УДК 546.661 + 543.426

Н.С.Каряка, В.А.Труш, Т.Ю.Слива, В.В.Трачевський, В.М.Амірханов

ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ ДЕЯКИХ КАРБАЦИЛАМІДОФОСФАТНИХ КОМПЛЕКСІВ ЄВРОПІЮ, СЕНСИБІЛІЗОВАНА КЕТОНОМ МІХЛЕРА

Синтезовані карбациламідофосфатні (КАФ) комплекси європію складу $EuL_3{\cdot}2H_2O$ та EuL_3Phen (L = диметил-N-бензоїламідофосфат, $C_6H_5CONHPO(OCH_3)_2$ (HL^1) або N-(дифенілфосфорил)бензамід, $C_6H_5CONHPO(C_6H_5)_2$ (HL^2), Phen = 1,10-фенантролін) — потенційні люмінофорні матеріали. На підставі даних методів ЯМР ^{31}P та кріоскопії доведено існування асоціатів у бензольних розчинах комплексу $EuL^1_3{\cdot}2H_2O$. В якості сенсибілізуючого люмінесценцію агента у неводних розчинах синтезованих координаційних сполук був застосований кетон Міхлера (КМ = біс[(4-диметиламіно)феніл]метанон, $((CH_3)_2NC_6H_4)_2CO$). Проаналізовано вплив природи розчинника та концентрації КМ на люмінесцентні властивості досліджених систем. Запропоновано оптимальні умови застосування кетону Міхлера з метою отримання покращених люмінесцентних характеристик.

ВСТУП. Пошук нових електролюмінесцентних (ЕЛ) матеріалів на основі комплексних сполук (КС) лантаноїдів та їх використання для створення електролюмінесцентних пристроїв (ЕЛ П) є актуальною задачею сучасної координаційної хімії та новітніх технологій. Комплекси рідкісноземельних елементів (РЗЕ) привертають увагу перш за все специфікою механізму люмінесценції, обумовленою *f-f* -переходами, яка дозволяє отримати монохроматичне випромінювання [1]. Застосування КС лантаноїдів для виготовлення ЕЛП започатковано більше 20 років тому, але залишається актуальним. Дослідження здебільшого сфокусовані на β-дикетонатних комплексах РЗЕ [2–4]. На нашу думку, не менш перспективними, але недостатньо вивченими в цьому напрямку є комплекси лантаноїдів із гетерозаміщеними структурними аналогами β-дикетонів — карбациламідофосфатами (КАФ-лігандами) — сполуками, що містять хелатуючий фрагмент C(O)NHP(O). Можливість утворення ацидоформ КАФ-лігандів за рахунок відщеплення при комплексоутворенні амідного протону та наявність PO-функціональної групи, що має вищу, ніж карбонільна, спорідненість до іонів лантаноїдів, дозволяють отримувати міцні внутрішньокомплексні сполуки РЗЕ. Наявність у складі КАФ-лігандів атома фосфору надає додаткові синтетичні можливості (в порівнянні з β-дикетонами) для введення функціональних груп — "антен", здатних транспортувати енергію світла у збудження електронів *f*-підрівня центрального атома.

Відомо [4], що для створення високоефективних ЕЛП в якості робочого шару мають бути використані КС, що задовольняють таким основним вимогам: повинні мати істотну електронну та діркову провідність; триплетний рівень ліганду має узгоджуватись з випромінюючим рівнем лантаноїду; сполука повинна утворювати однорідні, бажано аморфні, плівки.

Часто на практиці КС, що мають високі характеристики фотолюмінесценції, не відповідають вищезазначеним вимогам, наприклад, через високу здатність кристалізуватись або низьку провідність. Одним із ефективних способів компенсації цих недоліків може бути використання технології створення ЕЛП "гість–хазяїн", яка полягає у використанні в якості робочого шару суміші люмінесцентного полімеру із комплексною сполукою лантаноїду та передбачає поглинання комплексом випроміненого полімером світла і перетворення його у власну люмінесценцію у вигляді очікуваного монохроматичного світла [5]. Однак для ефективного переносу енергії від полімеру до КС необхідною умовою є перекривання спектрів поглинання комплексу та електролюмінесценції полімеру. Це накладає певне обмеження на сполуки, які можуть бути використані в даній технології, оскільки випромінюван-

© Н.С.Каряка, В.А.Труш, Т.Ю.Слива, В.В.Трачевський, В.М.Амірханов , 2013

ня полімерів знаходиться в області значень довжин хвиль вище 400 нм, а більшість лігандів як β-дикетонатного, так і КАФ-типу, поглинають світло в ультрафіолетовому діапазоні [6].

Раніше було помічено і описано явище батохромного зсуву смуги поглинання розчину кетону Міхлера (КМ) при координації його до деяких β-дикетонатних комплексів лантаноїдів [7]. Здійснено кілька спроб використання даного явища для створення ЕЛП на основі світловипромінюючих полімерів з диспергованими в них комплексами європію [6, 8]. Результати показали, що використання КМ дійсно дозволяє підвищити ефективність передачі енергії від полімеру до комплексу та роботи пристрою в цілому.

Основна мета представленої роботи — дослідження впливу кетону Міхлера на фотолюмінесцентні властивості КАФ-вмісних комплексів європію залежно від співвідношення компонентів та природи розчинника.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. N-(дифенілфосфорил)бензамід HL^2 отриманий за описаною раніше методикою [9]. Кристали ліганду одержано методом повільного випаровування його розчину у суміші метанол—ізопропанол (1:1).

Натрієву сіль NaL^2 отримували дією на HL^2 метилату натрію в метанолі [10]. Розчин (підігрітий до ~50 °С) 1 ммоль ліганду у 15 мл метанолу приливали до розчину 1 ммоль метилату натрію і швидко відганяли метанол у вакуумі. Продукт отримували у вигляді безбарвного аморфного порошку. Вихід ~90 %. NaL^2 — стійка на повітрі сполука, що при нагріванні розчиняється у метанолі, ацетоні, ацетонітрилі, ізопропанолі та воді, нерозчинна у хлороформі, дихлорметані та неполярних розчинниках. ІЧ (таблетки у KBr, $см^{-1}$) 1142 (ν, PO) та 1518 (ν, CO). У спектрі ^{31}P ЯМР у диметилсульфоксиді наявний нерозділений мультиплет, зміщений у сильне поле порівняно зі спектром HL^2 (16.8 та 17.2 м.ч. для солі та ліганду відповідно). У спектрі ПМР розчину натрієвої солі у дейтерованому DMSO відсутні сигнали амідного протону, а сигнали протонів фенільних замісників зміщені в порівнянні зі спектром ліганду (7.30, 7.93, 8.24 та 7.49, 7.86, 8.00 м.ч. для солі та ліганду відповідно). Отриманий продукт використовували для подальших синтезів без перекристалізації.

Координаційні сполуки складу $EuL^1_3{\cdot}2H_2O$ та EuL^1_3Phen (де $HL^1 = C_6H_5CONHPO(OCH_3)_2$ — диметил-N-бензоїламідофосфат; Phen = 1,10-фенантролін) отримано за раніше описаними нами методиками [10]. Комплекси $EuL^2_3{\cdot}2H_2O$ та EuL^2_3Phen (де $HL^2 = C_6H_5CONHPO(C_6H_5)_2$ — N-(дифенілфосфорил)бензамід) одержані з ізопропанольно-ацетонових розчинів за наступними аналогічними схемами:

$$Eu(NO_3)_3{\cdot}5H_2O + 3NaL \rightarrow EuL_3{\cdot}2H_2O + 3NaNO_3\downarrow + 3H_2O\ ;$$

$$Eu(NO_3)_3{\cdot}5H_2O + 3NaL + Phen \rightarrow EuL_3Phen + 3NaNO_3\downarrow + 5H_2O\ .$$

Розчини гідратованого нітрату лантаноїду (1 ммоль) у 10—15 мл ізопропанолу кип'ятили у присутності еквімолярної кристалізаційній воді кількості дегідратуючого реагенту — триетилортоформіату (ОЕФ). До отриманих розчинів додавали розчини 3 ммоль (1.0296 г) NaL^2 в 15 мл ацетону. При одержанні різнолігандного комплексу EuL^2_3Phen додавали ще 1 ммоль 1,10-фенантроліну. Розчини охолоджували до кімнатної температури, відфільтровували осад $NaNO_3$ та залишали фільтрат в ексикаторі над $CaCl_2$. Отримані після випаровування розчинників сполуки — безбарвні аморфні порошки, що світяться червоним світлом при опроміненні ультрафіолетом. Сполуки розчиняються в ацетоні, ацетонітрилі, метанолі, дихлорметані, бензолі, толуолі, диметилсульфоксиді, не розчинні в ізопропіловому спирті та воді. $EuL^2_3{\cdot}2H_2O$: вихід ~65 %; ІЧ-спектри (таблетки у KBr, $см^{-1}$) 1128 (ν, PO) та 1508 (ν, CO); аналіз на метал (трилонометричне титрування з індикатором ксиленовим помаранчевим): знайдено Eu 12.9, розраховано — 13.2 %, спектри поглинання (розчин в CH_2Cl_2, нм) λ_{max} = 240; $t_{пл}$ = 140 °С. EuL^2_3Phen: вихід ~70 %; ІЧ-спектри (таблетки у KBr, $см^{-1}$) 1131 (ν, PO) та 1510 (ν, CO); аналіз на метал: знайдено Eu 12.3, розраховано — 11.8 %; спектри поглинання (розчин в CH_2Cl_2, нм) λ_{max} = 243; $t_{пл}$ = 190 °С.

ІЧ-спектри синтезованих сполук записані в діапазоні 4000—400 $см^{-1}$ на Фур'є-спектрофотометрі FT-IR Spectrum BX-II Perkin Elmer (зразки у вигляді таблеток з KBr та розчини у толуолі та дихлорметані). Зйомку спектрів ЯМР ^{31}P (H_3PO_4 — зовнішній стандарт) здійснювали на спект-

рометрі AVANCE 400 фірми Bruker у неводних розчинниках — метанолі, ацетоні, бензолі, толуолі. Електронні спектри поглинання (ЕСП) розчинів координаційних сполук записували на приладі КСВУ-23 ЛОМО, адаптованому для IBM PC. Зйомку проводили при кімнатній температурі в дихлорметані у сантиметрових кварцевих кюветах.

Спектри люмінесценції та збудження люмінесценції розчинів у толуолі та дихлорметані записували на люмінесцентному спектрометрі LS 45 Perkin Elmer у сантиметрових кварцевих кюветах. При записі спектрів збудження люмінесценції реєстрували випромінювання довжиною хвилі 612 нм. Спектри люмінесценції записували, опромінюючи розчини монохроматичним світлом довжиною хвилі, що відповідає максимуму у спектрах збудження люмінесценції досліджуваного зразка.

Підготовку розчинників проводили за описаними у літературі методиками [12].

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Сполуки на основі диметил-N-бензоїламідофосфату були досліджені методом ЯМР ^{31}P спектроскопії. Значення хімічних зсувів у спектрах ЯМР ^{31}P розчинів ліганду HL^1 та деяких його солей в метанолі та ацетоні приведені у таблиці. У спектрах ЯМР ^{31}P ліганду HL^1 сигнал атома фосфору спостерігається у вигляді синглету, який при депротонуванні ліганду зміщується у слабке поле.

З таблиці видно, що положення сигналу ^{31}P у спектрах натрієвих та цезієвих солей є чутливим до природи розчинника: порівняно з розчинами в ацетоні, для розчинів у метанолі спостерігається зміщення в слабке поле, що, очевидно, спричинено більшою сольватуючою здатністю метанолу порівняно з ацетоном. Для комплексу лантану таке явище не характерне, бо конформація координованих лігандів є фіксованою і їх взаємодія з розчинником мінімальна.

Результати ЯМР-спектроскопічних досліджень комплексу $EuL^1_3{\cdot}2H_2O$ у неполярних ароматичних розчинниках (бензолі, толуолі та орто-ксилолі) виявились достатньо неочікуваними. Як відомо, наявність одного сигналу від атомів фосфору свідчить про їх еквівалентність у складі молекули. Для спектрів розчинів цього комплексу сполук в ацетоні та метанолі характерна наявність одного синглету, а спектри зазначеного комплексу у бензолі мають складний вигляд (рис. 1). Даний факт свідчить про можливість існування у розчині часточок різного складу, що узгоджується з раніше отриманими даними дослідження аналогічного комплексу неодиму методом електронної спектроскопії поглинання (ЕСП) [10]. Для комплексу $NdL^1_3{\cdot}2H_2O$ в розчинах у бензолі та толуолі було показано, що в області переходу $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ спостерігаються дві смуги поглинання з максимумами при 429.9 і 430.7 нм, що свідчить про наявність у розчині двох типів комплексних часток. З урахування положення смуг поглинання та співвідношення їх інтенсивностей в області надчутливого переходу нами була запропонована наступна схема рівноваги в розчині:

$$2NdL_3{\cdot}2H_2O \rightleftharpoons (NdL_3{\cdot}H_2O) + 2H_2O\ .$$

Положення сигналів ЯМР ^{31}P у спектрах деяких синтезованих сполук

Сполука	Розчинник	Δ ^{31}P, м.ч.	Розчинник	Δ ^{31}P, м.ч
HL^1	Ацетон	2.0	Метанол	3.3
NaL^1	”	14.7	”	15.1
CsL^1	”	15.2	”	16.1
LaL^1_3	”	13.3	”	13.3

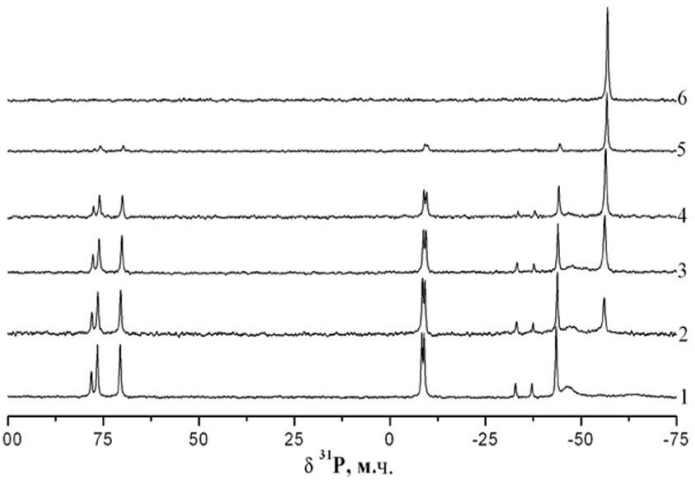

Рис. 1. Спектри ЯМР ^{31}P розчинів комплексу європію: *1* – $EuL^1_3{\cdot}2H_2O$; *2* – $EuL^1_3{\cdot}2H_2O$: Phen = 20:1; *3* – $EuL^1_3{\cdot}2H_2O$: Phen = 10:1; *4* – $EuL^1_3{\cdot}2H_2O$: Phen = 5:1; *5* – $EuL^1_3{\cdot}2H_2O$: Phen = 2:1; *6* – $EuL^1_3{\cdot}2H_2O$: Phen = 1:1.

Дослідження спектрів ЯМР ^{31}P комплексу $EuL^1_3 \cdot 2H_2O$ в бензольному розчині (рис. 1) свідчать про більш складний характер взаємодії речовини з розчинником та можливість утворення більше ніж двох типів часток (наприклад, за рахунок утворення ди- та тримерів з різною кількістю координованих молекул води). Таке припущення підтверджують дані кріоскопії $EuL^1_3 \cdot 2H_2O$ у бензолі — знайдена середня молекулярна маса комплексу у розчині становить 1807 г/моль, що фактично вказує на димер як переважаючу форму існування комплексу у бензолі.

Відомо, що комплекси лантаноїдів на основі карбациламідофосфатів, які містять додаткові ліганди, такі як 2,2-дипіридил та 1,10-фенатролін, є координаційно насиченими та зберігають координаційне оточення у розчинах [11]. Так і у випадку різнолігандних комплексів на основі ліганду HL^1 складу $LnL^1_3 \cdot nH_2O$ у спектрах їх розчинів у бензолі спостерігається один сигнал від атомів фосфору, що свідчить про їх магнітну еквівалентність у зазначених сполуках.

На рис. 1 показано зміну спектру ЯМР ^{31}P розчину $EuL^1_3 \cdot 2H_2O$ у бензолі при введенні до нього 1,10-фенантроліну: при зростанні концентрації додаткового ліганду спостерігаються підвищення інтенсивності сигналу з $\delta = -56.6$ м.ч., характеристичного для сполуки EuL^1_3Phen, та відповідне зменшення інтенсивності решти сигналів, спричинені зсувом рівноваги у бік утворення мономерного різнолігандного комплексу.

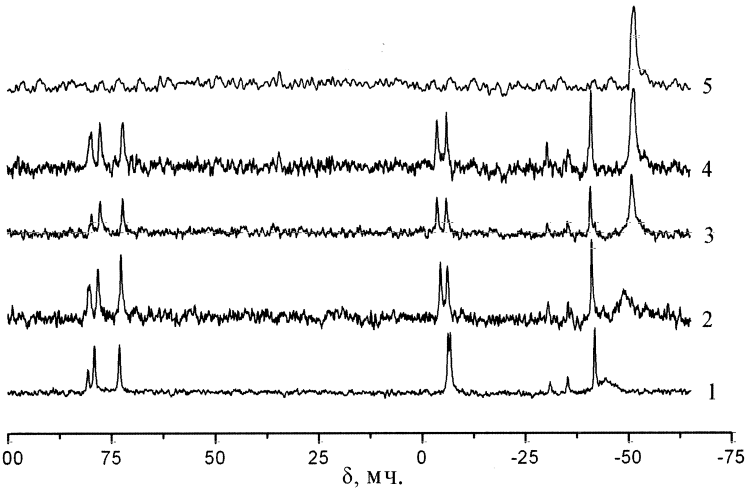

Рис. 2. Спектри ЯМР ^{31}P розчинів комплексу європію $EuL^1_3 \cdot 2H_2O$: *1* – у бензолі; *2* – у суміші розчинників (бензол : ацетон =4:1); *3* – бензол : ацетон =2:1; *4* – бензол : ацетон =1:2; *5* – в ацетоні.

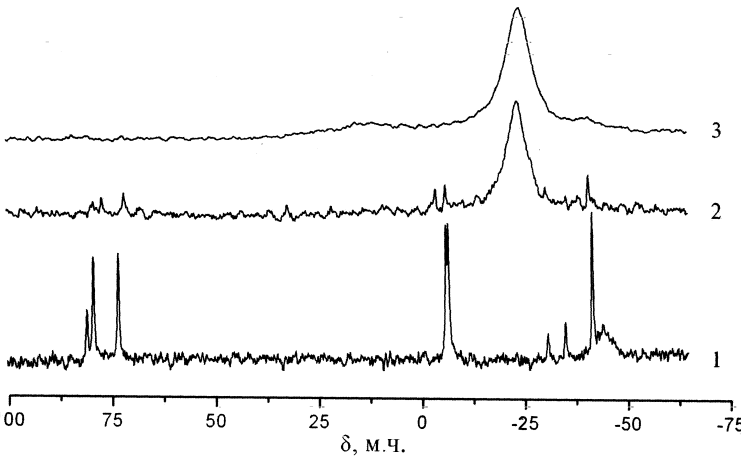

Рис. 3. Спектри ЯМР ^{31}P розчинів комплексу європію: *1* – $EuL^1_3 \cdot 2H_2O$; 2 – $EuL^1_3 \cdot 2H_2O : NaL^1 = 1:1$; *3* – $EuL^1_3 \cdot 2H_2O : NaL^1 = 1:2$.

Вплив природи розчиннику на склад комплексних часток у розчині продемонстровано на рис. 2. Дослідження серії зразків для виявлення особливостей сольватації EuL_3 у суміші розчинників (бензолу та ацетону) з їх різним співвідношенням показали, що збільшення частки сольватуючого розчинника (ацетону) спричиняє зсув рівноваги у бік утворення мономерного комплексу (зумовлює руйнування асоціатів).

Введення у розчин комплексу надлишку фосфорильного ліганду, у вигляді його натрієвої солі NaL^1, також призводить до руйнування асоціатів, очевидно, за рахунок утворення тетракіс-комплексу складу $NaEuL_4^1$, характерного для координаційних сполук лантаноїдів з КАФ-лігандами даного типу [15]. В експерименті натрієву сіль NaL^1 у вигляді концентрованого розчину в ацетоні додавали до розчину $EuL^1_3 \cdot 2H_2O$ у бензолі (рис. 3). Сигнали, характеристичні для вихідного комплексу, зникають повністю при додаванні надлишку натрієвої солі ліганду до співвідношення компонентів 1:2. Натомість у

спектрі ЯМР ^{31}P з'являється новий уширений сигнал з δ = –24 м.д.

Електронні спектри поглинання розчинів вихідних комплексів та їх сумішей з кетоном Міхлера наведено на рис. 4.

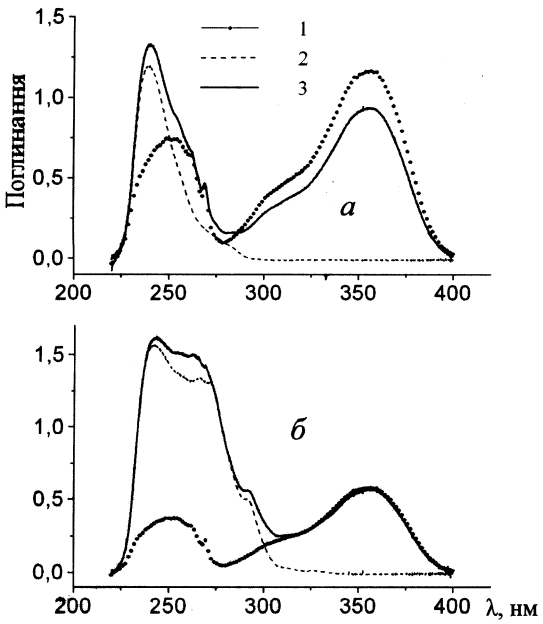

Рис. 4. Електронні спектри поглинання розчинів у дихлорметані кетону Міхлера, комплексу $EuL^1_3 \cdot 2H_2O$ та їх сумішей.

На відміну від результатів спектрофотометрії, отриманих для β-дикетонатів лантаноїдів [7, 8], батохромного зсуву смуги поглинання кетону Міхлера в присутності КАФ-вмісних комплексів європію не спостерігається. Але у системі $EuL^1_3 \cdot 2H_2O$—КМ відбувається зміна інтенсивності цієї смуги поглинання КМ при 360 нм (рис. 4, *а*), чого не відбувається у випадку системи з координаційно насиченим різнолігандним комплексом (EuL^1_3·Phen : КМ) (рис. 4, *б*). Цей факт може свідчити про можливість координації КМ до центрального атома європію у випадку координаційно ненасиченого комплексу $EuL^1_3 \cdot 2H_2O$ (та про відсутність координації КМ у випадку EuL^1_3·Phen).

Аналогічні результати отримані для комплексів, що містять N-(дифенілфосфорил)бензамід—$(L^2)^-$.

Дещо інша картина спостерігається у спектрах збудження люмінесценції досліджених систем (рис. 5, 7). Так, додавання КМ до розчинів комплексів європію приводить до появи у спектрі збудження люмінесценції нової смуги з максимумом в діапазоні 400—415 нм. Разом з тим спостерігається зменшення інтенсивності та гіпсохромний зсув смуги, що відповідає КАФ-ліганду (діапазон 270—290 нм). При додаванні надлишку кетону отриманий ефект посилюється — інтенсивність смуги при 400—415 нм зростає та зміщується в довгохвильову область, а смуга в області 270—290 нм надалі зменшується і зсувається в область коротких хвиль. Це явище проявляється більш ефективно в розчинах у толуолі, ніж у дихлорметані (рис. 5). Скоріше за все, ароматичні фрагменти молекул розчинника (толуола) сприяють передачі енергії збудження на центральний атом європію за рахунок стекінг-взаємодії.

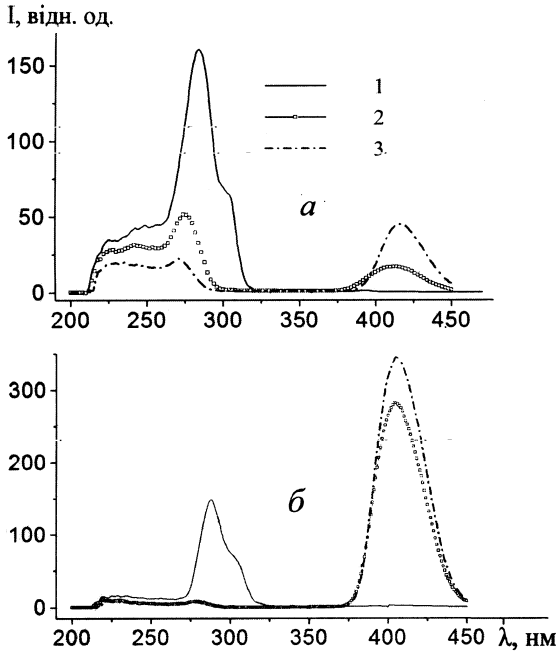

Рис. 5. Спектри збудження люмінесценції розчинів $EuL^1_3 \cdot 2H_2O$ та його сумішей з КМ у дихлорметані (*а*) та толуолі (*б*).

Аналогічна ситуація спостерігається і для $EuL^2_3 \cdot 2H_2O$, з тією лише відмінністю, що тут новоутворена смуга в області 410 нм одразу набуває більшої інтенсивності, а при додаванні надлишку кетону зростає менше, ніж у випадку комплексу $EuL^1_3 \cdot 2H_2O$. Це також можна пояснити участю ароматичних молекул розчинника у системі стекінг-контактів при передачі енергії збу-

дження. Наявність трьох ароматичних циклів у складі ліганду $(L^2)^-$ приводить до швидкого досягнення максимуму інтенсивності люмінесценції (ІЛ) (рис. 6).

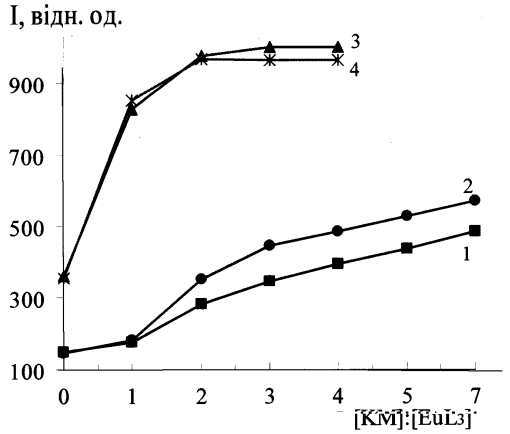

Рис. 6. Залежність інтенсивності люмінесценції європію від концентрації КМ у розчинах трискомплексів (моль КМ на 1 моль комплексу): *1* – $EuL^1_3{\cdot}2H_2O$; *2* – $EuL^1_3{\cdot}2H_2O$ з додаванням триетилортоформіату; *3* – $EuL^2_3{\cdot}2H_2O$; *4* – $EuL^2_3{\cdot}2H_2O$ з додаванням триетилортоформіату.

Оскільки до складу досліджених трискомплексів європію $EuL_3{\cdot}2H_2O$ входять молекули води, здатні гасити люмінесценцію та конкурувати з КМ за місце в координаційній сфері, було здійснено спробу зневоднення комплексів кип'ятінням їх розчинів з ОЕФ. З рис. 6 видно, що при додаванні у розчин КМ інтенсивність люмінесценції підвищується. У випадку комплексу європію на основі N-(дифенілфосфорил)бензаміду ($EuL^2_3{\cdot}2H_2O$) найбільше зростання інтенсивності люмінесценції спстерігається при додаванні до комплексу першої (еквімолярної) порції КМ. Далі зростання ІЛ відбувається менш інтенсивно і припиняється при співвідношенні $EuL^2_3{\cdot}2H_2O$: КМ = 1:3 (крива *3*) чи 1:2 (крива *4*). Розбіжності між максимальними значеннями кривих *3* і *4* знаходяться в межах допустимої похибки експерименту, тобто впливу на ступінь зневоднення комплексу на ІЛ не спостерігається.

Інший характер взаємодії реалізується для комплексу з диметил-N-бензоїламідофосфатом. Тут максимальне зростання ІЛ припадає на співвідношення $EuL^1_3{\cdot}2H_2O$: КМ = 1:2, але не припиняється і при подальшому додаванні КМ. Різниця у значеннях ІЛ для зразків 1 і 2 є достатньо великою. Очевидно, у випадку комплексу $EuL^1_3{\cdot}2H_2O$ взаємодія з ОЕФ призводить до втрати координованих до іона європію молекул води та сприяє входженню молекул КМ у координаційну сферу центрального атома.

Додавання КМ до розчинів координаційно насичених (інертних відносно приєднання додаткових лігандів) комплексів EuL^1_3Phen, EuL^2_3-Phen приводить до гасіння люмінесценції. У спектрі збудження люмінесценції таких систем з'являється нова смуга з максимумом при 385 нм, а смуга поглинання — в діапазоні 300—350 нм, притаманна комплексу з фенантроліном, при цьому зникає (рис. 7, *а*). Додавання надлишку КМ на інтенсивність смуги при 385 нм практично не впливає. Отже, КМ фактично блокує передачу енергії збудження від фенантроліну на центральний іон європію, що призводить до різкого зниження інтенсивності люмінесценції (рис. 7, *б*).

Спектри люмінесценції розчинів комплексів європію $EuL_3{\cdot}2H_2O$ з КМ у дихлорметані та толуолі наведено на рис. 8. Використання кетону Міхлера в якості сенсибілізуючого агента у випадку розчинів у толуолі дозволило збільши-

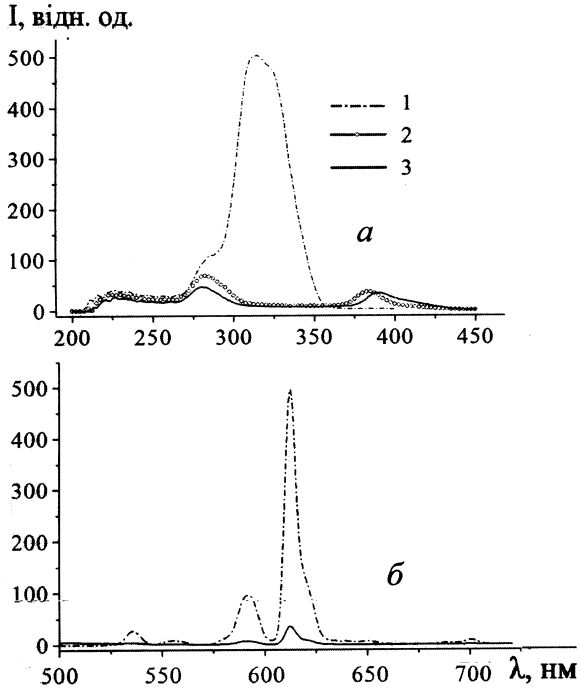

Рис. 7. Спектри збудження люмінесценції (*а*) та люмінесценції $\lambda_{зб}$ 395 нм (*б*) розчинів у толуолі різнолігандного комплексу EuL^1_3Phen з КМ: *1* – EuL^1_3Phen; *2* — EuL^1_3Phen : КМ = 1:1; *3* – EuL^1_3Phen : КМ = 1:3.

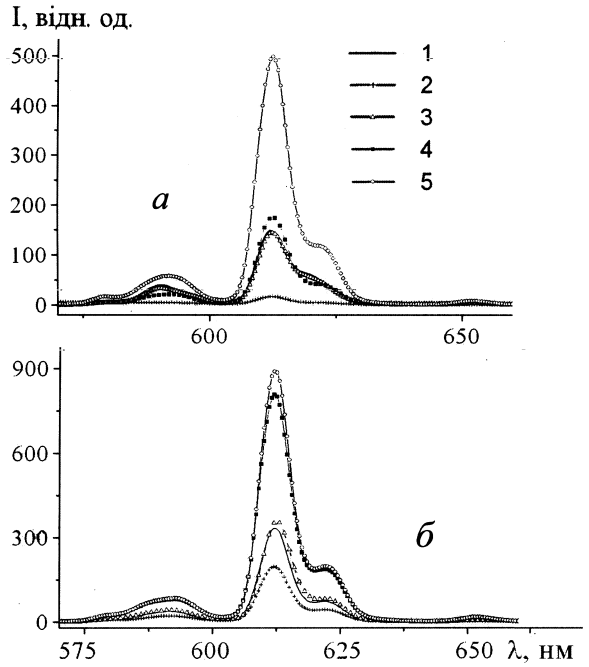

Рис. 8. Спектри люмінесценції розчинів комплексів європію та їх сумішей з КМ з диметил-N-бензоїламідофосфатом (*а*) та N-(дифенілфосфорил)бензамідом (*б*): *1* – $EuL_3{\cdot}2H_2O$ у дихлорметані; *2* – $EuL_3{\cdot}2H_2O$: КМ =1:1 у дихлорметані; *3* – $EuL_3{\cdot}2H_2O$ у толуолі; *4* – $EuL_3{\cdot}2H_2O$: КМ =1:1 у толуолі; *5* – $EuL_3{\cdot}2H_2O$ з $КМ_{надлиш}$ у толуолі.

ти інтенсивність люмінесценції європію майже втричі. У випадку розчинника неароматичної природи — дихлорметану — вплив КМ є незначним. Це свідчить про передачу енергії збудження з молекул КМ на центральний атом європію переважно за рахунок стекінг-взаємодії за участю молекул розчинника.

Таким чином, дослідження люмінесценції за участі комплексних сполук європію на основі карбациламідофосфатів у неводних розчинах показали, що використання кетону Міхлера є ефективним у розчинниках ароматичної природи. При цьому у системі спостерігається батохромний зсув смуг поглинання до межі області видимого світла та значне зростання інтенсивності люмінесценції порівняно з вихідними комплексами.

РЕЗЮМЕ. Синтезированы карбациламидофосфатные (КАФ) комплексы европия состава $EuL_3{\cdot}2H_2O$ и EuL_3Phen (L = диметил-N-бензоиламидофосфат, $C_6H_5CONHPO(OCH_3)_2$ (HL^1) или N-(дифенилфосфорил)бензамид, $C_6H_5CONHPO(C_6H_5)_2$ (HL^2), Phen = 1,10-фенантролин) — потенциальные люминофорные материалы. На основе данных методов ЯМР ^{31}P и криоскопии доказано существование ассоциатов в бензольных растворах комплексов $EuL^1_3{\cdot}2H_2O$. В качестве сенсибилизирующего люминесценцию агента в неводных растворах синтезированных координационных соединений был использован кетон Михлера (КМ = *бис*[(4-диметиламино)фенил]метанон, $((CH_3)_2NC_6H_4)_2CO$). Проанализировано влияние природы растворителя и концентрации КМ на люминесцентные свойства исследуемых систем. Предложены оптимальные условия использования кетона Михлера с целью получения улучшенных люминесцентных характеристик.

SUMMARY. Coordination compounds of lanthanides with general formulas $EuL_3{\cdot}2H_2O$ and EuL_3Phen, (L = dimethyl-N-benzoylamidophosphate, $C_6H_5CONHPO(OCH_3)_2$ (HL^1) or N-(diphenylphosphoryl)benzamide, $C_6H_5CONHPO(C_6H_5)_2$ (HL^2), Phen = 1,10-phenanthroline) — potential luminiferous materials — have been synthesized. Using NMR ^{31}P and cryoscopy the existence in benzene solution of $EuL^1_3{\cdot}2H_2O$ associates was established. As luminescence sensitizing agent Michler's ketone (KM = *bis*[4-(dimethylamino)phenyl]methanone, $((CH_3)_2NC_6H_4)_2CO$) was applied in nonaqueous solutions of synthesized coordination compounds. The influence of solvent nature and the KM concentration on luminescent properties of the investigated systems was analyzed. The optimal conditions of Michler's ketone usage for obtaining improved luminescence characteristics were proposed.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Bunzli J-C.G., Piguet C.* // Chem. Soc. Rev. -2005. -**34**, № 12. -P. 1048—1077.
2. *Kido J., Okamoto Y.* // Chem. Rev. -2002. -**102**, № 6. -P. 2357—2368.
3. *Eliseeva S.V., Bunzli J-C.G.* // Chem. Soc. Rev. -2010. -**39**, № 1. -P. 189—227.
4. *Каткова М.А., Витухновский А.Г., Бочкарев М.Н.* // Успехи химии. -2005. -**74**, № 12. -С. 1193—1215.
5. *Giovanella U., Pasini M., Freund C. et al.* // J. Phys. Chem. C. -2009. -**113**, № 6. -P. 2290—2295.
6. *Kristensen P.K., Pedersen T.G., Zhu K., Yu D.* // Eur. Phys. J. Appl. Phys. -2007. -**37**, № 1. -P. 57—59.
7. *Werts M.H. V., Duin M.A., Hofstraat J.W., Verhoeven. J.*W. // Chem. Commun. -1999. -**35**, № 9. -P. 799—800.
8. *Wang J., Samuel I.D.W.* // J. Luminescence. -2005. -**111**, № 3. -P. 199—203.
9. *Garcia-Bueno R., Santana M.D., Sanchez G. et al.*

// J. Organomet. Chem. -2009. -**694**, № 3. -P. 316—322.

10. *Каряка Н.С., Слива Т.Ю., Трачевський В.В. та ін.* // Доп. НАН України. -2013. -№ 1. -С. 123—131.
11. *Овчинников В.А., Амирханов В.М., Домасевич К.В. и др.* // Журн. неорган. химии. -2001. -**46**, № 4. -С. 615—622.
12. *Беккер Г., Бергер В., Домшке Г. и др.* Органикум. Практикум по органической химии в 2-х т. -М.: Мир, 1992. -Т. 2.
13. *Milton H.L., Wheatley M.V., Slawin A.M.Z., Woollins J.D.* // Polyhedron. -2004. -**23**, № 16. -P. 2575—2585.
14. *Milton H.L., Wheatley M.V., Slawin A.M.Z., Woollins J.D.* // Ibid. -2004. -**23**, № 18. -P. 3211—3220.
15. *Sokolnicki J., Legendziewicz J., Amirkhanov W. et al.* // Spectrochim. Acta. Pt A. -1999. -**55**, № 2. -P. 349—367.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшла 14.03.2013