

Н. С. Каряка<sup>1</sup>, В. О. Труш<sup>1</sup>, С. С. Смола<sup>2</sup>, Є. М. Фадєєв<sup>2</sup>,  
Є. В. Одинець<sup>1</sup>, Т. Ю. Слива<sup>1</sup>, В. М. Амїрханов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

<sup>2</sup>Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України, Одеса

E-mail: natalia\_kariaka04@i.ua

## Тринітрато-трис-дифенілфосфорилбензамід лантаноїди (III) як основа для створення люмінофорних матеріалів

(Представлено членом-кореспондентом НАН України М. С. Слободяником)

Синтезовано ряд комплексів лантаноїдів з N-(дифенілфосфорил)бензамідом (HL = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CONHPO(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>) загального складу Ln(HL)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (Ln = La, Nd, Eu, Gd, Tb, Lu). На основі даних ІЧ, ПМР та електронної спектроскопії, а також з урахуванням результатів елементного аналізу запропоновано спосіб координації лігандів та будову координаційних сполук. Положення найнижчого триплетного рівня лігандів у комплексах знайдено зі спектра фосфоресценції комплексу гадолінію. За даними люмінесцентних досліджень визначено, що час життя збудженого стану комплексу європію становить 1,66 нс, а загальний квантовий вихід дорівнює 44%. Термогравіметричні дослідження показали, що сполука Eu(HL)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> є стійкою до температури 150 °С.

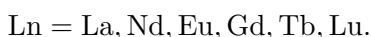
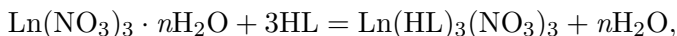
**Ключові слова:** координаційні сполуки лантаноїдів, фотолюмінесценція, термогравіметрія, карбациламідофосфати.

Останні десятиріччя особлива увага приділяється дослідженням, спрямованим на пошук нових люмінофорних матеріалів. З цієї точки зору комплекси рідкісноземельних елементів привертають увагу насамперед специфікою механізму люмінесценції, обумовленою  $f-f$  переходами, яка дає можливість отримати монохроматичне випромінювання, нехарактерне для люмінофорів чисто органічної природи. Люмінесценція тризарядних іонів лантаноїдів є предметом досліджень багатьох наукових галузей: від лазерної фізики до молекулярної біології, що обумовлено не тільки інтересом з фундаментальної точки зору, а й перспективою можливості практичного застосування в генераторах світла, сенсорах, оптичних підсилювачах, лазерах, плоских дисплеях, у флуоресцентному освітленні, медичній діагностиці [1]. Перспективними для створення люмінофорних матеріалів є координаційні сполуки лантаноїдів з органічними лігандами. Останні можуть відігравати роль “антени”, забезпечуючи більш ефективне порівняно з прямим збудженням  $f-f$  переходів лантаноїдів поглинання світла. N-(дифенілфосфорил)бензамід (HL), який був обраний як ліганд для синтезу координаційних сполук лантаноїдів, має в своєму складі три фенільних групи, здатних ефективно поглинати енергію ультрафіолетового випромінювання, крім того він має велику спорідненість до  $f$ -елементів, завдяки наявності в його складі фосфорильної групи. Тобто даний ліганд може бути ефективною “антеною” — сенсibilізатором лантаноїд-центрованої люмінесценції. Раніше нами були отримані та досліджені кілька типів комплексів

лантаноїдів з N-(дифенілфосфорил)бензамідом, координованим у депротонованій формі [2], серед яких комплекси європію та тербію характеризувалися яскравою люмінесценцією з часом життя збудженого стану більше 1 мс. У даному дослідженні ставилося за мету отримати комплекси лантаноїдів з N-(дифенілфосфорил)бензамідом, який входить до складу координаційної сфери в нейтральній (молекулярній) формі, та дослідити їх спектральні властивості і термічну стабільність.

*Синтез та ідентифікацію N-(дифенілфосфорил)бензаміду (HL) проводили відповідно до методик [2, 3].*

*Синтез координаційних сполук складу Ln(HL)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> здійснено відповідно до методики [4] за схемою:*



1 ммоль гідратованого нітрату лантаноїду розчиняли в 15 мл ацетону та приливали його до розчину 3 ммоль HL в 20 мл ацетону. Результуючий розчин повністю упарювали, до маслянистого залишку додавали гексан та перемішували протягом кількох годин до отримання осаду, який далі відфільтровували, промивали гексаном та сушили на повітрі. Вихід координаційних сполук становив ~85%. Температура плавлення комплексів становить 122–140 °С. Склад отриманих комплексів підтверджено аналізом на вміст металу (трилонометрично з індикатором ксиленоловим помаранчевим):

Ln (III)	Знайдено/ розраховано, %	Температура плавлення, °С	Ln (III)	Знайдено/ розраховано, %	Температура плавлення, °С
La	10,6/10,8	127	Gd	11,6/12,1	130
Nd	10,7/11,1	140	Tb	11,5/12,1	125
Eu	11,2/11,7	130	Lu	13,6/14,2	122

Сполуки добре розчиняються в дихлорметані, ацетоні та метанолі, погано розчинні в ізопропіловому спирті та толуолі, нерозчинні в гексані та воді.

**Методи дослідження.** ІЧ спектри комплексів записували в діапазоні 4000–400 см<sup>-1</sup> на фур'є-спектрофотометрі FT-IR Spectrum BX-II Perkin Elmer (зразки у вигляді таблеток з KBr, суспензій у вазеліновому маслі та розчинів у дихлорметані).

<sup>1</sup>H ЯМР спектри для розчинів у DMSO-d<sub>6</sub> записували на AVANCE 400 Bruker NMR спектрометрі при кімнатній температурі.

Дослідження термічної стійкості проводили з використанням синхронного ТГ/ДТА аналізатора Shimadzu DTG-60H. Зразки нагрівали до 800 °С в алундовому тиглі в атмосфері повітря (100 мл/хв) зі швидкістю нагріву 10°/хв. Як стандартний матеріал для порівняння використовували дрібнокристалічний порошок Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (альфа-модифікація).

Спектри емісії та збудження люмінесценції комплексу європію реєстрували на спектрофлуориметрі “Fluorolog FL 3-22” при кімнатній температурі та 77 К. Величину енергії триплетних рівнів (*E<sub>T</sub>*) лігандів у складі комплексів визначали за спектром фосфоресценції комплексу гадолінію при 77 К. Вимірювання кінетики затухання 4*f*-люмінесценції проводили з використанням фосфориметра FL-1040 “Horiba Jobin Yvon”, оснащеного імпульсною ксенонною лампою (частота імпульсів 0,05–25 Гц, ширина імпульсу при максимумі довжини хвилі емісії 3 мкс, ширина малоінтенсивного “хвоста” 30 мкс). Квантові виходи люмінесценції для твердих зразків вимірювали відносно стандарту Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Eu 3% (*Q<sub>st</sub>* = 85%,

$\lambda_{\text{exc}} = 254 \text{ нм}$ ) [5] за методикою, описаною в [6]. Точність вимірювання квантових виходів люмінесценції становила  $\pm 15\%$ .

**Результати та їх обговорення.** Попередні дослідження лігандів з  $\text{OCN}(\text{H})\text{PO}$  хелатуючим фрагментом показали, що в більшості випадків у нейтральній формі вони координуються монодентатно через атом оксигену фосфорильної групи та в ацидоформі — бідентатно-циклічно через атоми оксигену карбонільної та фосфорильної груп [7]. У роботах [8, 9] як ІЧ спектральний критерій координації лігандів карбациламідодосфатного (КАФ) типу в комплексах складу  $\text{Ln}(\text{КАФ})_3(\text{NO}_3)_3$  запропоновано зсув частоти валентних коливань фосфорильної групи  $\nu(\text{PO})$  в область низьких частот порівняно зі спектром некоординованого ліганду на  $15\text{--}100 \text{ см}^{-1}$  і зсув смуг валентних коливань  $\nu(\text{CO})$  та  $\nu(\text{NH})$  у високочастотну область на  $\sim 5\text{--}10$  та  $\sim 100\text{--}200 \text{ см}^{-1}$  відповідно. Зазначені закономірності спостерігаємо і для синтезованих нами комплексів. Усереднені значення частот деяких коливань функціональних груп в ІЧ спектрах досліджуваних сполук подані в табл. 1. Наявність двох смуг в області валентних коливань карбонільної групи свідчить про їх нееквівалентність у складі комплексів. В ІЧ спектрах розчинів досліджених комплексів у дихлорметані смуга поглинання в області  $1644 \text{ см}^{-1}$  відсутня. Нееквівалентність карбонільних груп у складі комплексу в кристалічному стані, скоріше за все, спричинена існуванням слабких внутрішньо- або міжмолекулярних зв'язків між карбонільним оксигеном та сусідніми атомами лігандів. Дві інтенсивні смуги поглинання при  $1499$  та  $1299 \text{ см}^{-1}$  можна віднести до валентних коливань нітрат-аніонів. Різниця положення максимумів даних смуг становить  $\sim 200 \text{ см}^{-1}$ , що є характерним для бідентатно координованих нітрат-аніонів [10]. Цікаво, що в ІЧ спектрах комплексів також спостерігається малоінтенсивна смуга поглинання при  $1384 \text{ см}^{-1}$ . Згідно з [11], вона може вказувати на присутність іонної форми нітрату, спричиненої заміщенням нітрату бромідом у таблетках КВг. На користь даного твердження свідчить відсутність зазначеної смуги в ІЧ спектрах, записаних для комплексів у вигляді суспензій у нуйолі.

У спектрах ПМР, записаних для розчину комплексу лантану в дейтерованому ДМСО, спостерігаємо сигнали амідного протона при  $10,28 \text{ м. ч. (д, 3H)}$  з константою розщеплення на ядрі атома фосфору  $8,8 \text{ Гц}$  та сигнали протонів бензольних кілець при  $7,95 \text{ (д, 6H)}$ ,  $7,85 \text{ (м, 12H)}$  та  $7,51 \text{ м. ч. (м, 27H)}$ . У ПМР спектрах комплексу лютецію сигнали амідного протона відмічаються при  $10,17 \text{ м. ч. (д, 3H, константа розщеплення на ядрі атома фосфору — } 8,8 \text{ Гц)}$ , сигнали протонів бензольних кілець знаходяться при  $7,95 \text{ (д, 6H)}$ ,  $7,85 \text{ (м, 12H)}$  та  $7,51 \text{ (м, 27H)}$  м. ч. У спектрах обох сполук також присутні сигнали від протонів використаних при синтезі розчинників (ацетону та гексану).

Для комплексу неодиму були записані електронні спектри поглинання в областях переходів  ${}^4I_{9/2} - {}^2P_{1/2}$  та  ${}^4I_{9/2} - {}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$  (рис. 1). Синглетна смуга з півшириною  $2 \text{ нм}$  та максимумом при  $428,9 \text{ нм}$  в області переходу  ${}^4I_{9/2} - {}^2P_{1/2}$  вказує на наявність одного оптичного центру в складі комплексу. Смуги поглинання в області  $430\text{--}440 \text{ нм}$  були віднесені до переходів із заселених при кімнатній температурі підрівнів терму  ${}^4I_{9/2}$  [12]. Форма спектра

Таблиця 1. Усереднені по всіх одержаних комплексах значення деяких частот коливань в ІЧ спектрах ліганду та координаційних сполук на його основі

Сполука	Віднесення				
	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{PO})$	$\nu_1(\text{NO}_3)$	$\nu_2(\text{NO}_3)$
HL	3064	1670	1199	—	—
$\text{Ln}(\text{HL})_3(\text{NO}_3)_3$	3292	1680, 1644	1166	1499	1299

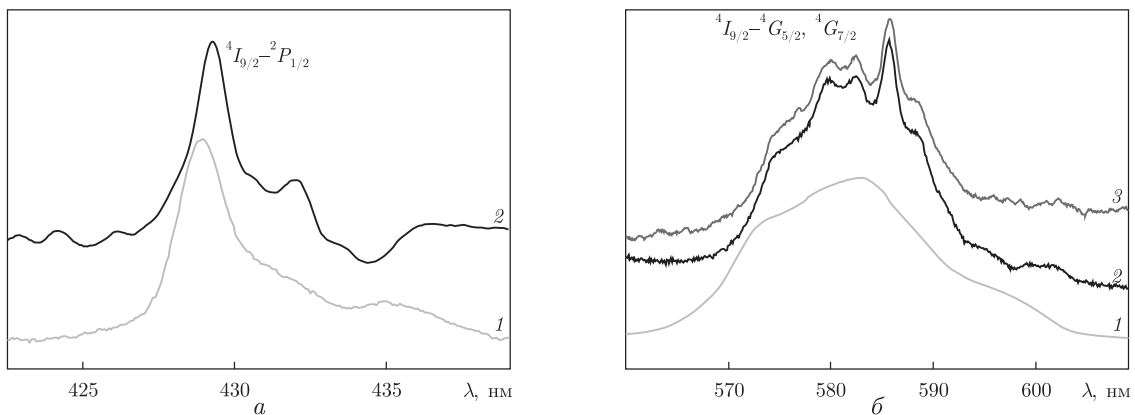


Рис. 1. Нормалізовані електронні спектри поглинання твердих зразків (1) та розчинів комплексу  $\text{Nd}(\text{HL})_3(\text{NO}_3)_3$  у дихлорметані (2) та толуолі (3)

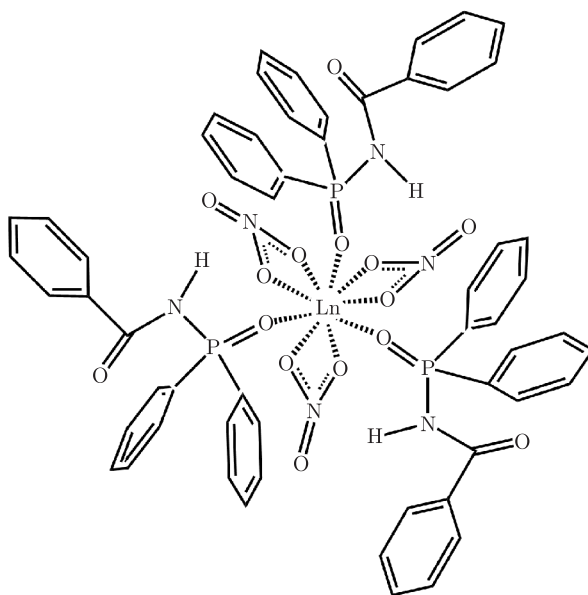


Рис. 2. Структурна формула триніtrato-трис-дифенілфосфорилбензамід лантаноїдів (III)

поглинання в області надчутливого переходу дуже подібна до спектрів комплексів складу  $\text{Nd}(\text{КАФ})_3(\text{NO}_3)_3$  (КЧ 9) [9, 13], що узгоджується з висновком про бідентатну координацію нітрат-аніонів у досліджених координаційних сполуках, зробленим на основі ГЧ спектрів. Тому для досліджених комплексів можна запропонувати структурну формулу, наведену на рис. 2.

За електронними спектрами поглинання комплексу неодиму по положенню смуги поглинання для переходу  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$  були розраховані величини нефелоаксетичного зсуву  $\Delta\Phi$ , а також параметри Сінха ( $\beta$ ,  $\delta$ ) за формулами

$$\Delta\Phi = \nu_{\text{КС}} - \nu_{\text{аква}},$$

$$\beta = \nu_{\text{КС}}/\nu_{\text{аква}},$$

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

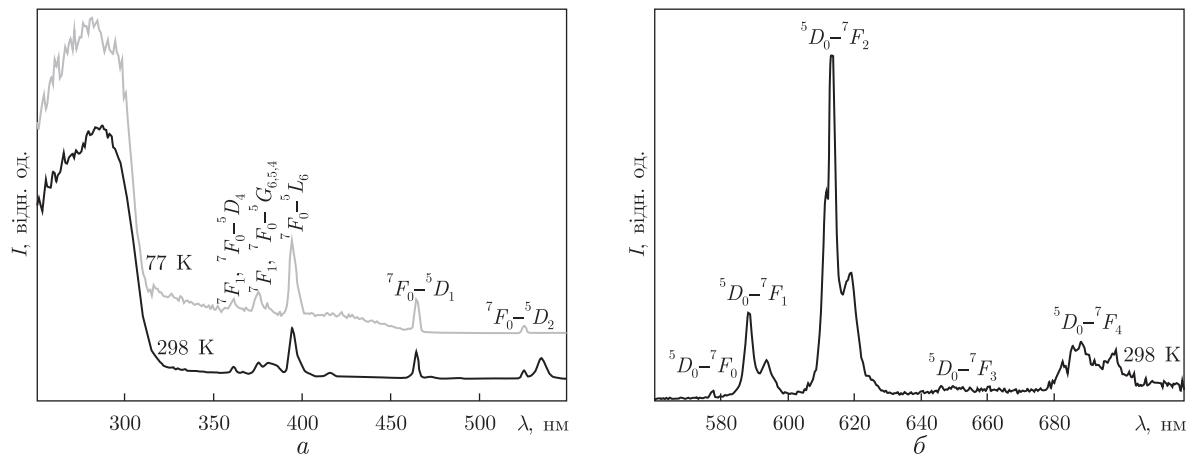


Рис. 3. Спектри збудження емісії (а) та люмінесценції (б) комплексу  $\text{Eu}(\text{HL})_3(\text{NO}_3)_3$  при 298 і 77 К

де  $\nu_{\text{КС}}$  — хвильове число переходу  $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$  у спектрі комплексу неодиму,  $\text{см}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{аква}} = 23600 \text{ см}^{-1}$  [14] — хвильове число смуги відповідного переходу в спектрі аквайону,  $\text{см}^{-1}$ .

Дані параметри, наведені в табл. 2, є зручними для оцінки ковалентного внеску у зв'язок метал–ліганд. Так, за шкалою Сінха значення параметра ковалентності  $\delta \approx 1,5$  вказують на наявність незначного ковалентного внеску, а  $\delta > 1,5$  — на істотну ковалентну складову у зв'язку метал–ліганд. Отже, для сполуки  $\text{Nd}(\text{HL})_3(\text{NO}_3)_3$  слід відзначити переважаючий іонний характер зв'язку метал–ліганд, що є характерним для комплексів лантаноїдів з фосфорильними донорами. Відповідно до значень параметра  $\delta$  можна стверджувати, що ступінь іонності зв'язку  $\text{Nd}-\text{O}$  для дослідженого комплексу є більшим, ніж для комплексів, що містять  $\text{N}$ -(дифенілфосфорил)бензамід в ацидоформі, але водночас він має більшу ковалентну складову, ніж зв'язок  $\text{Nd}-\text{O}$  у нітратному комплексі з  $\text{N}, \text{N}'$ -тетраетил- $\text{N}''$ -(трихлорацетил)фосфортриамідом ( $\text{HL}'$ ).

Комплекс європію був досліджений методом люмінесцентної спектроскопії. У спектрі збудження люмінесценції комплексу  $\text{Eu}(\text{HL})_3(\text{NO}_3)_3$  (рис. 3, а) присутня широка смуга поглинання ліганду в діапазоні 250–320 нм та вузькі малоінтенсивні смуги, що відповідають  $f-f$  електронним переходам у іоні  $\text{Eu}^{3+}$ . У спектрі, записаному при кімнатній температурі, спостерігаємо переходи не тільки з основного  $^7F_0$  рівня, а і з першого збудженого рівня  $^7F_1$ . Останні зникають при зниженні температури до 77 К. Висока інтенсивність смуги поглинання ліганду порівняно з малоінтенсивними  $f-f$  переходами свідчить про ефективну сенсбілізацію лігандом емісії європію.

При збудженні комплексу монохроматичним світлом на частоті поглинання лігандів спостерігається інтенсивна червона метал-центрована люмінесценція з характеристичними

Таблиця 2. Параметри електронних спектрів комплексу  $\text{Nd}(\text{HL})_3(\text{NO}_3)_3$  та деяких споріднених координаційних сполук

Комплекс	$\nu_{\text{макс}}, \text{нм}$	$\nu_{\text{макс}}, \text{см}^{-1}$	$\Delta\Phi, \text{см}^{-1}$	$\beta$	$\delta, \%$
$\text{Nd}(\text{HL})_3(\text{NO}_3)_3$	428,9	23315	285	0,988	1,22
$\text{NdL}_3 \cdot i\text{PrOH}$	430,8	23213	387	0,984	1,63
$\text{NdL}_3 \cdot \text{Dipy}$	430,3	23240	360	0,985	1,52
$\text{NdL}_3 \cdot \text{Phen}$	430,3	23240	360	0,985	1,52
$\text{Nd}(\text{HL}')_3(\text{NO}_3)_3$ [13]	—	—	—	1,0035	−0,37

для іона  $\text{Eu}^{3+}$  вузькими смугами, що відповідають переходам  ${}^5D_0-{}^7F_J$  ( $J = 0 \div 4$ ) (див. рис. 3, б). Смуга переходу  ${}^5D_0-{}^7F_2$  є домінуючою в спектрі, співвідношення інтенсивностей смуг переходів  ${}^5D_0-{}^7F_2/{}^5D_0-{}^7F_1$  (червоно-оранжеве співвідношення) становить 4,7, а для переходу  ${}^5D_0-{}^7F_0$  відмічається малоінтенсивна смуга, що свідчить про низьку симетрію оточення іона європію в комплексі. Відомо, що значення червоно-оранжевого співвідношення відображає симетрію найближчого оточення іона  $\text{Eu}^{3+}$ . За даним критерієм можна констатувати, що симетрія оточення іона  $\text{Eu}^{3+}$  у комплексі  $\text{Eu}(\text{HL})_3(\text{NO}_3)_3$  порівняно з рештою комплексів з N-(дифенілфосфорил)бензамідом (табл. 3) є більш високою. У спектрах емісії досліджуваного комплексу європію відсутня смуга флуоресценції ліганду, що свідчить про ефективну передачу енергії збудження з ліганду на центральний атом. Для переходу  ${}^5D_0-{}^7F_0$  при 77 К відмічається синглетна симетрична смуга випромінювання, що вказує на наявність одного оптичного центру в комплексі.

Одним із визначальних факторів, що впливають на ефективність сенсibilізації метал-центрованої емісії лігандами є положення їх триплетного рівня ( $E_T$ ). Для унеможливлення зворотного трансферу енергії з металу на ліганд різниця між положенням найнижчого триплетного рівня лігандів та резонансним рівнем металу ( $\Delta E$ ) має перевищувати значення  $1850 \text{ cm}^{-1}$ . Положення  $E_T$  лігандів у досліджених комплексах визначали за спектром фосфоресценції замороженого (77 К) розчину комплексу гадолінію в ацетонітрилі. Отримане значення  $26178 \text{ cm}^{-1}$  є достатньо високим ( $\Delta E = 8878 \text{ cm}^{-1}$ ), щоб унеможливити зворотний трансфер енергії.

Цікаво було порівняти люмінесцентні властивості комплексів європію з N-(дифенілфосфорил)бензамідом, які містять ліганд у нейтральній та депротонованій формі. Тому, крім комплексу  $\text{Eu}(\text{HL})_3(\text{NO}_3)_3$ , нами були досліджені також раніше синтезовані комплекси  $\text{EuL}_3 \cdot i\text{PrOH}$ ,  $\text{EuL}_3 \cdot \text{Dipy}$  та  $\text{EuL}_3 \cdot \text{Phen}$  [2]. Деякі з кількісних характеристик емісії для зазначених типів координаційних сполук подані в табл. 3. За спектрами емісії комплексів та виміряними значеннями часу життя збудженого стану згідно з методиками [6, 15] були розраховані значення ймовірностей випромінювальних ( $A_r$ ) та безвипромінювальних ( $A_{nr}$ ) переходів і внутрішній квантовий вихід люмінесценції ( $Q_{\text{Ln}}^{\text{Ln}}$ ). На основі розрахованих значень  $Q_{\text{Ln}}^{\text{Ln}}$  та вимірянних загальних квантових виходів ( $Q_{\text{Ln}}^{\text{L}}$ ) була оцінена ефективність сенсibilізації лігандами емісії європію ( $\eta_{\text{ef}}$ ).

Як видно з табл. 3, для всіх досліджених сполук імовірність випромінювальних переходів є вищою за ймовірність безвипромінювальних. При збудженні досліджених комплексів європію монохроматичним випромінюванням ( $\lambda_{36} = 254 \text{ nm}$ ), комплекс  $\text{Eu}(\text{HL})_3(\text{NO}_3)_3$  характеризується найвищими значеннями часу життя, загального квантового виходу та ефективності сенсibilізації лігандами емісії європію. Досить високе значення внутрішнього квантового виходу (85 %) знайдене для комплексу  $\text{EuL}_3 \cdot i\text{PrOH}$ , що свідчить про те, що молекули розчинника в даному випадку не спричинюють ефективного гасіння метал-центрованої емісії. Порівняно низькі значення загального квантового виходу та  $\eta_{\text{ef}}$ , розрахо-

Таблиця 3. Деякі характеристики люмінесценції комплексів з N-(дифенілфосфорил)бензамідом

Комплекс	$I_{5D_0-7F_2}/I_{5D_0-7F_1}$	$\tau$ , мс (298 К)	$\tau_{\text{RAD}}$ , мс	$A_r$ , $\text{c}^{-1}$	$A_{nr}$ , $\text{c}^{-1}$	$Q_{\text{Ln}}^{\text{Ln}}$ , %	$Q_{\text{Ln}}^{\text{L}}$ , %	$\eta_{\text{ef}}$ , %	$\lambda_{36}$ , нм
$\text{Eu}(\text{HL})_3(\text{NO}_3)_3$	4,7	1,66	2,12	472	131	78	44	56	254
$\text{EuL}_3 \cdot i\text{PrOH}$	9,7	1,31	1,50	646	117	85	29	34	254
$\text{EuL}_3 \cdot \text{Dipy}$	5,7	1,41	2,18	478	231	67	34	51	254
$\text{EuL}_3 \cdot \text{Phen}$	5,7	1,54	2,03	494	156	76	32	42	254

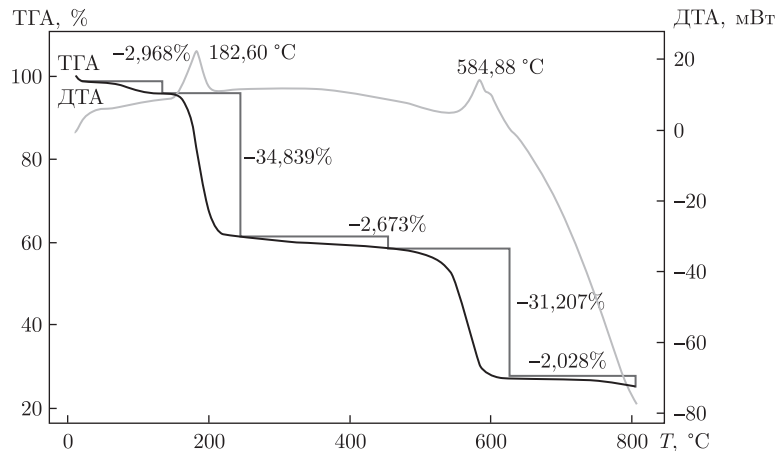


Рис. 4. Термогравіграма комплексу  $\text{Eu}(\text{HL})_3(\text{NO}_3)_3$

вані для цього комплексу, свідчать про значні втрати енергії в ланцюжку сенсibilізації люмінесценції.

Однією з важливих характеристик, що визначають можливість практичного використання люмінесцентних координаційних сполук, насамперед в технології електролюмінесцентних пристроїв, є їх термічна стійкість. Тому комплекс  $\text{Eu}(\text{HL})_3(\text{NO}_3)_3$  був вивчений методом термогравіметрії (рис. 4). З кривої TGA видно, що розклад комплексу відбувається в кілька стадій. Перша незначна втрата маси (2,97%) спостерігається при нагріванні зразка до температури  $\sim 120$  °C. Вона супроводжується незначним ендоефектом та, очевидно, пов'язана з випаровуванням залишків розчинників використаних для синтезу комплексів (ацетону та гексану). Присутність молекул розчинників у складі зразка, а також досить високу температуру їх відщеплення можна пояснити наявністю водневих зв'язків між NH протонами лігандів і атомами кисню в складі молекул ацетону, або ж, у випадку гексану — наявністю слабких міжмолекулярних контактів між його молекулами та фенільними кільцями лігандів. Варто відзначити, що ІЧ спектр комплексу після витримання останнього протягом 20 хв при температурі  $\sim 120$  °C не змінюється, що підтверджує стабільність комплексу при даній температурі та узгоджується із запропонованим віднесенням втрати маси, яка відбувається при нагріванні сполуки до 120 °C. Наступна втрата маси на кривій TGA (34,84%) спостерігається в діапазоні температур 150–240 °C та супроводжується екзоефектом, пов'язаним із розкладом комплексу. На даній стадії розкладу можна припустити руйнування органічних лігандів з відщепленням бензонітрилу, а також початок розкладу нітрат-аніонів. Подальший розклад комплексу при підвищенні температури є також екзотермічним процесом та проходить до утворення суміші речовин фосфатної природи, основним компонентом якої є метафосфат европію, про що свідчить ІЧ спектр залишку розкладу комплексу та розраховане значення вмісту европію в ньому (46,6%).

Таким чином, отримано ряд комплексів з N-(дифенілфосфорил)бензамідом загального складу  $\text{Ln}(\text{HL})_3(\text{NO}_3)_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Lu}$ ). На основі ІЧ, ПМР та електронної спектроскопії встановлено, що органічний ліганд входить до складу комплексу в молекулярній формі та координований монодентатно через атом кисню фосфорильної групи, а нітрат-аніони координовані бідентатно-циклічно. N-(дифенілфосфорил)бензамід є ефективним сенсibilізатором метал-центрованої емісії европію, що пояснюється в тому числі малою ймовірністю процесу зворотного трансферу енергії з европію на ліганд. Останній

факт підтверджується положенням найнижчого триплетного рівня лігандів, визначеного за спектром фосфоресценції комплексу гадолінію. Результати термогравіметричних досліджень комплексу європію свідчать про його стійкість до 150 °С, а досить високі значення часу життя та квантових виходів емісії — про перспективність використання даного комплексу для створення люмінофорних матеріалів.

## Цитована література

1. *Eliseeva S. V., Bunzli J.-C. G.* Rare earths: Jewels for functional materials of the future // *New J. Chem.* – 2011. – **35**, No 6. – P. 1165–1176.
2. *Kariaka N. S., Trush V. A., Sliva T. Yu. et al.* Synthesis and spectral studies of lanthanides coordination compounds based on N-(diphenylphosphoryl)benzamide. The structure of N-(diphenylphosphoryl)benzamide // *J. Mol. Struct.* – 2014. – **1068**. – P. 71–76.
3. *Garcia-Bueno R., Santana M. D., Sanchez G. et al.* Spectroscopic and structural characterization of O,O'-(diphenylphosphineoxide)-amidate and acetylacetonate complexes of pentacoordinate nickel (II) // *J. Organomet. Chem.* – 2009. – **694**, No 3. – P. 316–322.
4. *Амирханов В. М., Капшук А. А., Обчинников В. А., Скопенко В. В.* Структура комплексу нітрата європію з ди-(діетил)-трихлорацетилфосфортриамідом // *Журн. неорган. хімії.* – 1996. – **41**, № 9. – С. 1470–1475.
5. *Jüstel T., Krupa J.-C., Wiechert D. U.* VUV spectroscopy of luminescent materials for plasma display panels and Xe discharge lamps // *J. Lumin.* – 2001. – **93**, No 3. – P. 179–189.
6. *Malta O. L., Brito H. F., Menezes J. F. S. et al.* Experimental and theoretical emission quantum yield in the compound Eu(thenoyltrifluoroacetate)3.2(dibenzyl sulfoxide) // *Chem. Phys. Lett.* – 1998. – **282**, No 3–4. – P. 233–238.
7. *Скопенко В. В., Амирханов В. М., Слива Т. Ю. и др.* Различные типы металлокомплексов на основе хелатообразующих β-дикетонов и их структурных аналогов // *Успехи химии.* – 2004. – **73**, № 8. – С. 797–814.
8. *Знов'як К. О., Обчинников В. А., Мороз О. В. та ін.* Синтез та люмінесцентні дослідження координаційних сполук лантаноїдів з N,N'-дипіролідіно-N''-трихлорацетиламідфосфатом // *Доп. НАН України.* – 2009. – № 6. – С. 143–149.
9. *Gubina K. E., Shatrava J. A., Ovchinnikov V. A., Amirkhanov V. M.* Spectroscopic characterization of lanthanide complexes with N,N'-tetraethyl-N''-benzoylphosphoryltriamide. Crystal structure of tris(N,N'-tetraethyl-N''-benzoylphosphoryltriamide) cerium(III) trinitrate complex // *Polyhedron.* – 2000. – **19**, No 19. – P. 2203–2209.
10. *Nakamoto K.* Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part B: Applications in coordination, organometallic and bioinorganic chemistry. – 6th ed. – Hoboken, NJ: Wiley, 2009. – 424 p.
11. *Kresinski R. A., Lees A. M. J., Platt A. W. G.* Structural variations in a series of lanthanide nitrate complexes with an unsymmetrical diphosphonate ligand (MeO)<sub>2</sub>P(O)C(CH<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>P(O)(OMe)<sub>2</sub> // *Polyhedron.* – 2012. – **33**, No 1. – P. 341–346.
12. *Kulesza D., Sobczyk M., Legendziewicz J. et al.* Structure and spectroscopy of NaNd(SP) chelate: a new type of lanthanide luminophore // *Struct. Chem.* – 2010. – **21**, No 2. – P. 425–438.
13. *Amirkhanov V. M., Ovchinnikov V. A., Turov A. V., Skopenko V. V.* Synthesis and study of coordination compounds of rare-earth nitrates with N,N'-tetraethyl-N''-(trichloroacetyl)phosphorictriamide // *Russ. J. Coord. Chem.* – 1997. – **23**, No 2. – P. 126–129.
14. *Agarwal R. K., Prasad S., Garg R., Sidhu S. K.* Synthesis and preliminary structural characterization of some lanthanide (III) semicarbazone complexes // *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* – 2006. – **20**, No 1. – P. 167–172.
15. *Bünzli J.-C. G., Eliseeva S. V.* Basics of Lanthanide Photophysics // *Lanthanide Luminescence. Vol. 7. Springer Ser. on Fluoresc.* – Berlin; Heidelberg: Springer, 2011. – P. 1–45.



## References

1. Eliseeva S. V., Bunzli J.-C. G. *New J. Chem.*, 2011, **35**, No 6: 1165–1176.
2. Kariaka N. S., Trush V. A., Sliva T. Yu. et al. *J. Mol. Struct.*, 2014, **1068**: 71–76.
3. Garcia-Bueno R., Santana M. D., Sanchez G. et al. *J. Organomet. Chem.*, 2009, **694**, No 3: 316–322.
4. Amirkhanov V. M., Kapshuk A. A., Ovchinnikov V. A., Skopenko V. V. *Zh. neorganicheskoy khimii*, 1996, **41**, No 9: 1470–1475 (in Russian).
5. Jüstel T., Krupa J.-C., Wiechert D. U. *J. Lumin.*, 2001, **93**, No 3: 179–189.
6. Malta O. L., Brito H. F., Menezes J. F. S. et al. *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **282**, No 3–4: 233–238.
7. Skopenko V. V., Amirkhanov V. M., Sliva T. Y. et al. *Uspehi khimii*, 2004, **73**, No 8: 797–814 (in Russian).
8. Znovjyak K. O., Ovchinnikov V. A., Moroz O. V. et al. *Dop. NAN Ukraine*, 2009, No 6: 143–149 (in Ukrainian).
9. Gubina K. E., Shatrava J. A., Ovchinnikov V. A., Amirkhanov V. M. *Polyhedron*, 2009, **19**, No 19: 2203–2209.
10. Nakamoto K. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part B: Applications in coordination, organometallic and bioinorganic chemistry*, 6th ed., Hoboken, NJ: Wiley, 2009.
11. Kresinski R. A., Lees A. M. J., Platt A. W. G. *Polyhedron*, 2012, **33**, No 1: 341–346.
12. Kulesza D., Sobczyk M., Legendziewicz J. et al. *Struct. Chem.*, 2010, **21**, No 2: 425–438.
13. Amirkhanov V. M., Ovchinnikov V. A., Turov A. V., Skopenko V. V. *Russ. J. Coord. Chem.*, 1997, **23**, No 2: 126–129.
14. Agarwal R. K., Prasad S., Garg R., Sidhu S. K. *Bull. Chem. Soc. Ethiop.*, 2006, **20**, No 1: 167–172.
15. Bünzli J.-C. G., Eliseeva S. V. *Lanthanide Luminescence*, Vol. 7, Springer Ser. on Fluoresc., Berlin; Heidelberg: Springer, 2011: 1–45.

Надійшло до редакції 15.10.2015

Н. С. Каряка<sup>1</sup>, В. О. Труш<sup>1</sup>, С. С. Смола<sup>2</sup>, Е. М. Фадеєв<sup>2</sup>, Е. В. Оди́нец<sup>1</sup>,  
Т. Ю. Слива<sup>1</sup>, В. М. Амирханов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

<sup>2</sup>Фізико-хімічний інститут ім. А. В. Богатського НАН України, Одеса

E-mail: natalia\_kariaka04@i.ua

## Тринитрато-трис-дифенілфосфорилбензамід лантаноїди (III) як основа для створення люмінофорних матеріалів

Синтезовано ряд комплексів лантаноїдів з N-(дифенілфосфорил)бензамідом (HL = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CONHPO(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>) загального складу Ln(HL)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (Ln = La, Nd, Eu, Gd, Tb, Lu). На основі даних ІК, ПМР і електронної спектроскопії, а також з урахуванням результатів елементного аналізу запропоновано спосіб координації лігандів і будову координаційних сполучень. Положення триплетного рівня лігандів в комплексах знайдено за спектра флуоресценції комплексу гадолінія. За даними люмінесцентних досліджень знайдено, що час життя збудженого стану комплексу європія становить 1,66 нс, а загальний квантовий вихід дорівнює 44%. Термогравіметричні дослідження показали, що сполучення Eu(HL)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> є термічно стійким до температури 150 °С.

**Ключові слова:** координаційні сполучення лантаноїдів, фотолюмінесценція, термогравіметрія, карбациламідофосфати.

N. S. Kariaka<sup>1</sup>, V. A. Trush<sup>1</sup>, S. S. Smola<sup>2</sup>, E. M. Fadeyev<sup>2</sup>, I. V. Odynets<sup>1</sup>,  
T. Y. Sliva<sup>1</sup>, V. M. Amirkhanov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Taras Shevchenko National University of Kiev

<sup>2</sup>A. V. Bogatsky Physicochemical Institute of the NAS of Ukraine, Odessa

*E-mail:* natalia\_kariaka04@i.ua

### ***Tris*-(diphenylphosphoryl)benzamide lanthanides (III) trinitrates as a basis for creating the luminophore materials**

*A row of new complexes Ln(HL)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (Ln = La, Nd, Eu, Gd, Tb, Lu) with N-(diphenylphosphoryl)benzamide (HL = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CONHPO(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>) was synthesized. The mode of coordination of ligands and the structure of coordination compounds are proposed on the basis of the elemental analysis and data of IR, NMR, and absorption spectroscopies. The lowest triplet state of ligands in the complexes was found from the gadolinium complex phosphorescence spectrum. According to the luminescence investigations, the emission lifetime of the europium complex equals 1.66 ms, and the total emission quantum yield is 44%. Thermal gravimetric analysis showed the compound Eu(HL)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> thermal stability to 150 °C.*

**Keywords:** lanthanide coordination compounds, photoluminescence, thermogravimetry, carbacyl-amidophosphates.