3731–3738. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2009.08.017>
12. Sinha S.P. *Ternary Lanthanide Complexes of the Type $[M(HMPA)_4(NO_3)_3]$: A new method of synthesis and spectroscopic studies including a comparison of the electronic spectra of the $[M(HMPA)_x(CIO_4)_3]$ complexes*. ZAAC, 1977, vol. 434, no 1, pp. 277–292. <https://doi.org/10.1002/zaac.19774340134>
13. Sinha S.P. *Spectroscopic investigations of some neodymium complexes*. Spectrochim. Acta, 1966, vol. 22, pp. 57-62. [https://doi.org/10.1016/0371-1951\(66\)80008-5](https://doi.org/10.1016/0371-1951(66)80008-5)
14. Saferreira R., Nobre S., Granadeiro C., Granadeiro C.M., Nogueira H.I.S., Carlos L.D., Malta O.L. *Theoretical interpretation of the abnormal 5D_0 - 7F_4 intensity based on the Eu^{3+} local coordination in the $Na_4EuW_{10}O_{36} \cdot 14H_2O$ polyoxometalate*. J. Lumin., 2006, vol. 121, no 2, pp. 561-567. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2005.12.044>
15. Latva M., Takalo H., Mukkala V.-M., Matachescu C., Rodríguez-Ubis J. C., Kankare J. *Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield*. J. Lumin., 1997, vol. 75, no 2, pp. 149–169. [https://doi.org/10.1016/s0022-2313\(97\)00113-0](https://doi.org/10.1016/s0022-2313(97)00113-0)
16. Bunzli J.-C.G., Eliseeva S.V. *Springer Series on Fluorescence*, 2001, vol. 7, pp. 1–45.
17. 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*. Coord. Chem. Rev., 2000, vol. 196, pp. 165–195. [https://doi.org/10.1016/s0010-8545\(99\)00054-5](https://doi.org/10.1016/s0010-8545(99)00054-5)
18. Tang S.-F., Lorbeer C., Wang X., Ghosh P. and Mudring A.-V. *Highly Luminescent Salts containing well-shielded lanthanide-centered complex anions and bulky imidazolium counteractions*. Inorg. Chem., 2014, vol. 53, pp. 9027–9035. <https://doi.org/10.1021/ic500979p>