

УДК 546.650 : 54-386

**Е.К. Трунова, Н.В. Русакова, А.С. Бережницкая, С.С. Смола, О.В. Снурникова, Т.А. Макотрик**  
**СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ**  
**ЛАНТАНИДОВ С ФОСФОНОМЕТИЛАМИНОЯНТАРНОЙ КИСЛОТОЙ\***

Синтезированы новые комплексы лантанидов (Pr, Nd, Gd, Ho, Er) с фосфометиламиноянтарной кислотой. Физико-химическими методами исследования показано, что *f*-металлы координируют атом азота и три атома кислорода фосфоновой и  $\alpha$ - и  $\beta$ -карбоксильных групп молекулы rhmas с образованием комплексов состава 1:1 для Pr(III) и Er(III) и димеров для Nd(III) и Gd(III). Установлено, что для фосфометиламиноянтарной кислоты наблюдается молекулярная флуоресценция в широком диапазоне рН. Квантовые выходы 4*f*-люминесценции для комплексов Ndprhmas в твердом виде и растворе составляют 0.0028 и 0.0011 соответственно. Экспериментально установлены условия получения наноразмерных частиц комплекса неодима с rhmas. Показано, что наночастицы имеют размер 89 нм.

**ВВЕДЕНИЕ.** Наноматериалы, допированные лантанидами, представляют интерес благодаря ценным люминесцентным свойствам. Это открывает возможность их практического использования в качестве люминесцентных сенсоров, светодиодов, в оптических телекоммуникационных системах, биоанализе и др. [1—5]. Для комплексных соединений лантанидов с органическими лигандами люминесценция является структурно чувствительным свойством, поэтому можно установить корреляцию между составом, строением комплексов и их эмиссионными характеристиками [6]. По характеру люминесценции комплексы РЗЭ можно разделить на две группы — люминесцирующие в видимой области и в ближнем ИК-диапазоне. Набор длин волн люминесценции каждого иона лантанида сохраняется независимо от выбора лиганда. С другой стороны, выбор лиганда очень важен, поскольку именно от этого зависит стабильность, растворимость комплекса и, как следствие, эффективность 4*f*-люминесценции. Необходимо также учитывать, что для реализации эффективного внутримолекулярного переноса энергии возбуждения величина энергетического зазора между триплетным уровнем лиганда и уровнем лантанид-иона должна находиться в диапазоне 2500—3500 см<sup>-1</sup>. Комплексные соединения лантанидов с полидентатными ациклическими или мак-

роциклическими лигандами отвечают этим требованиям, поскольку введение в их состав светопоглощающих сенсibilизаторов, роль которых играют не только органические, но и металлоорганические хромофоры, позволяет улучшить люминесцентные характеристики материала. При этом для селективного связывания с разными ионами металлов лиганды должны иметь гетеродентатную природу и ненасыщенный характер [7, 8]. Именно такими являются политопные аминокарбоксифосфоновые комплексоны. Комплексы лантанидов с комплексоном подобного класса очень мало изучены. В работе [9] описан синтез комплексов лантанидов с фосфометилглицином (prmg) общей формулы LnC<sub>3</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>5</sub>P·*n*H<sub>2</sub>O (Ln = La(III), Ce(III), Nd(III), Er(III); *n* = 1, 1.5, 2). На основании термического, дифрактометрического и ИК-спектроскопического анализов установлено, что ион лантанида координирует к prmg через атомы кислорода карбоксильной и фосфоновой групп и атом азота. В работе [10] определены константы устойчивости фосфометилглицинатных комплексов Pr(III), Nd(III) и Ga(III). Однако ни в одной из приведенных работ не получены данные о спектрально-люминесцентных характеристиках синтезированных соединений.

Нами был синтезирован новый аминокарбоксифосфоновый комплексон — фосфометилами-

\* Работа выполнена в рамках проекта “Новые типы нанокompозитных систем полифункционального действия на основе лантанидсодержащих инфракрасных излучателей” государственной целевой научно-технической программы “Нанотехнологии и наноматериалы” на 2010—2014 годы”.

ноянтарная кислота (phmas,  $H_4L$ ) [11], проведены исследования его свойств и комплексов phmas с некоторыми 3d-металлами. Целью настоящей работы является синтез и исследование взаимодействия ионов лантанидов с phmas в водных растворах, выделение комплексов в твердом состоянии, изучение их свойств методами ИК-, электронной спектроскопии, термического анализа.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** Для синтеза комплексонатов лантанидов использовали нитраты лантанидов  $Ln(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  ( $Ln = Pr(III), Nd(III), Gd(III), Ho(III)$ ) и карбонат эрбия  $Er_2(CO_3)_3 \cdot 6H_2O$ .

Синтез phmas осуществляли по методике [11]. Растворы необходимой концентрации готовили по точно взятой навеске.

Элементный анализ синтезированных комплексов на содержание металлов и фосфора проводили на приборе ICPE 9000 фирмы Shimadzu. pH измеряли на pH-метре 150-МА, точность определения —  $\pm 0.05$ .

ИК-спектры записывали на спектрофотометре Spеcord M-80 в области  $4000-400\text{ см}^{-1}$  в таблетках с KBr, термограммы — на дериватографе Q-1500° D системы Paulik–Paulik–Erdey в интервале температур  $20-500\text{ °C}$  со скоростью нагрева  $5\text{ град/мин}$  в платиновом тигле в присутствии носителя  $Al_2O_3$  (безводный).

Исследования в растворах проводили методом электронной спектроскопии поглощения при эквимольном соотношении компонентов и  $C_{Ln(III)} = 1 \cdot 10^{-3}\text{ М}$ . ЭСП записывали на спектрофотометре Spеcord M-40 в области  $50000-11000\text{ см}^{-1}$  в кварцевых кюветах ( $l = 1\text{ см}$ ).

Спектры возбуждения, флуоресценции, фосфоресценции, а также 4f-люминесценции регистрировали на спектрофлуориметре Fluorolog FL 3-22 (Horiba Jobin Yvon, безозоновая лампа Хе-450 W), снабженным ФЭУ R928P (Hamamatsu, Япония) для видимой области спектра и охлаждаемым до  $77\text{ К}$  фотосопротивлением InGaAs (DSS-IGA020L, Electro-Optical Systems Inc., США) — для ИК-области.

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Введение в молекулу комплексона фосфоновой группы существенно изменяет систему водородных связей в лиганде, что приводит к возникновению молекулярной люминесценции во всей области pH. На подобных объектах эти эффекты практически не исследованы.

На рис. 1 представлены спектры люминесценции водных растворов phmas при различных pH

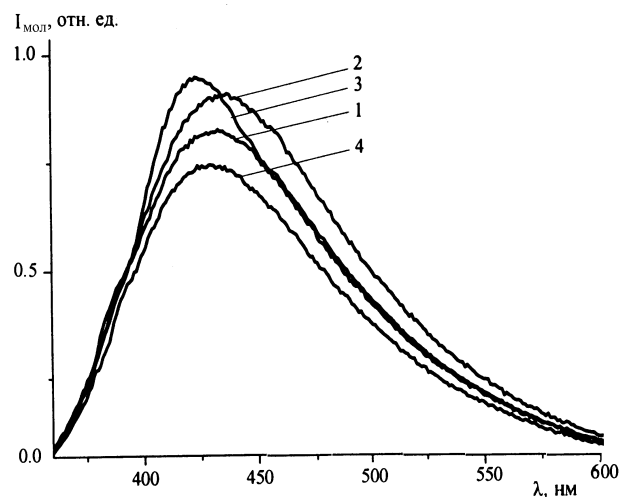


Рис. 1. Спектры флуоресценции водных растворов  $H_4$ -phmas при различных pH: 1 — 1; 2 — 2.5; 3 — 5; 4 — 7 ( $\lambda_{exc} = 290\text{ нм}$ ,  $C = 5 \cdot 10^{-2}\text{ М}$ ,  $298\text{ К}$ ).

среды. При возбуждении в полосе поглощения лиганда при  $290\text{ нм}$  при комнатной температуре наблюдается широкая бесструктурная полоса в области  $370-600\text{ нм}$ , положение максимума которой зависит от pH. Так, при pH 1 (кривая 1) максимум полосы флуоресценции находится при  $433\text{ нм}$ , при pH 2.5 (кривая 2) —  $437\text{ нм}$ . В соответствии с диаграммой распределения диссоциированных форм phmas [11] при данных pH молекула комплексона имеет цвиттер-ионное строение с положительным зарядом на аммонийном узле и отрицательным на фосфоновой группе. При pH 5 (кривая 3) максимум полосы флуоресценции лежит при  $422\text{ нм}$ , что соответствует присутствию в растворе смеси форм лиганда различной степени протонирования с преобладающей формой  $H_2L^{2-}$ . Следует отметить, что спектр флуоресценции phmas в твердом виде состоит из полосы с максимумом при  $420\text{ нм}$ , что, по-видимому, вызвано присутствием как цвиттер-ионной, так и депротонированной форм. Время жизни флуоресценции в максимуме данной полосы составляет  $12.61 \pm 0.26\text{ нс}$ . При дальнейшем повышении pH в растворе преобладает  $HL^{3-}$ -форма, что в спектрах флуоресценции отражено в длинноволновом смещении максимума полосы  $429\text{ нм}$  при pH 7 (кривая 4) и  $430\text{ нм}$  при pH 9. Данная полоса исчезает при регистрации спектра при температуре  $77\text{ К}$ , вместо которой появляется широкая полоса с колебательной структурой, максимум которой находится при  $453\text{ нм}$ . Таким образом, синглетный и триплетный уровни фосфометилами-

ноянтарной кислоты составляют 23250 и 22070  $\text{см}^{-1}$  соответственно, что делает возможным внутримолекулярный перенос энергии возбуждения от органической части молекулы комплекса на излучательные урны ионов лантанидов.

Нами проведен синтез комплексов Pr(III), Nd(III), Gd(III), Ho(III) и Er(III) с rphmas взаимодействием солей РЗЭ с калиевой солью фосфометиламиноянтарной кислоты в горячих водных растворах (50—60 °С) при эквимолярном соотношении компонентов и концентрации  $1 \cdot 10^{-3}$  М. Твердые комплексы лантанидов с фосфометиламиноянтарной кислотой выделяли осаждением из горячих водных растворов этиловым спиртом. Осадок отфильтровывали и промывали раствором этанола. Полученные мелкодисперсные осадки комплексов имели светло-салатовый цвет в случае Prphmas, розовый — Ndphmas, белые — Gdphmas и Ho-phmas и бледно-розовый — Erphmas. Полученные комплексы, за исключением Erphmas, мало-растворимы в воде и других полярных растворителях, комплекс Erphmas растворяется в воде без ограничений.

Данные элементного анализа лантанидсодержащих комплексов представлены в табл. 1. Результаты элементного анализа показывают, что комплексы Prphmas и Erphmas являются соединениями эквимолярного состава, а комплексы Nd(III) и Gd(III) с rphmas высаживаются из растворов в виде димеров.

Гидратный состав выделенных комплексов, их термическую устойчивость и строение устанавливали на основании данных ДТА и ИК-спектроскопии. Термограммы всех комплексов сходны между собой. При температуре 75—90 °С отщепляются от двух до трех молекул кристаллизационной воды. В интервале температур 120—150 °С отщепляются две (комплексы Nd и Gd) или три (комплексы Pr и Er) внутрисферносвязанных молекул воды. Процессы дегидратации сопровождаются эндоэффектами. При температуре >260 °С происходит разложение органической части комплексов.

Характеристические частоты в ИК-спектрах для каждого из комплексов и их отнесение приведены в табл. 2. В ИК-спектрах лантанидных комплексов наблюдается полоса поглощения приблизительно при  $480 \text{ см}^{-1}$ , соответствующую

связи металл–азот. На образование связи Ln–N указывает также наличие в ИК-спектрах полосы  $\nu_{\text{NH}}$  2880—2820  $\text{см}^{-1}$ , которая смещена относительно соответствующей полосы в ИК-спектрах чистого лиганда в низкочастотную область. Полосы средней силы в области 550—650  $\text{см}^{-1}$  относятся к валентным колебаниям связи Ln–O.

Наиболее информативной областью для определения строения комплексов является область 1100—1700  $\text{см}^{-1}$ , в которой наблюдаются колебания карбоксильных и фосфоновых групп. Так, для синтезированных соединений в области 1310—1400 и 1500—1600  $\text{см}^{-1}$  имеются сильные сигналы,

Т а б л и ц а 1

Данные элементного анализа комплексов лантанидов с фосфометиламиноянтарной кислотой

Комп-лекс	Ln		P		Na	
	мг/л	$\cdot 10^{-5}$ моль	мг/л	$\cdot 10^{-5}$ моль	мг/л	$\cdot 10^{-5}$ моль
Ndphmas	11.0	7.64	6.9	22.1	0.228	0.9
Erphmas	2.8	1.67	0.52	1.67	—	—
Gdphmas	11.0	7.0	6.8	22.0	9.10	39.0
Prphmas	2.4	1.17	0.55	1.18	17.0	74.0

Т а б л и ц а 2

Основные колебательные частоты ИК-спектров и их отнесение в  $\text{H}_4\text{prphmas}$  и комплексах  $\text{Lnprphmas}$ ,  $\text{см}^{-1}$

Группа	$\text{H}_4\text{prphmas}$	Prphmas	Ndphmas	Erphmas	Gdphmas
$\nu(\text{COOH})$	1720	—	—	—	—
$\nu^{\text{as}}(\text{COO})$	1640	1596–1616	1520–1610	1592	1514; 1598–1613
$\nu^{\text{s}}(\text{COO})$	1400	1313–1386; 1422	1310–1390	1306–1333; 1409	1310–1400
$\nu(\text{NH})$	2880	2830	2830	2820	2825
$\delta(\text{N}^+\text{H}_2)$	798	728	748	753	716
$\nu^{\text{s}}(\text{PO})$	940	973	980	983	993
$\nu^{\text{as}}(\text{PO})$	1065	1081	1065–1085	1068–1109	1082–1090
$\nu(\text{P}=\text{O})$	1168	1181	1175	1176	1173
$\nu(\text{Ln}-\text{O})$	—	518; 656	538; 658	550; 618–673	550–560; 684
$\nu(\text{Ln}-\text{N})$	—	479	480	482	481
$\nu(\text{H}_2\text{O})_{\text{внут}}$	—	3184	3254	3272	3242
$\nu(\text{H}_2\text{O})_{\text{внеш}}$	3480	3432	3435	3424	3432

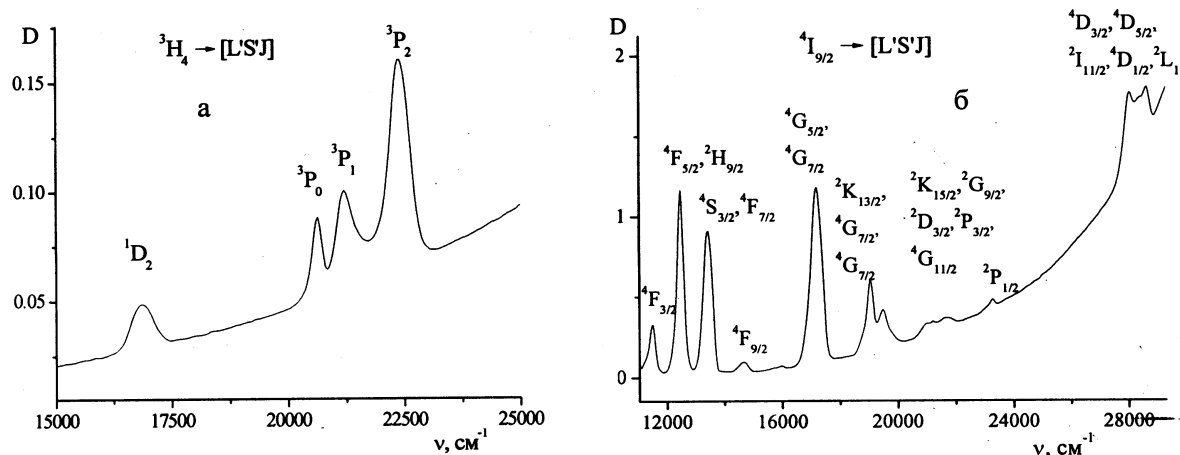


Рис. 2. Электронные спектры поглощения и отнесение полос для комплексов Prphmas (а) и Ndphmas (б).  $C_{Ln} = 1 \cdot 10^{-3}$  М; рН 8.5.

относящиеся соответственно к асимметричным и симметричным валентным колебаниям карбоксильных групп лиганда.

Относительно аналогичных полос в спектрах чистого комплексона полосы существенно смещены в область низких частот, что указывает на образование связи ионов металлов с диссоциированными карбоксильными группами. Отсутствие полосы в области  $1720\text{ см}^{-1}$  означает, что в комплексах отсутствуют свободные карбоксильные группы. Исходя из количества достаточно хорошо выраженных расщеплений, присутствующих в сигналах, можно заключить, что в образовании координационной связи принимает участие от 3 до 4 СОО-групп комплексона. Разница в положении полос  $\nu_s\text{COO}^-$  и  $\nu_{as}\text{COO}^-$  ( $\Delta\nu$ ) для комплексов составляет около  $200\text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о мостиковом характере связывания карбоксильных групп.

Полосы поглощения в области  $970\text{—}1180\text{ см}^{-1}$  относятся к колебаниям фосфоновой группы, которые в спектрах комплексов претерпевают существенный сдвиг относительно соответствующих полос для рhmas. Это однозначно свидетельствует о координации фосфоновых групп ионами лантанидов. Проявление дублетного или мультиплетного расщепления этих полос говорит о разном способе координации фосфоновых групп в комплексах.

Об образовании металлокомплексов свидетельствуют изменения интенсивности и положения полос в электронных спектрах поглощения водных растворов Lnphmas. Наличие в спектрах

ионов лантанидов узких полос с линейчатой структурой связано с особенностью строения их глуболежащей 4f-оболочки, экранированной от влияния окружающих полей заполненной наружной оболочкой  $5s^25p^6$ .

На рис. 2 представлены спектры поглощения комплексов Prphmas и Ndphmas. Наибольшие смещения полос f-f-переходов наблюдаются в спектрах поглощения комплексов именно этих ионов. Для рассмотрения влияния поля лигандов были выбраны полосы, соответствующие переходам  $^3H_4 \rightarrow ^3P_0$  и  $^3H_4 \rightarrow ^1D_2$  в спектре комплекса Pr(III) и  $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ ,  $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$ ,  $^2G_{7/2}$  — для Nd(III). Выбор первых полос в спектрах соединений Ln (III) обусловлен тем, что данные переходы при отсутствии магнитного поля вырождены и, как следствие, наблюдается только одна полоса поглощения. В комплексах эти полосы претерпевают смещение под действием кристаллического поля лигандов, и по его величине можно судить об отклонении от ионности связи лантанид–лиганд.

Спектр поглощения комплекса Pr(III) (рис. 2, а) состоит из четырех интенсивных полос в видимой области спектра, которые соответствуют переходам с уровня  $^3H_4$  на мультиплеты возбужденных уровней  $^3P_j$  ( $j = 0, 1, 2$ ) в области  $22730\text{—}20410\text{ см}^{-1}$  и  $^1D_2$  в области  $17240\text{—}16700\text{ см}^{-1}$ . В табл. 3 приведены значения длинноволновых сдвигов указанных выше полос. Известно, что величина длинноволнового сдвига полос зависит не только от природы образующихся связей, но и от их количества и является аддитивной величиной [12]. Наибольшее смещение в спектре комплекса Pr(III)

Т а б л и ц а 3

Величины длинноволновых сдвигов полос  $f-f$ -переходов в спектрах поглощения, отношение сил осцилляторов комплекса к аква-иону и значения параметра  $b^{1/2}$  для фосфометиламиносукцинатов лантанидов

Переход	$\nu_{\text{аква}} - \nu_{\text{компл}}^{-1}$ , см <sup>-1</sup>	$P_{\text{компл}}/P_{\text{аква}}$	$b^{1/2} \cdot 10^2$
PrpHmas			
$^3H_4 \rightarrow ^1D_2$	454	1.4	0.75
$^3H_4 \rightarrow ^3P_0$	750	3.7	
Ndphmas			
$^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$	119	2.8	0.25
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}, ^2G_{7/2}$	100	10.4	
GdpHmas			
$^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_{11/2, 13/2, 15/2}$	40	2.6	0.11
HorpHmas			
$^5I_8 \rightarrow ^5G_6, ^5F_1$	20	7.9	0.09
$^5I_8 \rightarrow ^5G_5, ^3H_5, ^3H_6, ^5F_2, ^3F_2, ^5G_2$	60	7.4	
ErpHmas			
$^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$	40	12.2	0.08
$^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$	30	15.8	

наблюдаются у полосы, соответствующей переходу  $^3H_4 \rightarrow ^3P_0$  ( $\Delta\nu = 750$  см<sup>-1</sup>). Полосы, соответствующие переходам на уровни  $^3P_j$ , проявляют чувствительность к изменению поля лиганда и претерпевают изменения аналогично переходу на уровень  $^1D_2$ . В спектре комплекса Nd(III) наблюдается только одна полоса, соответствующая переходу

$^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ , что свидетельствует о существовании в растворе одного типа соединения. Смещение максимума данной полосы составляет 119 см<sup>-1</sup>, что характерно для комплексов с невысокими координационными числами. В спектре поглощения Ndphmas полуширина полосы “сверхчувствительного” перехода  $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}, ^2G_{7/2}$  составляет 243 см<sup>-1</sup>, а сама полоса не претерпевает расщеплений, что наблюдается для соединений с низкой симметрией [13]. Величины смещения максимумов полос и увеличения сил осцилляторов переходов в комплексах Pr(III) и Nd(III) свидетельствуют о разном характере влияния поля лигандов, которое может быть вызвано отличиями в строении координационного окружения иона лантанида в соответствующих соединениях.

Уровни возбужденного состояния иона гадолиния в комплексе GdpHmas расположены в ультрафиолетовой области, где имеется лишь один основной уровень  $^8S_{7/2}$ , характерный для  $4f$ -оболочки, заполненной наполовину (табл. 3). Поскольку “сверхчувствительные” переходы на уровни  $^6P_{5/2}$  и  $^6P_{7/2}$  характеризуются низкой интенсивностью, для исследования была выбрана наиболее интенсивная полоса, соответствующая переходу  $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_{11/2, 13/2, 15/2}$ . Силы осцилляторов данного перехода в комплексе возрастают по сравнению с аква-ионом в 2.6 раза, что, по-видимому, связано с достаточно высоким положением возбужденного уровня и защищенностью его от воздействий поля лиганда.

В спектре поглощения комплекса Ho(III) (рис. 3, а) наблюдается большое количество по-

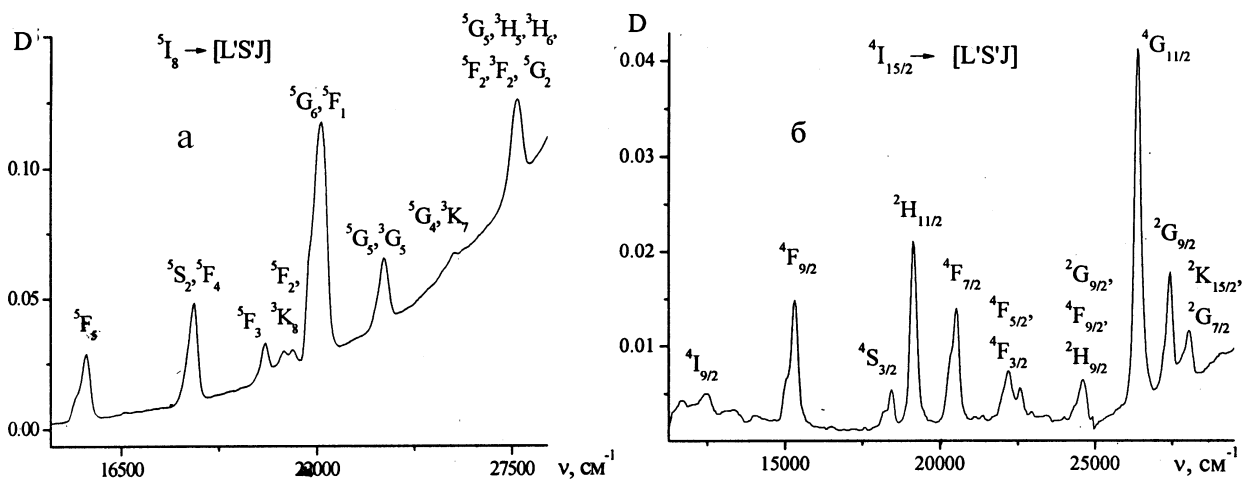


Рис. 3. Электронные спектры поглощения и отнесение полос для комплексов NorpHmas (а) и ErpHmas (б).  $C_{Ln} = 1 \cdot 10^{-3}$  М; pH 8.5.

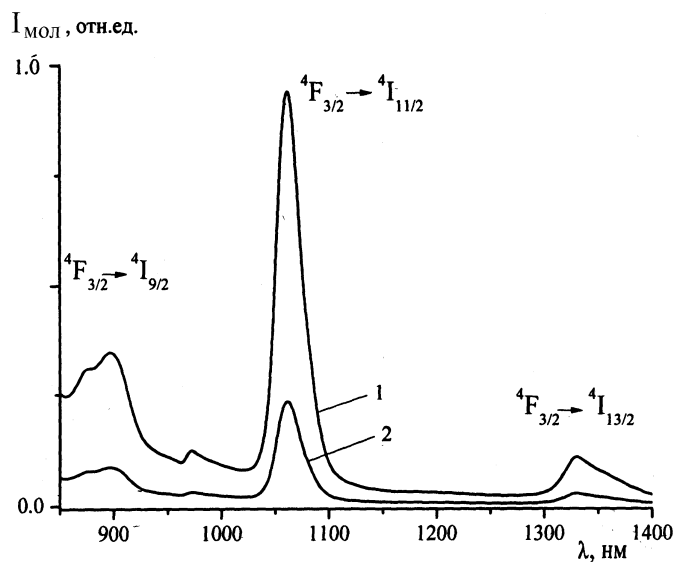


Рис. 4. Спектры люминесценции комплекса Ndphmas в твердом виде (1) и в растворе (2) (298 К,  $\lambda_{\text{exc}} = 290$  нм;  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $C_{\text{Ln}} = 1 \cdot 10^{-3}$  М).

лос, среди которых “сверхчувствительными” являются переходы  $^5I_8 \rightarrow ^5G_5$ ,  $^3H_5$ ,  $^3H_6$ ,  $^5F_2$ ,  $^3F_2$ ,  $^5G_2$ ,  $^5I_8 \rightarrow ^5G_6$ ,  $^5F_1$ , с максимумами при 27640 и 22120  $\text{см}^{-1}$  соответственно. В спектре комплекса Er(III) (рис. 3, б) для исследования были выбраны полосы, соответствующие переходам  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$  и  $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$ , которые также являются “сверхчувствительными”. Увеличение интенсивности полос поглощения, соответствующих “сверхчувствительным переходам”, наблюдается для всех изученных комплексов (табл. 3). Аналогично комплексам Pr(III) и Nd(III) различия в увеличении сил осцилляторов свидетельствуют о неэквивалентных составах ближайшего координационного окружения иона лантанида вследствие образования соединений разного состава. Значение параметра  $b^{1/2}$ , характеризующего степень ковалентности связи лантанид–лиганд [14], свидетельствует об увеличении ковалентности связи при переходе от комплексов Pr(III) к Er(III).

Таким образом, при формировании комплексов лантанидов с фосфометиламиноянтарной кислотой образуются комплексы состава 1:1 (Pr и Er) и 2:2 (Nd и Gd). Вероятно, в первом случае координационное окружение иона лантанида формируется атомами кислорода фосфоновой и  $\alpha$ - и  $\beta$ -карбоксовых групп, атомом азота молекулы rhmas и 3 молекулами воды. В случае димеров лиганд проявляет дентатность 4 относительно одного иона металла. Координационная емкость центрального

атома дополнена двумя молекулами воды, а  $\beta$ -карбоксовая группа лиганда является мостиковой.

В результате исследования спектров люминесценции фосфометиламиноукцилатов неодима в твердом виде и в растворах (рис. 4) обнаружено, что при возбуждении в области поглощения лиганда наблюдается интенсивная 4f-люминесценция в ближней ИК-области. В спектрах люминесценции комплексоната Nd(III) наблюдаются три полосы, соответствующие переходам с возбужденного уровня  $^4F_{3/2}$  на мультиплеты основного уровня  $^4I_j$ ,  $j = 9/2$  (901 нм),  $11/2$  (1061 нм) и  $13/2$  (1332 нм). Поэтому перенос энергии осложнен гасящим действием молекул воды вследствие большой величины энергетического зазора между возбужденными уровнями иона. Квантовый выход 4f-люминесценции для фосфометиламиноукцилатов неодима в твердом виде и растворе составляет 0.0028 и 0.0011 соответственно. Следует также отметить, что при переходе от водных растворов комплексов к их состоянию в твердом виде структура спектров люминесценции и положение максимумов полос не изменяется, что является следствием отсутствия существенных структурных изменений ближайшего окружения иона лантанида при переходе из твердого состояния в раствор [13, 15].

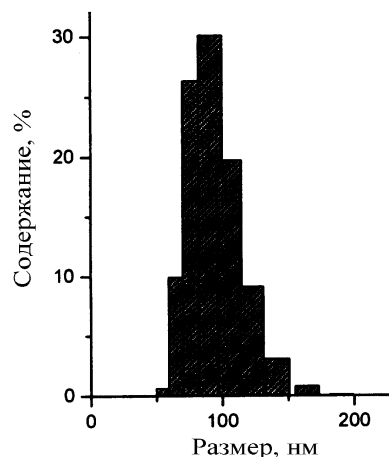


Рис. 5. Распределение наночастиц комплекса Ndphmas по дисперсности.

Нами были экспериментально установлены условия получения наноразмерных частиц комплекса неодима с rhmas (рН 7.5–9; соотношение компонентов 1:1; концентрация  $1 \cdot 10^{-1}$ – $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л; температура — 55 °С). Определение размера час-

тиц проводили при 25 °С на приборе Zeta Sizer Malvern. Результаты исследования (рис. 5) показали, что данная система является монодисперсной, так как в ней преобладают частицы с размером 89 нм (99.96 %). При концентрации металла 8—10 % мас. система является тиксотропно обратимой, то есть во времени степень дисперсности не меняется. Вероятно, что сама фосфометиламиноянтарная кислота обладает поверхностной активностью, поэтому в дополнительной стабилизации данная дисперсная система не нуждается и, следовательно, частицы самопроизвольно не коагулируют.

Таким образом, комплексы лантанидов с phmas могут оказаться перспективными для получения люминесцентных наноматериалов в ближней ИК-области.

**РЕЗЮМЕ.** Синтезовано нові комплекси лантанідів (Pr, Nd, Gd, Ho, Er) з фосфометиламіноянтарною кислотою. Фізико-хімічними методами дослідження встановлено, що *f*-метали координують атоми азоту та три атоми кисню фосфонової та  $\alpha$ - і  $\beta$ -карбоксильних груп молекули phmas з утворенням комплексів складу 1:1 для Pr(III) та Er(III) і димерів для Nd(III) та Gd(III). Встановлено, що для фосфометиламіноянтарної кислоти спостерігається молекулярна флуоресценція в широкому діапазоні рН. Квантовий вихід 4*f*-люмінесценції для комплексу Ndphmas у твердому стані та розчині становить 0.0028 та 0.0011 відповідно. Експериментально визначено умови отримання нанорозмірних частинок комплексу неодиму з phmas. Показано, що наночастинки мають розмір 89 нм.

**SUMMARY.** The new complexes of lanthanide (Pr, Nd, Gd, Ho, Er) with phosphonomethylaminosuccinic acid was synthesized. By physico-chemical methods it was determined that *f*-metals coordinate nitrogen atom and three oxygen atoms of phosphonic and  $\alpha$ - and  $\beta$ -carboxyl groups of the molecule forming 1:1 complexes in the case

of Pr(III) and Er(III) and dimers in the case of Nd(III) and Gd(III). It was found that phosphonomethylaminosuccinic acid have molecular fluorescence in wide pH range. The quantum yield of 4*f*-luminescence of the complex Ndphmas in solid state and solution is 0.0028 and 0.0011 respectively. It was determined experimentally the conditions for obtaining nano-sized particles of the neodymium complex with phmas. It was shown that nanoparticles have a size of 89 nm.

1. Suzuki H, Hattori Y., Iizuka T. et al. // Thin solid films. -2003. -**438-439**. -P. 288—293.
2. Cristovan F.H., Nascimenko C.M., Bell M.J.V. et al. // Chem. Phys. -2006.
3. Benatou M., Capoen B., Vozaoui M. et al. // Appl. Phys. Lett. -1997. -**66**. -P. 428—434.
4. Георгобиани А.Н., Грузинцев А.Н., Никифорова Т.В. // Неорган. материалы. -2006. -**42**. -С. 876—884.
5. Грузинцев А.Н., Бартхоу К., Беналул П. // Физика и техника полупроводников. -2008. -**42**. -№ 3. -С. 365—369.
6. Петроченкова Н.В., Буквецкий Б.В., Мирочник А.Г., Карасев В.Е. // Координац. химия. -2002. -**28**, № 1. -С. 67—73.
7. Korovin Yu., Rusakova N. // Rev. Inorg. Chem. -2001. -**21**, № 3-4. -P. 299—329.
8. Korovin Yu., Rusakova N. // J. Alloys. Compd. -2004. -**374**. -P. 311—314
9. Ptaszynski B., Zwolinska A. // Polish J. Environmental Studies. -2001. -**10**. -№ 4. -P. 257—262.
10. Pangunoori R., Ram K. // Asian J. Chem. -1995. -**7**. -P. 223—229.
11. Шовкова Г.В., Трунова О.К., Гудима А.О. // Укр. хим. журн. -2010. -**76**, -№ 9. -С. 79—85.
12. Костромина Н.А. Комплексоны редкоземельных элементов. -М.: Наука, 1980.
13. Vicentini G., Zinner L.B., Felicissimo A.M.P., Zinner K. // J. Inorg. Nucl. Chem. -1979. -**41**, № 11. -P. 1611—1614.
14. Sinha S.P. // Spectrochim. Acta. -1966. -**22**. -P. 57—62.
15. Horrocks Jr. Dew. W., Sudnick D.R. // Acc. Chem. Res. -1981. -**14**, № 12. -P. 384—392.

Институт общей и неорганической химии  
им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев  
Физико-химический институт им. А.В.Богатского  
НАН Украины, Одесса

Поступила 11.07.2011