

<http://dx.doi.org/10.15407/dopovidi2016.05.085>

УДК 546.650+541.49+535.37

Н. С. Каряка¹, В. О. Труш¹, С. С. Смола², Є. М. Фадєєв²,
Є. В. Одинець¹, Т. Ю. Слива¹, В. М. Амїрханов¹

¹Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

²Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України, Одеса

E-mail: natalia_kariaka04@i.ua

Тринїтрато-трис-дифенїлфосфорилбензамїд лантанойїд (III) як основа для створення люмінофорних матерїалів

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

Синтезовано ряд комплексів лантанойїдів з N-(дифенїлфосфорил)бензамїдом (HL = C₆H₅CONHPO(C₆H₅)₂) загального складу Ln(HL)₃(NO₃)₃ (Ln = La, Nd, Eu, Gd, Tb, Lu). На основї даних ГЧ, ПМР та електронної спектроскопїї, 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 гадолінїю. За даними люмінесцентних досліджень визначено, що час життя збудженого стану комплексу європїю становить 1,66 мс, а загальний квантовий вихїд дорівнює 44%. Термогравїметричні дослідження показали, що сполука Eu(HL)₃(NO₃)₃ є стійкою до температури 150 °С.

Ключові слова: координаційні сполуки лантанойїдів, фотолюмінесценція, термогравїметрія, карбациламїдофосфати.

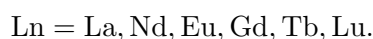
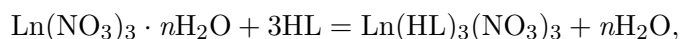
Останнї десятирїччя особлива увага придїляється дослідженням, спрямованим на пошук нових люмінофорних матерїалів. З цієї точки зору комплекси рїдкісноземельних елементів привертають увагу насамперед специфікою механїзму люмінесценції, обумовленою $f-f$ переходами, яка дає можливість отримати монохроматичне випромїнювання, нехарактерне для люмінофорів чисто органїчної природи. Люмінесценція тризарядних іонів лантанойїдів є предметом досліджень багатьох наукових галузей: від лазерної фізики до молекулярної біологїї, що обумовлено не тїльки інтересом з фундаментальної точки зору, а й перспективою можливості практичного застосування в генераторах світла, сенсорах, оптичних підсилювачах, лазерах, плоских дисплеях, у флуоресцентному освїтленнї, медичнїй діагностицї [1]. Перспективними для створення люмінофорних матерїалів є координаційні сполуки лантанойїдів з органїчними лігандами. Останнї можуть відігравати роль “антени”, забезпечуючи бїльш ефективно порівняно з прямим збудженням $f-f$ переходів лантанойїдів поглинання світла. N-(дифенїлфосфорил)бензамїд (HL), який був обраний як ліганд для синтезу координаційних сполук лантанойїдів, має в своєму складї три фенїльних групи, здатних ефективно поглинати енергїю ультрафіолетового випромїнювання, крім того він має велику спорїдненість до f -елементів, завдяки наявності в його складї фосфорильної групи. Тобто даний ліганд може бути ефективною “антеною” — сенсїбілізатором лантанойїд-центрованої люмінесценції. Ранїше нами були отриманї та дослідженї кїлька типів комплексів

© Н. С. Каряка, В. О. Труш, С. С. Смола, Є. М. Фадєєв, Є. В. Одинець, Т. Ю. Слива,
В. М. Амїрханов, 2016

лантаноїдів з N-(дифенілфосфорил)бензамідом, координуваним 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 $\text{Ln}(\text{HL})_3(\text{NO}_3)_3$ 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 переміщували протягом кількох годин до отримання осаду, який далі відфільтровували, промивали гексаном та сушили на повітрі. Вихід координаційних сполук становив $\sim 85\%$. 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 cm^{-1} 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).

^1H ЯМР спектри для розчинів у DMSO- d_6 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_2O_3 (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_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 Гц, ширина імпульсу при максимумі довжини хвилі емісії 3 мкс, ширина малоінтенсивного “хвоста” 30 мкс). Квантові виходи люмінесценції для твердих зразків вимірювали відносно стандарту $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu} 3\%$ ($Q_{\text{st}} = 85\%$,

$\lambda_{\text{exc}} = 254 \text{ нм}$) [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 карбаціламідфосфатного (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 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 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 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, 3Н) з константою розщеплення на ядрі атома фосфору $8,8 \text{ Гц}$ та сигнали протонів бензольних кілець при $7,95$ (д, 6Н), $7,85$ (м, 12Н) та $7,51 \text{ м. ч.}$ (м, 27Н). У ПМР спектрах комплексу лютецію сигнали амідного протона відмічаються при $10,17 \text{ м. ч.}$ (д, 3Н, константа розщеплення на ядрі атома фосфору — $8,8 \text{ Гц}$), сигнали протонів бензольних кілець знаходяться при $7,95$ (д, 6Н), $7,85$ (м, 12Н) та $7,51$ (м, 27Н) 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 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

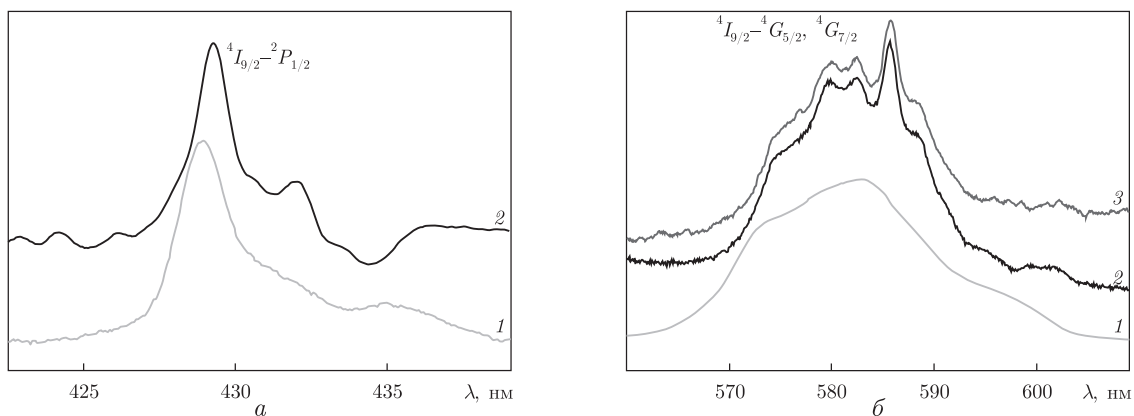


Рис. 1. Нормалізовані електронні спектри поглинання твердих зразків (1) та розчинів комплексу $\text{Nd}(\text{HL})_3(\text{NO}_3)_3$ у дихлорметані (2) та толуолі (3)

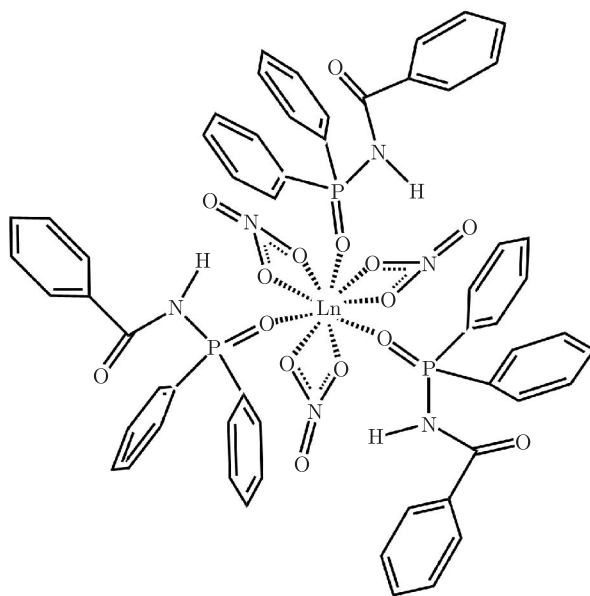


Рис. 2. Структурна формула триніtrato-трис-дифенілфосфорилбензамід лантанойдів (III)

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 ІЧ 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 (β , δ) за формулами

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

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

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

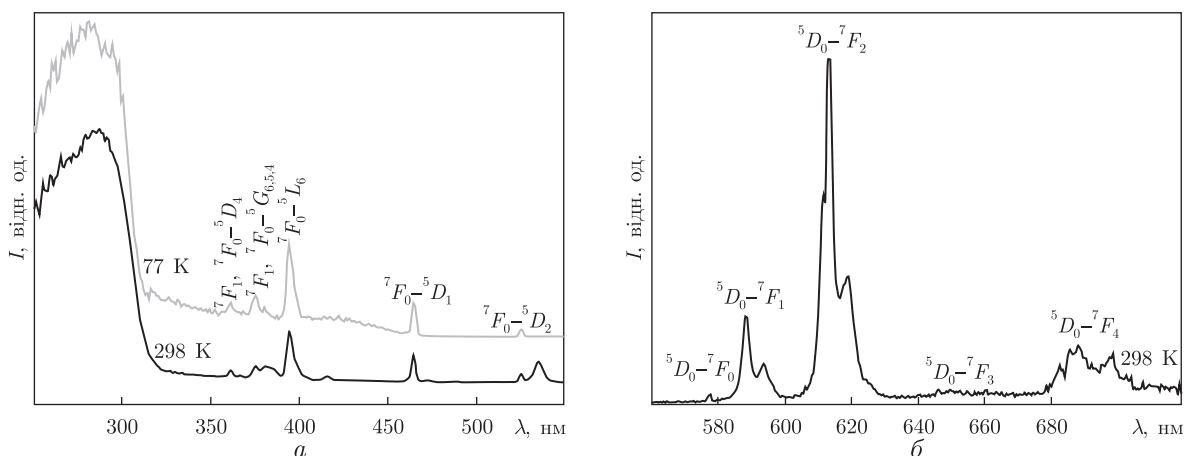


Рис. 3. Спектри збудження емісії (а) та люмінесценції (б) комплексу $\text{Eu}(\text{HL})_3(\text{NO}_3)_3$ при 298 і 77 К

де $\nu_{\text{КС}}$ — хвильове число переходу $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ у спектрі комплексу неодиму, см^{-1} ; $\nu_{\text{аква}} = 23600 \text{ см}^{-1}$ [14] — хвильове число смуги відповідного переходу в спектрі аквайону, 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 δ можна стверджувати, що ступінь іонності зв'язку Nd-O для дослідженого комплексу є більшим, ніж для комплексів, що містять N-(дифенілфосфорил)бензамід в ацидоформі, але водночас він має більшу ковалентну складову, ніж зв'язок Nd-O у нітратному комплексі з N,N'-тетраетил-N''-(трихлорацетил)фосфортриамідом (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 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 сенсibiлізацію 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	$\nu_{\text{макс}}$, нм	$\nu_{\text{макс}}$, см^{-1}	$\Delta\Phi$, см^{-1}	β	δ , %
$\text{Nd}(\text{HL})_3(\text{NO}_3)_3$	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 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 Eu^{3+} . За даним критерієм можна констатувати, що симетрія оточення іона 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 (ΔE) має перевищувати значення 1850 cm^{-1} . Положення E_T лігандів у досліджених комплексах визначали за спектром фосфоресценції замороженого (77 К) розчину комплексу гадолінію в ацетонітрилі. Отримане значення 26178 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 вимірними 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_{Ln}^{Ln}). На основі розрахованих значень Q_{Ln}^{Ln} та вимірних загальних квантових виходів (Q_{Ln}^L) була оцінена ефективність сенсibilізації лігандами емісії європію (η_{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 η_{ef} , розрахо-

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

Комплекс	$I_{5D_0-7F_2}/I_{5D_0-7F_1}$	τ , мс (298 К)	τ_{RAD} , мс	A_r , c^{-1}	A_{nr} , c^{-1}	Q_{Ln}^{Ln} , %	Q_{Ln}^L , %	η_{ef} , %	λ_{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

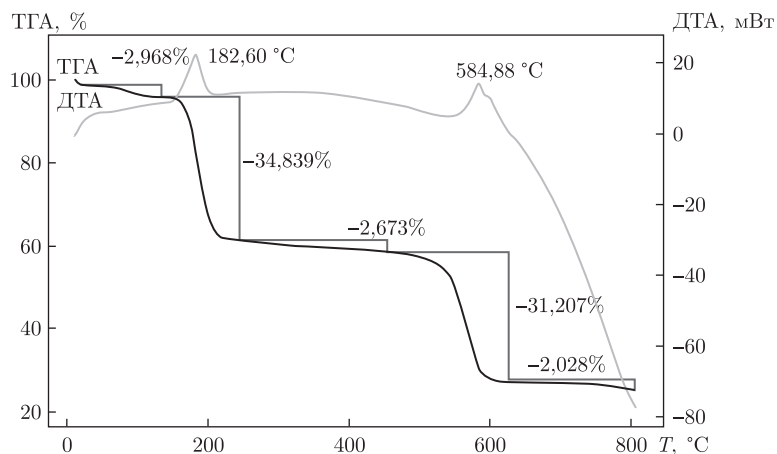


Рис. 4. Термогравіграма комплексу $\text{Eu}(\text{HL})_3(\text{NO}_3)_3$

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 ТГА видно, що розклад комплексу відбувається в кілька стадій. Перша незначна втрата маси (2,97%) спостерігається при нагріванні зразка до температури ~ 120 °С. 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 ~ 120 °С не змінюється, що підтверджує стабільність комплексу при даній температурі та узгоджується із запропонованим віднесенням втрати маси, яка відбувається при нагріванні сполуки до 120 °С. Наступна втрата маси на кривій ТГА (34,84%) спостерігається в діапазоні температур 150–240 °С та супроводжується екзо-ефектом, 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 Європію, про що свідчить ІЧ спектр залишку розкладу комплексу та розраховане значення вмісту Європію 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 Європію, що пояснюється в тому числі малою ймовірністю процесу зворотного трансферу енергії з Європію на ліганд. Останній

факт підтверджується положенням найнижчого триплетного рівня лігандів, визначеного за спектром фосфоресценції комплексу гадолінію. Результати термогравіметричних досліджень комплексу европію 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., Овчинников В. А., Скопенко В. В.* Структура комплексу нітрату европію з ди-(диетил)-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-дикетонных и их структурных аналогов // *Успехи химии.* – 2004. – **73**, № 8. – С. 797–814.
8. *Знов'як К. О., Овчинников В. А., Мороз О. В. та ін.* Синтез та люмінесцентні дослідження координаційних сполук лантанодів з N,N'-дипіролідіно-N''-трихлорацетиламідодифосфатом // *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)₂P(O)C(CH₂)CH₂P(O)(OMe)₂ // *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. Каряка¹, В. О. Труш¹, С. С. Смола², Е. М. Фадеев², Е. В. Одинец¹,
Т. Ю. Слива¹, В. М. Амирханов¹

¹Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

²Физико-химический институт им. А. В. Богатского НАН Украины, Одесса

E-mail: natalia_kariaka04@i.ua

Тринитрато-трис-дифенилфосфорилбензамид лантаноиды (III) как основа для создания люминофорных материалов

Синтезирован ряд комплексов лантаноидов с N-(дифенилфосфорил)бензамидом (HL = C₆H₅CONHPO(C₆H₅)₂) общего состава Ln(HL)₃(NO₃)₃ (Ln = La, Nd, Eu, Gd, Tb, Lu). На основании данных ИК, ПМР и электронной спектроскопии, а также с учетом результатов элементного анализа предложен способ координации лигандов и строение координационных соединений. Положение триплетного уровня лигандов в комплексах найдено со спектра флуоресценции комплекса гадолиния. По данным люминесцентных исследований найдено, что время жизни возбужденного состояния комплекса европия составляет 1,66 мс, а общий квантовый выход равняется 44%. Термогравиметрические исследования показали, что соединение Eu(HL)₃(NO₃)₃ является термически стойким до температуры 150 °С.

Ключевые слова: координационные соединения лантаноидов, фотолюминесценция, термогравиметрия, карбациламинофосфаты.

N. S. Kariaka¹, V. A. Trush¹, S. S. Smola², E. M. Fadeyev², I. V. Odynets¹,
T. Y. Sliva¹, V. M. Amirkhanov¹

¹Taras Shevchenko National University of Kiev

²A. 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 $\text{Ln}(\text{HL})_3(\text{NO}_3)_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Lu}$) with N-(diphenylphosphoryl)benzamide ($\text{HL} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CONHPO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$) 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 $\text{Eu}(\text{HL})_3(\text{NO}_3)_3$ thermal stability to 150 °C.

Keywords: lanthanide coordination compounds, photoluminescence, thermogravimetry, carbacylamidophosphates.