

УДК 541.49+548.736+539.19

КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНОИДОВ(III) НА ОСНОВЕ *трис*(2-ПИРИДИЛ)ФОСФИНОКСИДА: ПЕРВЫЕ ПРИМЕРЫ

© 2024 г. Ю. А. Брылева^{1,*}, Л. А. Глинская¹, К. М. Ыжикова¹,
А. В. Артемьев¹, М. И. Рахманова¹, А. Ю. Баранов¹

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

*e-mail: bryleva@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 27.03.2024 г.

После доработки 02.04.2024 г.

Принята к публикации 02.04.2024 г.

Синтезирована и исследована серия одноядерных комплексов $[\text{Ln}(\text{Py}_3\text{PO})_2(\text{NO}_3)_3] \cdot 1.5\text{Me}_2\text{CO}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) и $[\text{Ln}(\text{Py}_3\text{PO})(\text{TGA})_3]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$; $\text{TGA}^- =$ теноилтрифторацетонат-ион) на основе *трис*(2-пиридил)фосфиноксида (Py_3PO). В полученных соединениях Py_3PO выступает в качестве N,O-хелатного лиганда, что приводит к формированию координационных полиэдров N_2O_8 и NO_7 атома Ln в комплексах $[\text{Ln}(\text{Py}_3\text{PO})_2(\text{NO}_3)_3] \cdot 1.5\text{Me}_2\text{CO}$ и $[\text{Ln}(\text{Py}_3\text{PO})(\text{TGA})_3]$ соответственно. Комплексы ионов Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} и Dy^{3+} проявляют лантаноид-центрированную фотолуминесценцию в твердой фазе при 300 К. Из спектра лиганд-центрированной фосфоресценции комплекса Gd(III) при 77 К определена энергия триплетного уровня T_1 Py_3PO , равная 21900 см⁻¹. Найдено, что среди комплексов с ионами NO_3^- Py_3PO проявляет лучшую сенсibiliзирующую способность по отношению к Tb^{3+} , а в комплексах с ионами TGA^- лигандное окружение наиболее эффективно сенсibiliзирует люминесценцию иона Eu^{3+} .

Ключевые слова: лантаноиды, комплексы, фосфиноксид, структура, фотолуминесценция

DOI: 10.31857/S0132344X24100081, **EDN:** LPKWML

Синтез и исследование люминесцирующих комплексных соединений трехвалентных лантаноидов (Ln) представляет интерес как с точки зрения получения функциональных материалов, так и с фундаментальной точки зрения, связанной с поиском оптимального координационного окружения иона Ln^{3+} и исследованием его влияния на наблюдаемые фотофизические свойства образующихся комплексов [1–7]. Ввиду высоких координационных чисел ионов Ln^{3+} и их гибкого координационного окружения, рациональный дизайн комплексных соединений является важной задачей, а выбор подходящих лигандов-антенн, способных эффективно сенсibiliзировать люминесценцию ионов Ln^{3+} , — ключевой фактор для успешного получения комплексов с перспективными люминесцентными свойствами. К основным требованиям к лигандам-антеннам относят их способность насыщать координационную сферу иона Ln^{3+} , предотвращая координацию молекул растворителя, эффективно передавать поглощенную энергию иону Ln^{3+} ,

а также формировать низкочастотное и асимметричное окружение вокруг него, позволяющее уменьшить константу скорости безызлучательных процессов и увеличить константу скорости излучательных процессов [8–10].

Фосфиноксиды (ФО), содержащие заместители с высокими коэффициентами экстинкции, представляют собой важный класс сенсibiliзаторов люминесценции Ln(III) ввиду малой колебательной энергии связи $\text{P}=\text{O}$, а также возможности сравнительно легкой модификации структуры ФО за счет введения различных заместителей [11–14]. В частности, введение в молекулу ФО азгетероциклических заместителей — перспективный подход к дизайну полидентатных лигандов-антенн, способных эффективно сенсibiliзировать люминесценцию лантаноидов(III), формировать жесткое лигандное окружение, а также экранировать ион Ln^{3+} от внешних тушителей за счет хелатной координации. Полидентатные ФО, содержащие различ-

ные азотистые гетероциклы, зарекомендовали себя как перспективные лиганды для получения молекулярных комплексов и координационных полимеров Ln(III), обладающих интересными люминесцентными свойствами [15–17].

Ранее нами была исследована координационная способность ряда фосфиноксидов $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{R}$, содержащих азагетероциклические заместители ($\text{R} = 2$ -пиридил, 2-пиримидил, 2-пиразил), по отношению к ионам Ln^{3+} [18,19]. Было найдено, что способ координации этих ФО зависит от природы N-гетероцикла, анионного лиганда и иона Ln^{3+} . В данной работе на основе *трис* (2-пиридил)фосфиноксида (Py_3PO), мы синтезировали серию одноядерных комплексов нитратов и теноилтрифторацетонатов Ln(III). Исследована сенсibiliзирующая способность этого лиганда по отношению к различным ионам Ln^{3+} , а также рассмотрено влияние противоиона на наблюдаемые фотофизические свойства синтезированных комплексов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза комплексов использовали $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) квалификации “х.ч.”, Me_2CO и MeCN “ос.ч.”, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ “ч.”. Комплексы $[\text{Ln}(\text{TТА})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$; TТА^- = теноилтрифторацетонат-ион) синтезировали по известной методике [20]. *Трис* (2-пиридил)фосфиноксид (Py_3PO) получали окислением соответствующего фосфина [2] в системе H_2O_2 – H_2O – Me_2CO .

Синтез $[\text{Ln}(\text{Py}_3\text{PO})_2(\text{NO}_3)_3] \cdot 1.5\text{Me}_2\text{CO}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$ (I), Eu (II), Gd (III), Tb (IV), Dy (V)). К раствору Py_3PO (0.05 ммоль, 0.014 г для $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ и 0.075 ммоль, 0.021 г для $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}$) в 3 мл Me_2CO добавляли раствор $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.025 ммоль, 0.011 г) в 1.5 мл Me_2CO . Осадок белого цвета образовался при перемешивании полученного раствора в течение 1.5 ч. Продукт отфильтровывали, промывали с помощью Me_2CO (2 раза по 3 мл) и сушили в эксикаторе над безводным перхлоратом магния при комнатной температуре. Выход 0.013 г (54%), 0.018 г (75%), 0.020 г (82%), 0.016 г (67%) и 0.018 г (75%) для комплексов I–V соответственно.

Найдено, %: С 41.1; Н 3.2; N 12.7.
Для $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_9\text{O}_{11}\text{P}_2\text{Sm} \cdot 1.5\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (I)
вычислено, %: С 42.0; Н 3.4; N 12.8.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3060 сл, 1711 сл, 1584 сл, 1576 сл, 1484 с, 1472 с, 1455 ср, 1428 ср, 1385 сл,

1360 сл, 1313 с, 1284 ср, 1251 сл, 1223 сл, 1175 ср, 1147 сл, 1110 ср, 1090 сл, 1051 сл, 1031 сл, 1001 сл, 989 сл, 817 сл, 775 сл, 750 с, 738 сл, 629 сл, 550 с, 510 сл, 456 сл, 447 сл, 414 сл.

Найдено, %: С 41.7; Н 3.7; N 12.8.
Для $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_9\text{O}_{11}\text{P}_2\text{Eu} \cdot 1.5\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (II)
вычислено, %: С 42.0; Н 3.4; N 12.8.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3079 сл, 1710 сл, 1584 сл, 1572 сл, 1485 с, 1473 с, 1455 ср, 1423 ср, 1385 сл, 1360 сл, 1315 с, 1284 с, 1249 сл, 1224 сл, 1177 с, 1146 ср, 1111 ср, 1091 сл, 1050 сл, 1030 сл, 1000 сл, 989 ср, 816 сл, 776 сл, 751 с, 736 сл, 629 сл, 552 с, 508 сл, 456 сл, 444 сл, 414 сл.

Найдено, %: С 40.8; Н 3.2; N 12.7.
Для $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_9\text{O}_{11}\text{P}_2\text{Gd} \cdot 1.5\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (III)
вычислено, %: С 41.7; Н 3.3; N 12.7.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3070 сл, 1710 ср, 1584 ср, 1574 ср, 1488 с, 1473 с, 1455 ср, 1428 ср, 1386 сл, 1360 сл, 1316 с, 1286 с, 1251 сл, 1224 сл, 1177 с, 1146 с, 1109 с, 1092 ср, 1052 ср, 1032 ср, 1000 ср, 990 ср, 818 сл, 776 ср, 751 с, 739 ср, 627 сл, 552 с, 510 сл, 456 сл, 444 сл, 416 сл.

Найдено, %: С 41.5; Н 3.4; N 12.7.
Для $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_9\text{O}_{11}\text{P}_2\text{Tb} \cdot 1.5\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (IV)
вычислено, %: С 41.7; Н 3.3; N 12.7.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3076 сл, 1710 ср, 1584 сл, 1574 сл, 1495 ср, 1476 с, 1456 ср, 1426 ср, 1386 сл, 1360 сл, 1316 с, 1286 с, 1251 сл, 1224 сл, 1177 ср, 1146 ср, 1109 ср, 1092 сл, 1050 сл, 1032 сл, 1000 сл, 988 ср, 818 сл, 776 сл, 751 с, 740 ср, 628 сл, 552 с, 508 сл, 457 сл, 444 сл, 417 сл.

Найдено, %: С 41.2; Н 3.2; N 12.6.
Для $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_9\text{O}_{11}\text{P}_2\text{Dy} \cdot 1.5\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (V)
вычислено, %: С 41.5; Н 3.3; N 12.6.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3076 сл, 1710 ср, 1584 сл, 1574 сл, 1495 ср, 1479 с, 1455 ср, 1424 ср, 1384 сл, 1360 сл, 1318 с, 1289 ср, 1250 сл, 1223 сл, 1177 ср, 1147 ср, 1109 сл, 1090 сл, 1050 сл, 1033 сл, 999 сл, 987 сл, 818 сл, 777 сл, 751 ср, 739 сл, 628 сл, 552 с, 507 сл, 456 сл, 446 сл, 417 сл.

Синтез $[\text{Ln}(\text{Py}_3\text{PO})(\text{TТА})_3]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}$ (VI), Tb (VII)). К раствору Py_3PO (0.05 ммоль, 0.014 г) в 4 мл MeCN при перемешивании добавляли раствор $[\text{Ln}(\text{TТА})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (0.05 ммоль, 0.043 г) в 3 мл MeCN . Медленное испарение полученного раствора при 6°С в течение 2 сут привело к образованию осадка в виде желтоватых кристаллов. Кристаллы отфильтровывали, промывали с помощью MeCN (2 раза по 3 мл) и сушили в эксикаторе над безводным перхлоратом магния

при комнатной температуре. Выход 0.027 г (49%) и 0.029 г (52%) для комплексов VI и VII соответственно.

Найдено, %: С 42.30; Н 2.22; N 3.61; F 15.50.

Для $C_{39}H_{24}N_4O_7F_9P_1S_3Eu$ (VI)

вычислено, %: С 42.71; Н 2.21; N 3.83; F 15.59.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3070 сл, 1629 ср, 1602 с, 1585 ср, 1538 ср, 1506 сл, 1467 сл, 1459 сл, 1433 сл, 1426 сл, 1410 ср, 1354 сл, 1305 с, 1249 сл, 1232 сл, 1187 с, 1141 ср, 1133 с, 1086 сл, 1062 сл, 1052 сл, 1005 сл, 990 сл, 934 сл, 861 сл, 800 сл, 783 сл, 768 сл, 751 ср, 727 сл, 712 сл, 680 сл, 641 сл, 629 сл, 606 сл, 581 сл, 553 ср, 549 ср, 522 сл, 493 сл, 462 сл, 445 сл, 409 сл.

Найдено, %: С 42.04; Н 2.33; N 3.52; F 15.61.

Для $C_{39}H_{24}N_4O_7F_9P_1S_3Tb$ (VII)

вычислено, %: С 42.44; Н 2.19; N 3.81; F 15.49.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3070 сл, 1630 ср, 1604 с, 1588 ср, 1539 ср, 1507 сл, 1470 сл, 1458 сл, 1435 сл, 1427 сл, 1411 ср, 1356 сл, 1308 с, 1249 сл, 1231 сл, 1188 ср, 1142 ср, 1134 ср, 1086 сл, 1061 сл, 1053 сл, 1005 сл, 990 сл, 934 сл, 861 сл, 801 сл, 783 сл, 768 сл, 750 сл, 727 сл, 713 сл, 682 сл, 642 сл, 630 сл, 605 сл, 581 сл, 556 сл, 549 ср, 527 сл, 495 сл, 464 сл, 446 сл, 411 сл.

Элементный анализ комплексов I–V на содержание С, Н, N выполняли на анализаторе MICRO cube, комплексов VI и VII — на анализаторе Euro EA 3000. Определение фтора проводили спектрофотометрически на спектрофотометре Varian 50 Scan [21]. ИК-спектры соединений в области 4000–400 cm^{-1} записывали в таблетках KBr на спектрофотометре Scimitar FTS2000. Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_{α} -излучение, линейный детектор LYNXEYE XE-T, диапазон 3° – 40° 2θ , шаг 0.03° 2θ , накопление 1 с в точке). Образцы для исследования готовили следующим образом: поликристаллы истирали в агатовой ступке в присутствии гептана; полученную суспензию наносили на полированную сторону пластиковой кюветы; после высыхания гептана образец представлял собой тонкий ровный слой (толщина ~ 100 мкм). Термическое исследование комплексов I–V проводили на термоанализаторе NETZSCH TG 209 F1 в интервале температур 20–600 $^{\circ}C$ в атмосфере He (скорость потока газа 30 мл/мин, скорость нагрева 10 град./мин, навеска 5–6 мг).

При медленном испарении раствора комплекса II в Me_2CO и растворов комплексов VI,

VII в MeCN выращены монокристаллы, пригодные для РСА.

РСА II, VI и VII проведен при 150 К на дифрактометре Bruker D8 Venture (0.5° ω - и ϕ -сканирование, трехкрусный гониометр с фиксированным χ , КМОП-детектор PHOTON III, Mo-I μ S 3.0 микрофокусный источник, фокусировка с помощью зеркал Монтеля, $\lambda = 0.71073$ Å MoK_{α} -излучение, азотный термостат). Обработка первичных данных выполнена в пакете программ APEX 3 [22]. Кристаллические структуры решены с помощью ShelXT [23] и уточнены с помощью ShelXL [24] с графическим интерфейсом Olex2 [25]. Атомные смещения для неводородных атомов уточнены в гармоническом анизотропном приближении. Положения атомов Н рассчитаны геометрически и уточнены в модели «наездника». Кристаллографические характеристики, детали рентгеновских дифракционных экспериментов и уточнения структур II, VI и VII приведены в табл. 1, значения основных межатомных расстояний и валентных углов — в табл. 2.

Кристаллографические параметры комплексов депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных (CCDC № 2341498 (II), 2341499 (VI), 2341500 (VII); deposit@ccdc.cam.ac.uk; www: <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Спектры возбуждения фотолюминесценции (ФЛ) и эмиссии соединений, а также времена жизни люминесценции регистрировали при 300 К на спектрофлуориметре Fluorolog-3 (Horiba Jobin Yvon) с охлаждаемым модулем регистрации фотонов PC177CE-010, оснащенный ФЭУ R2658. Для измерения абсолютного квантового выхода (Φ_{TOT}) твердых образцов использовалась интегрирующая сфера Quanta- ϕ . Квантовые выходы люминесценции комплексов I, II, IV–VII измеряли при длине волны возбуждения ФЛ (λ_{ex}) 320 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействием нитратов Ln(III) с *трис*-(2-пиридил)фосфиноксидом в ацетоне синтезирована серия комплексов $[Ln(Py_3PO)_2(NO_3)_3] \cdot 1.5Me_2CO$ (Ln = Sm (I), Eu (II), Gd (III), Tb (IV), Dy (V)). Найдено, что использование 50%-ного избытка Py_3PO при синтезе IV и V приводит к увеличению выхода продукта реакции, тогда как избыток Py_3PO не влияет на выходы I–III. Выдерживание ком-

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, детали эксперимента и уточнения структур комплексов II, VI и VII

Параметр	Значение		
	II	VI	VII
Эмпирическая формула	$C_{34.5}H_{33}EuN_9O_{12.5}P_2$	$C_{39}H_{24}EuF_9N_3O_7PS_3$	$C_{39}H_{24}F_9N_3O_7PS_3Tb$
M	987.60	1096.72	1103.68
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пр. группа	$P2_1/c$	$P2_1/n$	$P2_1/n$
$a, \text{Å}$	21.3650(8)	11.9337(4)	11.9258(2)
$b, \text{Å}$	8.4242(3)	19.2580(6)	19.2153(4)
$c, \text{Å}$	22.6793(8)	18.9764(8)	18.9426(4)
β , град	98.623(1)	103.467(1)	103.287(1)
$V, \text{Å}^3$	4035.7(3)	4241.2(3)	4224.65(14)
$Z, \rho(\text{выч.}), \text{г/см}^3$	4, 1.774	4, 1.760	4, 1.752
$\mu, \text{мм}^{-1}$	1.71	1.76	1.95
Размеры кристалла, мм	$0.08 \times 0.02 \times 0.01$	$0.12 \times 0.04 \times 0.02$	$0.26 \times 0.18 \times 0.1$
Число измеренных отражений	74190	47501	48824
Число независимых отражений	10069	10529	13970
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	8485	7486	10837
R_{int}	0.056	0.086	0.042
GOOF по F^2	1.04	1.02	1.11
Число уточняемых параметров	537	568	568
$R_1/wR_2 (I > \sigma(I))$	0.066/0.163	0.043/0.085	0.034/0.075
R_1/wR_2 (по всем I_{hkl})	0.075/0.17	0.076/0.095	0.054/0.080
Остаточная электронная плотность (max/min) $e/\text{Å}^3$	10.88/−1.35	0.83/−0.61	0.78/−0.83

плексов I–V при температуре 90°C в течение 4 ч не приводит к существенному удалению сольватных молекул ацетона, что свидетельствует об их достаточно прочном удерживании в кристаллических решетках комплексов. Исследование термических свойств соединений I–V в инертной атмосфере в интервале температур 25–550°C показало, что на кривой ТГ имеются две ступени. На рис. 1 представлены кривые ТГ, ДТА и ДТГ для соединения I, для соединений II–V наблюдаются подобные кривые. Потеря массы при нагревании комплексов начинается лишь при 110°C и продолжается до ~180°C. При завершении этой ступени потеря массы составляет около 5%, что несколько меньше расчетного значения (8.7%). При ~250°C начинается дальнейшее разложение.

Комплексы $[\text{Ln}(\text{Pu}_3\text{PO})(\text{TТА})_3]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}$ (VI), Tb (VII)) образуются в результате реакции $[\text{Ln}(\text{TТА})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ с Pu_3PO в MeCN при мольном соотношении $\text{Ln}^{3+} : \text{лиганд} = 1 : 1$. Из-

быток Pu_3PO в реакционной смеси не приводит к включению в состав комплексов дополнительных молекул лиганда.

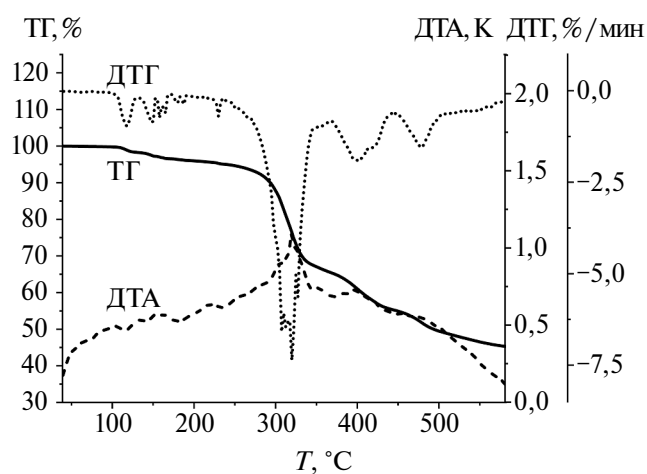


Рис. 1. Кривые ТГ, ДТА и ДТГ для комплекса I.

Таблица 2. Основные межатомные расстояния d (Å) и валентные углы ω (град) в структурах комплексов II, VI и VII

II		VI		VII	
Связь	d , Å	Связь	d , Å	Связь	d , Å
Eu(1)—O(1)	2.357(3)	Eu(1)—O(1)	2.411(3)	Tb(1)—O(1)	2.386(2)
Eu(1)—O(2)	2.357(4)	Eu(1)—O(32)	2.357(3)	Tb(1)—O(32)	2.339(2)
Eu(1)—O(11)	2.501(4)	Eu(1)—O(11)	2.357(3)	Tb(1)—O(11)	2.325(2)
Eu(1)—O(12)	2.490(4)	Eu(1)—O(31)	2.373(3)	Tb(1)—O(31)	2.350(2)
Eu(1)—O(21)	2.472(4)	Eu(1)—O(12)	2.360(2)	Tb(1)—O(12)	2.330(2)
Eu(1)—O(22)	2.599(4)	Eu(1)—O(22)	2.402(3)	Tb(1)—O(22)	2.372(2)
Eu(1)—O(31)	2.483(4)	Eu(1)—O(21)	2.353(3)	Tb(1)—O(21)	2.336(2)
Eu(1)—O(32)	2.549(4)	Eu(1)—N(1A)	2.651(3)	Tb(1)—N(1A)	2.630(2)
Eu(1)—N(1A)	2.700(4)				
Eu(1)—N(1D)	2.727(4)				
Угол	ω , град	Угол	ω , град	Угол	ω , град
O(1)Eu(1)O(11)	75.1(1)	O(1)Eu(1)N(1A)	68.36(9)	O(1)Tb(1)N(1A)	68.91(6)
O(1)Eu(1)O(12)	75.1(1)	O(11)Eu(1)O(1)	79.39(9)	O(11)Tb(1)O(1)	79.19(6)
O(1)Eu(1)O(21)	139.1(1)	O(11)Eu(1)O(31)	77.75(9)	O(11)Tb(1)O(31)	77.26(6)
O(1)Eu(1)O(22)	138.1(1)	O(11)Eu(1)O(12)	72.51(9)	O(11)Tb(1)O(12)	73.18(6)
O(1)Eu(1)O(31)	74.0(1)	O(11)Eu(1)O(21)	91.06(6)	O(11)Tb(1)O(21)	89.74(6)
O(1)Eu(1)O(32)	110.5(1)	O(11)Eu(1)O(22)	150.89(9)	O(11)Tb(1)O(22)	150.41(6)
O(1)Eu(1)N(1A)	67.8(1)	O(11)Eu(1)N(1A)	137.3(1)	O(11)Tb(1)N(1A)	137.93(6)
O(1)Eu(1)N(1D)	115.5(1)	O(12)Eu(1)O(1)	74.07(9)	O(12)Tb(1)O(1)	74.20(6)
O(2)Eu(1)O(1)	136.6(1)	O(12)Eu(1)O(31)	122.49(9)	O(12)Tb(1)O(31)	122.93(6)
O(2)Eu(1)O(11)	137.3(1)	O(12)Eu(1)O(22)	133.71(9)	O(12)Tb(1)O(22)	133.57(6)
O(2)Eu(1)O(12)	102.6(1)	O(12)Eu(1)N(1A)	72.22(9)	O(12)Tb(1)N(1A)	72.26(6)
O(2)Eu(1)O(21)	83.3(1)	O(21)Eu(1)N(1A)	105.3(1)	O(21)Tb(1)N(1A)	105.86(1)
O(2)Eu(1)O(22)	70.0(1)	O(21)Eu(1)O(1)	73.68(9)	O(21)Tb(1)O(1)	73.33(6)
O(2)Eu(1)O(31)	78.1(1)	O(21)Eu(1)O(32)	140.22(9)	O(21)Tb(1)O(32)	140.22(9)
O(2)Eu(1)O(32)	73.9(1)	O(21)Eu(1)O(11)	91.1(1)	O(21)Tb(1)O(11)	89.74(6)
O(2)Eu(1)N(1A)	142.0(1)	O(21)Eu(1)O(31)	80.7(1)	O(21)Tb(1)O(31)	80.7(1)
O(2)Eu(1)N(1D)	66.8(1)	O(21)Eu(1)O(12)	146.0(1)	O(21)Tb(1)O(12)	145.57(6)
O(11)Eu(1)O(22)	68.4(1)	O(21)Eu(1)O(22)	71.97(9)	O(21)Tb(1)O(22)	72.76(6)
O(11)Eu(1)O(32)	128.9(1)	O(22)Eu(1)N(1A)	71.31(9)	O(22)Tb(1)N(1A)	71.09(6)
O(11)Eu(1)N(1A)	66.7(1)	O(22)Eu(1)O(1)	116.26(9)	O(22)Tb(1)O(1)	116.46(6)
O(11)Eu(1)N(1D)	115.5(1)	O(31)Eu(1)O(22)	76.29(9)	O(31)Tb(1)O(22)	76.31(6)
O(12)Eu(1)O(11)	51.0(1)	O(31)Eu(1)O(1)	145.04(9)	O(31)Tb(1)O(1)	144.19(6)
O(12)Eu(1)O(22)	66.2(1)	O(31)Eu(1)N(1A)	142.97(9)	O(31)Tb(1)N(1A)	143.04(9)
O(12)Eu(1)O(32)	174.4(1)	O(32)Eu(1)O(1)	141.14(9)	O(32)Tb(1)O(1)	141.19(5)
O(12)Eu(1)N(1A)	113.3(1)	O(32)Eu(1)O(11)	110.64(9)	O(32)Tb(1)O(11)	110.86(6)
O(12)Eu(1)N(1D)	67.3(1)	O(32)Eu(1)O(31)	72.48(9)	O(32)Tb(1)O(31)	73.24(6)
		O(32)Eu(1)O(22)	73.50(9)	O(32)Tb(1)O(22)	73.64(6)
		O(32)Eu(1)N(1A)	81.44(9)	O(32)Tb(1)N(1A)	81.19(6)

ИК-спектры I–V содержат полосы поглощения, относящиеся к валентным антисимметричным колебаниям ν_4 и ν_1 групп NO_3 при ~ 1475 и ~ 1315 cm^{-1} соответственно, а также валентным симметричным колебаниям $\nu_2(\text{NO}_3)$ при ~ 1030 cm^{-1} . Значительная величина $\Delta = \nu_4 - \nu_1$, равная ~ 175 cm^{-1} , свидетельствует о бидентатно-хелатной координации нитрат-ионов [26, 27]. Полоса поглощения при 1711 cm^{-1} в ИК-спектрах I–V, принадлежащая валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ сольватных молекул Me_2CO , подтверждает их присутствие в поликристаллических образцах [28]. Полосы, соответствующие валентным колебаниям связей $\text{C}=\text{O}$ (1604 cm^{-1}) и $\text{C}=\text{C}$ (1539 cm^{-1}) β -дикетонат-иона, в ИК-спектрах VI и VII смещены на 55 и 93 cm^{-1} в коротковолновую область по сравнению с таковыми в ИК-спектре свободной молекулы НТТА [29, 30], что указывает на координацию ионов TТА^- к Ln^{3+} . Интенсивная полоса в ИК-спектрах VI и VII при 1133 cm^{-1} относится к колебаниям связей $\text{C}-\text{F}$ групп CF_3 . Полоса при 1210 cm^{-1} в спектре некоординированного Pu_3PO , относящаяся к валентным колебаниям группы $\text{P}=\text{O}$, смещается на ~ 25 cm^{-1} в коротковолновую область в ИК-спектрах комплексов I–VII, что свидетельствует о координации молекул FO к ионам Ln^{3+} [31]. Полосы в областях 1360 – 1455 и 1484 – 1588 cm^{-1} в ИК-спектрах I–VII соответствуют валентным колебаниям связей $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{N}$ пиридиновых колец Pu_3PO [27].

Согласно РСА, кристаллическая структура II образована молекулами одноядерного комплекса $[\text{Eu}(\text{Pu}_3\text{PO})_2(\text{NO}_3)_3]$ (рис. 2а) и некоординированными молекулами Me_2CO . В координационную сферу атома Eu входят два атома N и два атома O двух бидентатно-хелатных лигандов Pu_3PO ($\text{Eu}-\text{O}$ 2.357 Å, $\text{Eu}-\text{N}$ 2.700 и 2.727 Å) и шесть атомов O трех бидентатно-хелатных ионов NO_3^- ($\text{Eu}-\text{O}$ 2.472 – 2.599 Å), что приводит к образованию вокруг атома Eu координационного полиэдра N_2O_8 (искаженный десятивершинник). Один из двух пятичленных хелатных металлоциклов EuOPCN , образующихся при координации Pu_3PO к атому Eu , имеет практически плоское строение (среднее отклонение атомов от их среднеквадратичной плоскости равно 0.02 Å), тогда как второй металлоцикл EuOPCN имеет конформацию «конверта» с отклонением атома Eu на 0.546 Å от плоскости четырех других атомов цикла. Угол между плоскостями двух металлоциклов EuOPCN составляет 168.8° . Углы перегиба пиридиновых циклов с металлоциклами EuOPCN (по связи $\text{C}-\text{N}$) равны 2.5°

и 2.8° . Все три металлоцикла EuO_2N , образующиеся при координации нитратогрупп к атому Eu , практически плоские (среднее отклонение от среднеквадратичной плоскости не превышает 0.02 Å). Значения двугранных углов между плоскостями хелатных циклов EuO_2N лежат в интервале 36.9° – 68.5° . Следует отметить, что молекулярная структура комплекса II схожа с таковой ранее описанного комплекса $[\text{Eu}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{Pum}\}_2(\text{NO}_3)_3]$ ($\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{Pum}$ = дифенил(пиримидин-2-ил)фосфиноксид), кристаллизующегося в пространственной группе $P2_1/c$ [19]. В обоих комплексах фосфиноксиды проявляют бидентатно-хелатную функцию с вовлечением атома N азотистого гетероцикла в координацию с атомом Eu , в результате чего образуется координационный полиэдр N_2O_8 , при этом значения длин связей $\text{Eu}-\text{O}$ и $\text{Eu}-\text{N}$ в комплексах отличаются несущественно.

В кристаллической структуре II между соседними молекулами комплекса имеются короткие контакты $\text{C}-\text{H}\dots\text{O}$ (3.167 Å) в плоскости ac (рис. 3). Молекулы Me_2CO также образуют слабые взаимодействия $\text{C}-\text{H}\dots\text{O}$ с молекулами комплекса. Расстояние между ближайшими атомами Eu составляет 8.424 Å.

Экспериментальные рентгенодифрактограммы I–V близки к дифрактограмме, смоделированной на основе данных РСА для II, что свидетельствует об изоструктурности этих соединений.

По данным РСА, одноядерные молекулярные комплексы VI и VII изоструктурны (табл. 1). Поскольку строение молекул обоих соединений аналогично, на рис. 2б приведена только молекулярная структура комплекса VI. В отличие от II, присутствие объемных ионов TТА^- в VI и VII приводит к включению в состав комплексов лишь одной молекулы Pu_3PO . Таким образом, атомы Ln в VI и VII координируют один атом N и один атом O одного бидентатно-хелатного лиганда Pu_3PO ($\text{Ln}-\text{O}$ 2.411 Å для VI и 2.386 Å для VII; $\text{Ln}-\text{N}$ 2.651 Å для VI и 2.630 Å для VII), а также шесть атомов O трех бидентатно-хелатных ионов TТА^- ($\text{Ln}-\text{O}$ 2.325 – 2.402 Å). Координационные узлы LnNO_7 принимают искаженную квадратно-антипризматическую геометрию. Среднее отклонение атомов в четырехугольных гранях призмы $\text{O}(1)\text{N}(1\text{A})\text{O}(21)\text{O}(22)$ и $\text{O}(11)\text{O}(12)\text{O}(31)\text{O}(32)$ равно 0.11° . Грани расположены под углом 2.2° в VI и 2.8° в VII друг к другу. При координации лиганда Pu_3PO к атому Ln образуется один пятичленный металло-

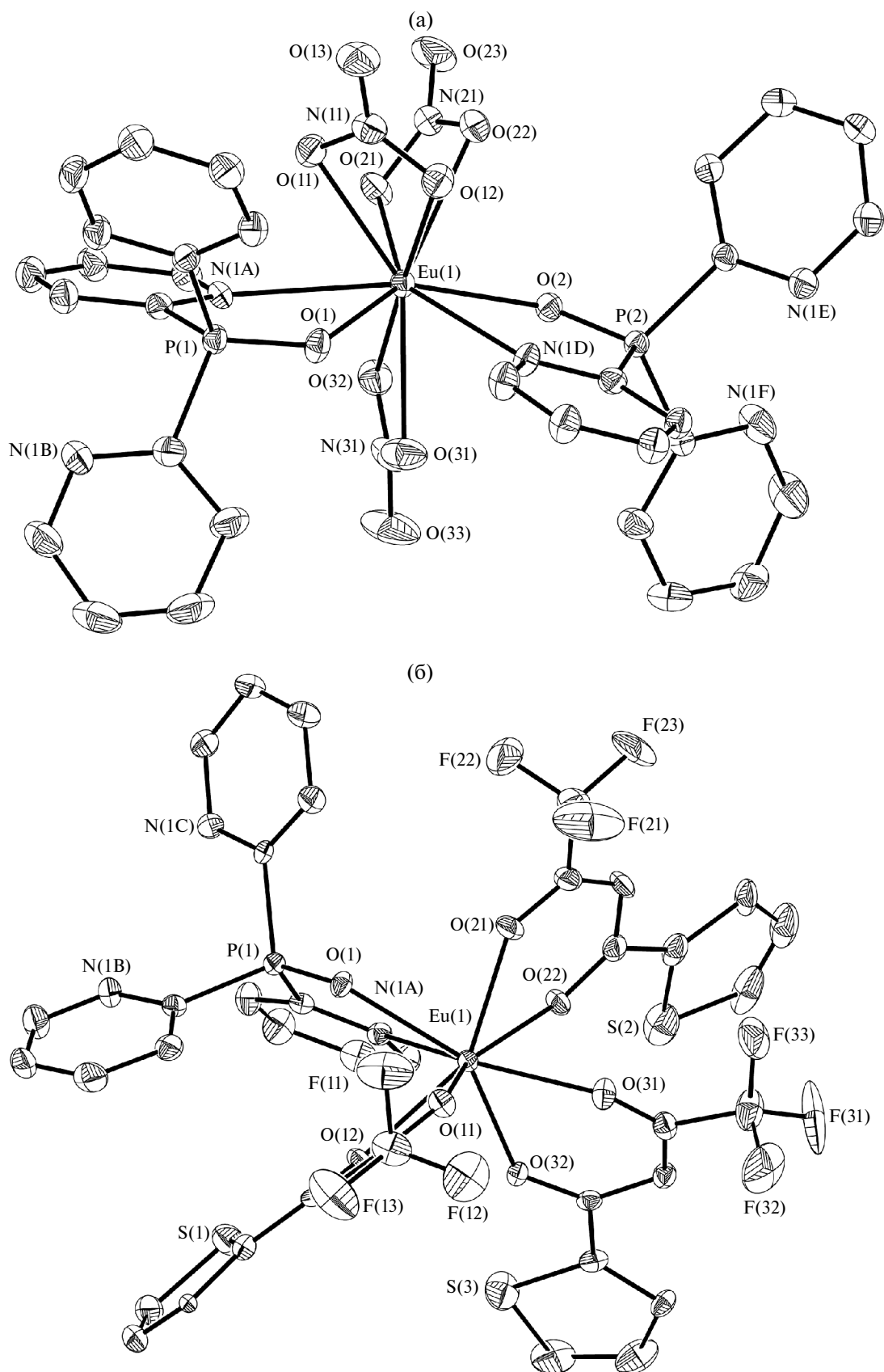


Рис. 2. Молекулярные структуры комплексов II (а) и VI (б). Атомы Н не приведены. Термические эллипсоиды показаны на уровне 40%-ной вероятности.

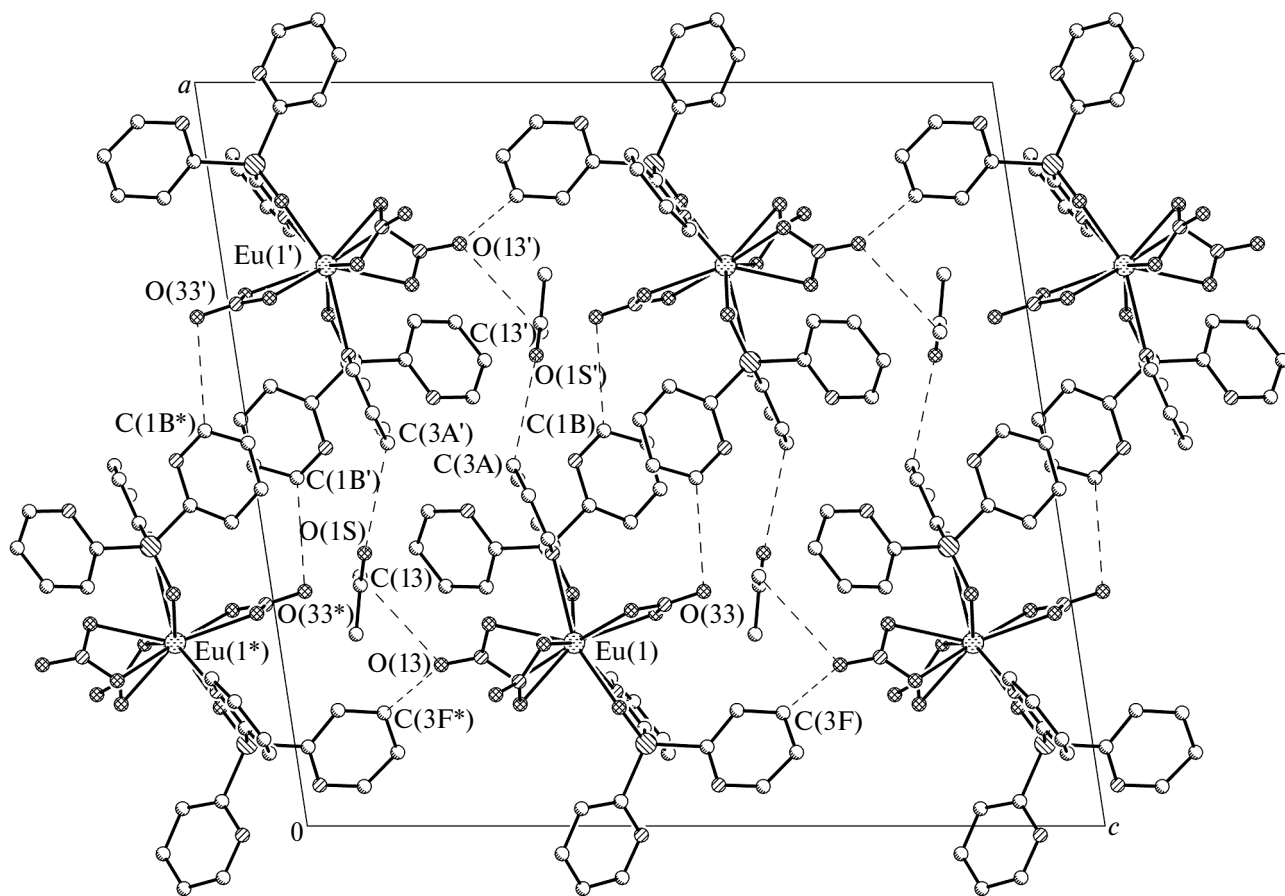


Рис. 3. Проекция кристаллической структуры II на плоскость (010), иллюстрирующая короткие контакты (показаны пунктиром). Атомы H не приведены.

цикл LnOPCN (рис. 26), имеющий практически плоское строение (среднее отклонение атомов от их среднеквадратичной плоскости не превышает 0.05 Å). Угол перегиба (по связи C–N) пиридинового цикла с металлоциклом LnOPCN составляет 6.9° в VI и 6.8° в VII. Один из трех шестичленных хелатных циклов MO₂C₃, образующихся вследствие координации ионов ТТА[−] к Ln, практически плоский: среднее отклонение от среднеквадратичной плоскости не превышает 0.04 Å. Два других цикла LnO₂C₃ имеют конформацию «конверта» с отклонением атомов Ln от плоскости пяти других атомов циклов (−0.685 и 0.502 Å для VI; −0.667 и 0.498 Å для VII). Значения двугранных углов между плоскостями шестичленных хелатных металлоциклов EuO₂C₃ лежат в интервале 35.5°–57.9° для VI и 35.1°–58.1° для VII. Расстояние между ближайшими атомами Ln равно 9.592 Å в VI и 9.572 Å в VII.

В кристаллических упаковках VI и VII имеются короткие контакты F(23)...C(2C') = 3.135 Å

для VI и 3.141 Å для VII между двумя соседними молекулами комплекса, что приводит к образованию димерных ансамблей (рис. 4). Более слабые контакты между соседними ансамблями (O(11)...C(3A*) = 3.438 Å для VI и 3.447 Å для VII) объединяют их в бесконечные цепочки, тянущиеся вдоль оси *c*.

Спектры возбуждения ФЛ комплексов I–V и VI, VII в твердой фазе при 300 К содержат широкую полосу в областях 240–350 и 240–500 нм соответственно, относящуюся к электронным переходам в молекулах лигандов (рис. 5). В спектрах возбуждения ФЛ комплексов также наблюдаются малоинтенсивные узкие полосы, соответствующие *f–f*-переходам в ионах Ln³⁺. Комплексы I, II, IV–VII проявляют Ln³⁺-центрированную эмиссию в видимой области спектра (рис. 5). Их спектры ФЛ содержат узкие полосы, обусловленные переходами ⁴G_{5/2} → ⁶H_J (*J* = 5/2, 7/2, 9/2, 11/2) в ионе Sm³⁺ (I), ⁷F₀ → ⁵D₁ и ⁵D₀ → ⁷F_J (*J* = 0–4) в ионе Eu³⁺ (II и VI), ⁵D₄ → ⁷F_J (*J* = 6–3)

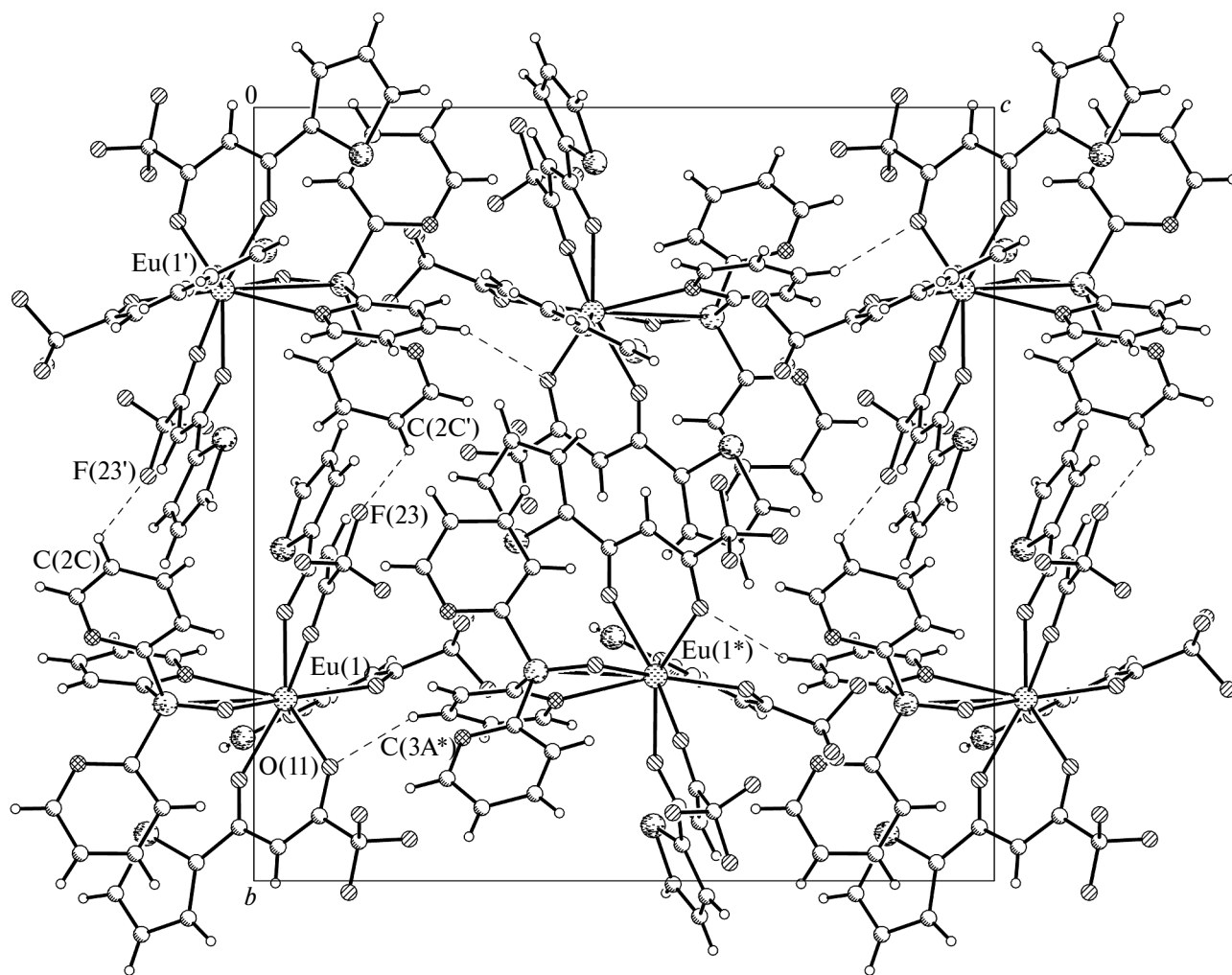


Рис. 4. Проекция кристаллической структуры VI на плоскость (100), иллюстрирующая короткие контакты между молекулами комплекса (показаны пунктиром).

в ионе Tb^{3+} (IV и VII) и ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_1$ ($J = 15/2, 13/2, 11/2$) в ионе Dy^{3+} (V). Интенсивности электродипольных переходов (${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ при 642 нм для Sm^{3+} , ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ при ~613 нм для Eu^{3+} , ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ при 572 нм для Dy^{3+}) больше интенсивностей магнитодипольных переходов (${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ при 595 нм для Sm^{3+} , ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ при 592 нм для Eu^{3+} , ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ при 478 нм для Dy^{3+}), что свидетельствует о том, что ионы Ln^{3+} расположены в низкосимметричных кристаллографических позициях без центров инверсии и согласуется с данными PCA для II и VI [15, 32, 33]. Наличие лишь одной полосы при 579 нм (переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$) говорит о существовании единого химического окружения вокруг иона Eu^{3+} [34, 35].

Комплекс иона Gd^{3+} III проявляет лиганд-центрированную ФЛ. Его спектр эмиссии в твердой фазе при 77 К содержит широкую поло-

су в области 435–600 нм с хорошо разрешенной колебательной структурой (рис. 6). Времена релаксации возбужденного триплетного состояния для всех трех компонент с максимумами при 457, 485 и 520 нм близки и составляют 8.2, 8.4 и 8.1 мс соответственно. Энергия уровня T_1 , равная 21900 cm^{-1} , была определена по максимуму коротковолновой полосы (457 нм) в спектре фосфоресценции III.

Среди синтезированных комплексов $Ln(III)$ с ионами NO_3^- I–V наибольшим абсолютным квантовым выходом ФЛ обладает комплекс Tb^{3+} IV, тогда как Φ_{TOT} комплекса $Eu(III)$ VI с ионами TTA^- более чем на порядок выше Φ_{TOT} комплекса $Tb(III)$ VII аналогичного состава (табл. 3). Согласно эмпирическому правилу Латвы, для эффективной передачи энергии от лиганда к иону Ln^{3+} разница между энергиями триплетного

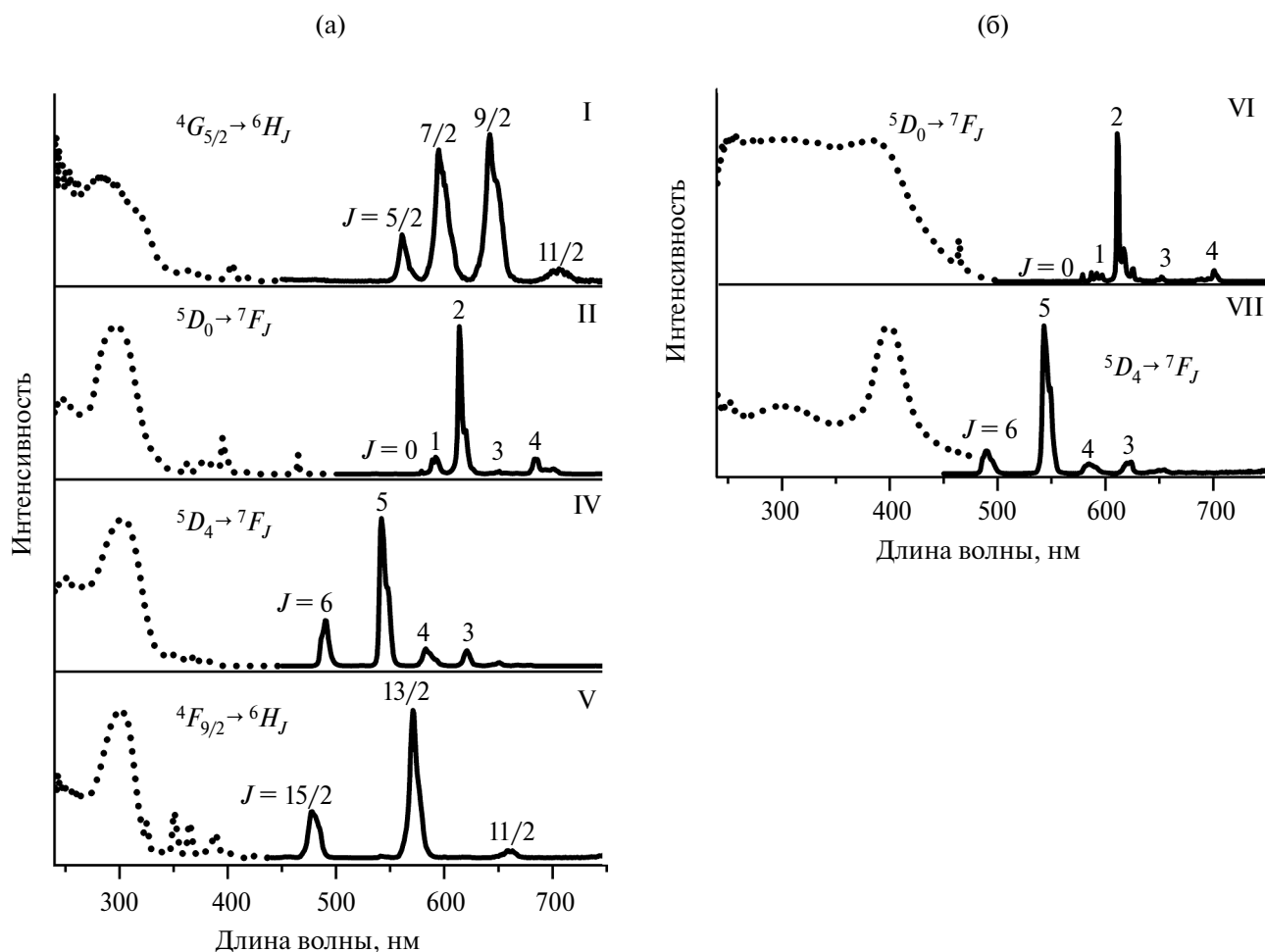


Рис. 5. Нормированные спектры возбуждения ФЛ (пунктирная линия) и эмиссии (непрерывная линия) комплексов I, II, IV, V (а) и VI, VII (б) в твердой фазе при 300 К с обозначением $f-f$ -переходов в ионах Ln^{3+} .

энергетического уровня (T_1) лиганда и резонансного уровня иона Ln^{3+} должна находиться в интервале $\Delta E = 1500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ [37]. Разница энергий между резонансными уровнями Sm^{3+} (${}^4G_{5/2} = 17700\text{ см}^{-1}$), Eu^{3+} (${}^5D_0 = 17300\text{ см}^{-1}$), Tb^{3+} (${}^5D_4 = 20500\text{ см}^{-1}$) и Dy^{3+} (${}^4F_{9/2} = 21000\text{ см}^{-1}$) и уровнем T_1 Pu_3PO составляет 4200, 4600, 1400 и 900 см^{-1} соответственно. Таким образом, Pu_3PO способен эффективно сенсibilизировать лишь люминесценцию Tb^{3+} , что подтверждается относительно высоким квантовым выходом комплекса IV (табл. 3). Значение $\Delta E = E({}^5D_0) - E(T_1)$ для иона Eu^{3+} достаточно велико, что приводит к неэффективной передаче энергии $\text{Pu}_3\text{PO} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ и низкому $\Phi_{\text{ТОТ}}$ комплекса II. В то же время ион Tb^{3+} , очевидно, принимает участие в переносе энергии лиганд \rightarrow металл в комплексах VI и VII. Энергия его триплетного уровня T_1 , равная 20600 см^{-1} [38], близка к энергии уровня 5D_4 иона Tb^{3+} , что, по-видимому, вызывает безызлуча-

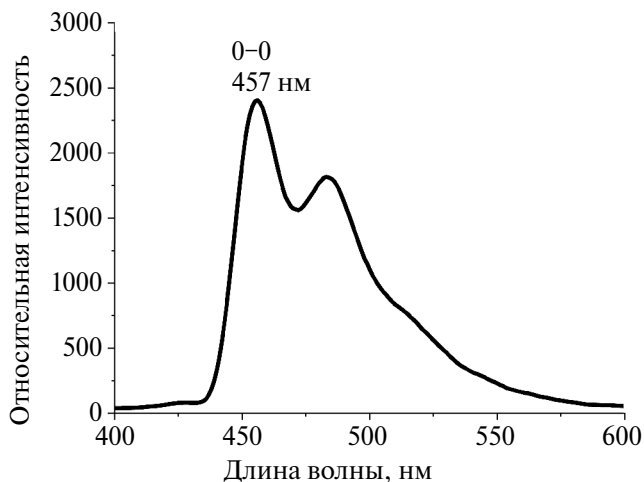


Рис. 6. Спектр фосфоресценции комплекса III в твердой фазе при 77 К.

тельные процессы обратного переноса энергии металл → лиганд и приводит к низкому квантовому выходу комплекса VII. Вместе с тем разница энергий между уровнем 5D_0 иона Eu^{3+} и уровнем $T_1(\text{TТА}^-)$, равная 3300 см^{-1} , входит в благоприятный интервал и способствует эффективной сенсбилизации люминесценции иона европия лигандами, в результате чего $\Phi_{\text{ТОТ}}$ комплекса VI превышает таковой комплекса II почти в 5 раз (табл. 3).

Кинетики затухания ФЛ комплексов I, II, IV–VII в твердой фазе при 300 К аппроксимируются одноэкспоненциальным приближением. Время жизни ФЛ (τ_{obs}) комплексов $\text{Eu}(\text{III})$ и $\text{Tb}(\text{III})$ с ионами NO_3^- и TТА^- составляют порядка 1.5 и 1.0 мс соответственно (табл. 3) и характерны для нитратных и β -дикетонатных координационных соединений этих лантаноидов [39–42]. Время жизни ФЛ комплексов Sm^{3+} (I) и Dy^{3+} (V) составляют менее 100 мкс и сопоставимы с наблюдаемыми значениями τ_{obs} , описанными в литературе для комплексов этих ионов [43, 44].

Внутренние квантовые выходы Φ_{Ln} II и VI близки и сопоставимы с наблюдаемыми литературными значениями [45]. Эффективность сенсбилизации (η_{sens}) увеличивается в 5 раз при переходе от II к VI, что связано с увеличением эффективности перехода энергии от лигандов к иону Eu^{3+} в присутствии ионов TТА^- . Довольно большие константы скоро-

сти излучательных процессов (k_r) обусловлены низкосимметричным координационным окружением вокруг ионов Eu^{3+} . Наличие множественных межмолекулярных контактов в II и VI приводит к низким константам скорости безызлучательных процессов (k_{nr}) за счет уменьшения колебаний фрагментов молекул комплексов.

В результате проведенной работы получена и исследована серия одноядерных комплексов нитратов и теноилтрифторацетонатов лантаноидов(III) на основе *трис*(2-пиридил)фосфиноксида, выступающего в роли N,O-хелатного лиганда. Найдено, что переход от иона TТА^- к менее объемному иону NO_3^- приводит к включению в координационную сферу лантаноида дополнительной молекулы фосфиноксида. Исследование фотолюминесцентных свойств комплексов Ln(III) с нитрат-ионами показало, что *трис*(2-пиридил)фосфиноксид наиболее эффективно сенсбилизует люминесценцию тербия(III) за счет существования благоприятной разницы энергий между нижним триплетным уровнем P_3PO и резонансным уровнем иона Tb^{3+} , а в комплексах с ионами TТА^- лигандное окружение проявляет лучшую сенсбилизующую способность по отношению к иону Eu^{3+} .

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Таблица 3. Фотофизические параметры для комплексов I, II, IV–VII в твердой фазе при 300 К

Комплекс	τ_{obs} , мкс ^a	τ_{rad} , мкс ^b	Φ_{Ln} , % ^c	$\Phi_{\text{ТОТ}}$, % ^d	η_{sens} ^e	k_r , с ^{-1f}	k_{nr} , с ^{-1g}
[Sm(Py_3PO) ₂ (NO_3) ₃] · 1.5Me ₂ CO (I)	85			<0.5			
[Eu(Py_3PO) ₂ (NO_3) ₃] · 1.5Me ₂ CO (II)	1471	2351	63	7	0.11	425	255
[Tb(Py_3PO) ₂ (NO_3) ₃] · 1.5Me ₂ CO (IV)	1678			21			
[Dy(Py_3PO) ₂ (NO_3) ₃] · 1.5Me ₂ CO (V)	64			1			
[Eu(Py_3PO)(TТА) ₃] (VI)	995	1757	57	34.5	0.60	569	436
[Tb(Py_3PO)(TТА) ₃] (VII)	759			<0.5			

^aВремя жизни ФЛ, измеренное в твердом состоянии при 300 К.

^bИзлучательное время жизни ФЛ для комплексов Eu^{3+} , рассчитанное по формуле $\tau_{\text{rad}} = 1/n^3 A_{\text{MD},0} \times I_{\text{MD}}/I_{\text{ТОТ}}$, где $A_{\text{MD},0}$ — вероятность спонтанного излучения для перехода ${}^3D_0 \rightarrow {}^7F_1$ в вакууме (14.65 с^{-1}), n — показатель преломления среды (использовался средний показатель преломления, равный 1.5), I_{MD} — интенсивность магнитодипольного перехода ${}^3D_0 \rightarrow {}^7F_2$, $I_{\text{ТОТ}}$ — интегральная интенсивность спектра эмиссии [36].

^cВнутренний квантовый выход, рассчитанный по формуле $\Phi_{\text{Ln}} = \tau_{\text{obs}}/\tau_{\text{rad}}$.

^dАбсолютный квантовый выход ФЛ, измеренный в твердом состоянии при 300 К.

^eЭффективность перехода энергии между лигандами и ионом Eu^{3+} , рассчитанная как $\eta_{\text{sens}} = \Phi_{\text{ТОТ}}/\Phi_{\text{Ln}}$.

^fКонстанта скорости излучательных процессов, рассчитанная как $k_r = 1/\tau_{\text{rad}}$.

^gКонстанта скорости безызлучательных процессов, рассчитанная как $k_{\text{nr}} = 1/\tau_{\text{obs}} - 1/\tau_{\text{rad}}$.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны Д.В. Кочелакову и В.Н. Юдину за предоставление данных, измеренных в рентгенодифракционном ЦКП ИНХ СО РАН, а также Химическому исследовательскому центру коллективного пользования СО РАН за проведение спектральных и аналитических измерений. Авторы выражают благодарность Министерству науки и высшего образования Российской Федерации.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 22-73-00235.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Nehra K., Dalal A., Hooda A. et al. // J. Mol. Struct.* 2022. V. 1249. P. 131531.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.131531>
- Bao G. // J. Lumin.* 2020. V. 228. P. 117622.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117622>
- Ilichev V.A., Rogozhin A.F., Rumyantsev R.V. et al. // Inorg. Chem.* 2023. V. 62. P. 12625.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c01349>
- Hasegawa M., Ohmagari H., Tanaka H., Machida K. // J. Photochem. Photobiol. C.* 2022. V. 50. P. 100484.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2022.100484>
- Li P., Li H. // Coord. Chem. Rev.* 2021. V. 441. P. 213988.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213988>
- Bao G., Wen S., Lin G. et al. // Coord. Chem. Rev.* 2021. V. 429. P. 213642.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213642>
- Bodman S.E., Butler S.J. // Chem. Sci.* 2021. V. 12. P. 2716.
<https://doi.org/10.1039/D0SC05419D>
- Parker D., Fradgley J.D., Wong K.-L. // Chem. Soc. Rev.* 2021. V. 50. P. 8193.
<https://doi.org/10.1039/D1CS00310K>
- Singh A.K. // Coord. Chem. Rev.* 2022. V. 455. P. 214365.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214365>
- Hasegawa Y., Kitagawa Y. // J. Photochem. Photobiol. C.* 2022. V. 51. P. 100485.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2022.100485>
- Xu L., Hao Y., Yang X. et al. // Chem. Eur. J.* 2021. V. 27. P. 10717.
<https://doi.org/10.1002/chem.202101224>
- Miyazaki S., Miyata K., Sakamoto H. et al. // J. Phys. Chem. A.* 2020. V. 124. P. 6601.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpca.0c02224>
- Rogozhin A.F., Silantyeva L.I., Yablonskiy A.N. et al. // Opt. Mater.* 2021. V. 118. P. 111241.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111241>
- Kitagawa Y., Naito A., Fushimi K., Hasegawa Y. // Chem. Eur. J.* 2021. V. 27. P. 2279.
<https://doi.org/10.1002/chem.202004485>
- Vats B.G., Kannan S., Kumar M., Drew M.G.B. // ChemistrySelect.* 2017. V. 2. P. 3683.
<https://doi.org/10.1002/slct.201700437>
- Charbonnière L.J., Ziesel R., Montalti M. et al. // J. Am. Chem. Soc.* 2002. V. 124. P. 7779.
<https://doi.org/10.1021/ja0200847>
- Bryleva Y.A., Komarov V.Yu., Glinskaya L.A. et al. // New J. Chem.* 2023. V. 47. P. 10446.
<https://doi.org/10.1039/D3NJ01119D>
- Bryleva Y.A., Artem'ev A.V., Glinskaya L.A. et al. // New J. Chem.* 2021. V. 45. P. 13869.
<https://doi.org/10.1039/D1NJ02441H>
- Брылева Ю.А., Артемьев А.В., Глинская Л.А. и др. // Журн. структур. химии.* 2021. Т. 62. С. 280. (*Bryleva Yu.A., Artem'ev A.V., Glinskaya L.A. et al. // J. Struct. Chem.* 2021. V. 62. P. 265.
<https://doi.org/10.1134/S0022476621020116>)
- Charles R.G., Ohlmann R.C. // J. Inorg. Nucl. Chem.* 1965. V. 27. P. 255.
[https://doi.org/10.1016/0022-1902\(65\)80222-6](https://doi.org/10.1016/0022-1902(65)80222-6)
- Тухова В.Д., Фадеева В.П., Никуличева О.Н. и др. // Химия в интересах устойчивого развития.* 2022. Т. 30. С. 660. (*Tikhonova V.D., Fadeeva V.P., Nikulicheva O.N. et al. // Chem. Sustain. Dev.* 2022. V. 30. P. 640.
<https://doi.org/10.15372/CSD2022427>)
- . APEX2 (version 2.0), Bruker Advanced X-ray Solutions. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2000–2012.
- Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A.* 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
- Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C.* 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
- Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Crystallogr.* 2009. V. 42. P. 339.
<https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
- Ferraro J.R. // J. Mol. Spectrosc.* 1960. V. 4. P. 99.
[https://doi.org/10.1016/0022-2852\(60\)90071-0](https://doi.org/10.1016/0022-2852(60)90071-0)
- Nakamoto K. // Handbook of Vibrational Spectroscopy.* John Wiley & Sons, Ltd., 2006.
<https://doi.org/10.1002/0470027320.s4104>
- Hudson R.L., Gerakines P.A., Ferrante R.F. // Spectrochim. Acta. A.* 2018. V. 193. P. 33.
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.11.055>
- Gupta K., Patra A.K. // Eur. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 2018. P. 1882.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201701495>

30. Xu C.-J., Li B.-G., Wan J.-T., Bu Z.-Y. // Spectrochim. Acta. A. 2011. V. 82. P. 159.
https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.07.027
31. Deacon G.B., Green J.H.S. // Spectrochim. Acta. A. 1968. V. 24. P. 845.
https://doi.org/10.1016/0584-8539(68)80183-7
32. Wen H.-R., Hu J.-J., Yang K. et al. // Inorg. Chem. 2020. V. 59. P. 2811.
https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b03164
33. Nehra K., Dalal A., Hooda A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2022. V. 539. P. 121007.
https://doi.org/10.1016/j.ica.2022.121007
34. Kai J., Parra D.F., Brito H.F. // J. Mater. Chem. 2008. V. 18. P. 4549.
https://doi.org/10.1039/B808080A
35. Biju S., Reddy M.L.P., Cowley A.H., Vasudevan K.V. // Cryst. Growth Des. 2009. V. 9. P. 3562.
https://doi.org/10.1021/cg900304g
36. Werts M.H.V., Jukes R.T.F., Verhoeven J.W. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. V. 4. P. 1542.
https://doi.org/10.1039/B107770H
37. Latva M., Takalo H., Mukkala V.-M. et al. // J. Lumin. 1997. V. 75. P. 149.
https://doi.org/10.1016/S0022-2313(97)00113-0
38. Murov S.L., Carmichael I., Hug G.L. Handbook of Photochemistry. New York Basel: Marcel Dekker, Inc., 1993.
39. Lyubov D.M., Mahrova T.V., Cherkasov A.V. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2023. V. 26. P. e202300292.
https://doi.org/10.1002/ejic.202300292
40. Царюк В.И., Журавлев К.П., Шостак Р., Вологжанина А.В. // Журн. структур. химии. 2020. Т. 61. С. 1088. (Tsaryuk V.I., Zhuravlev K.P., Szostak R., Vologzhanina A.V. // J. Struct. Chem. 2020. V. 61. P. 1026.
https://doi.org/10.1134/S0022476620070045)
41. Li Y., Yu C., Wang Y. et al. // Polyhedron. 2023. V. 246. P. 116666.
https://doi.org/10.1016/j.poly.2023.116666
42. Kudyakova Y.S., Slepukhin P.A., Valova M.S. et al. // J. Mol. Struct. 2021. V. 1226. P. 129331.
https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129331
43. Ivanova E.A., Smirnova K.S., Pozdnyakov I.P. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2023. V. 557. P. 121697.
https://doi.org/10.1016/j.ica.2023.121697
44. Gusev A., Kiskin M., Lutsenko I. et al. // J. Lumin. 2021. V. 238. P. 118305.
https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118305
45. Lima G.B.V., Bueno J.C., Silva A.F. et al. // J. Lumin. 2020. V. 219. P. 116884.
https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116884

Lanthanide(III) Complexes Based on Tris(2-pyridyl)phosphine Oxide: First Examples

Yu. A. Bryleva^{a,*}, L. A. Glinskaya^a, K. M. Yzhikova^a, A. V. Artem'ev^a,
M. I. Rakhmanova^a, and A. Yu. Baranov^a

^a Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia

*e-mail: bryleva@niic.nsc.ru

A series of mononuclear complexes $[\text{Ln}(\text{Py}_3\text{PO})_2(\text{NO}_3)_3] \cdot 1.5\text{Me}_2\text{CO}$ (Ln = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy) and $[\text{Ln}(\text{Py}_3\text{PO})(\text{TTA})_3]$ (Ln = Eu, Tb; TTA^- is thenoyltrifluoroacetate ion) based on tris(2-pyridyl) phosphine oxide (Py_3PO) is synthesized and studied. In the synthesized compounds, Py_3PO acts as the N,O-chelate ligand resulting in the formation of coordination polyhedra N_2O_8 and NO_7 of the Ln atom in complexes $[\text{Ln}(\text{Py}_3\text{PO})_2(\text{NO}_3)_3] \cdot 1.5\text{Me}_2\text{CO}$ and $[\text{Ln}(\text{Py}_3\text{PO})(\text{TTA})_3]$, respectively. The complexes of Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} and Dy^{3+} ions exhibit lanthanide-centered photoluminescence in the solid phase at 300 K. The energy of the T_1 triplet level of Py_3PO is determined to be $21\,900\text{ cm}^{-1}$ from the ligand-centered phosphorescence spectrum of the Gd(III) complex at 77 K. Among the complexes with the NO_3^- ions, Py_3PO exhibits the highest sensibilizing ability toward Tb^{3+} , whereas the ligand environment in the complexes with the TTA^- ions most efficiently sensibilizes the Eu^{3+} ion luminescence.

Keywords: lanthanides, complexes, phosphine oxide, structure, photoluminescence

REFERENCES

- Nehra K., Dalal A., Hooda A. et al. // J. Mol. Struct. 2022. V. 1249. P. 131531.
https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.131531
- Bao G. // J. Lumin. 2020. V. 228. P. 117622.
https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117622
- Ilichev V.A., Rogozhin A.F., Rumyantsev R.V. et al. // Inorg. Chem. 2023. V. 62. P. 12625.
https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c01349
- Hasegawa M., Ohmagari H., Tanaka H., Machida K. // J. Photochem. Photobiol. C. 2022. V. 50. P. 100484.
https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2022.100484

5. *Li P., Li H.* // *Coord. Chem. Rev.* 2021. V. 441. P. 213988.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213988>
6. *Bao G., Wen S., Lin G. et al.* // *Coord. Chem. Rev.* 2021. V. 429. P. 213642.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213642>
7. *Bodman S.E., Butler S.J.* // *Chem. Sci.* 2021. V. 12. P. 2716.
<https://doi.org/10.1039/D0SC05419D>
8. *Parker D., Fradgley J.D., Wong K.-L.* // *Chem. Soc. Rev.* 2021. V. 50. P. 8193.
<https://doi.org/10.1039/D1CS00310K>
9. *Singh A.K.* // *Coord. Chem. Rev.* 2022. V. 455. P. 214365.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214365>
10. *Hasegawa Y., Kitagawa Y.* // *J. Photochem. Photobiol. C.* 2022. V. 51. P. 100485.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2022.100485>
11. *Xu L., Hao Y., Yang X. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2021. V. 27. P. 10717.
<https://doi.org/10.1002/chem.202101224>
12. *Miyazaki S., Miyata K., Sakamoto H. et al.* // *J. Phys. Chem. A.* 2020. V. 124. P. 6601.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpca.0c02224>
13. *Rogozhin A.F., Silantyeva L.I., Yablonskiy A.N. et al.* // *Opt. Mater.* 2021. V. 118. P. 111241.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111241>
14. *Kitagawa Y., Naito A., Fushimi K., Hasegawa Y.* // *Chem. Eur. J.* 2021. V. 27. P. 2279.
<https://doi.org/10.1002/chem.202004485>
15. *Vats B.G., Kannan S., Kumar M., Drew M.G.B.* // *ChemistrySelect.* 2017. V. 2. P. 3683.
<https://doi.org/10.1002/slct.201700437>
16. *Charbonnière L.J., Ziessel R., Montalti M. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. V. 124. P. 7779.
<https://doi.org/10.1021/ja0200847>
17. *Bryleva Y.A., Komarov V.Yu., Glinskaya L.A. et al.* // *New J. Chem.* 2023. V. 47. P. 10446.
<https://doi.org/10.1039/D3NJ01119D>
18. *Bryleva Y.A., Artem'ev A.V., Glinskaya L.A. et al.* // *New J. Chem.* 2021. V. 45. P. 13869.
<https://doi.org/10.1039/D1NJ02441H>
19. *Bryleva Yu.A., Artem'ev A.V., Glinskaya L.A. et al.* // *J. Struct. Chem.* 2021. V. 62. P. 265.
<https://doi.org/10.1134/S0022476621020116>
20. *Charles R.G., Ohlmann R.C.* // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1965. V. 27. P. 255.
[https://doi.org/10.1016/0022-1902\(65\)80222-6](https://doi.org/10.1016/0022-1902(65)80222-6)
21. *Tikhonova V.D., Fadeeva V.P., Nikulicheva O.N. et al.* // *Chem. Sustain. Dev.* 2022. V. 30. P. 640.
<https://doi.org/10.15372/CSD2022427>
22. APEX2 (version 2.0), Bruker Advanced X-ray Solutions. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2000–2012.
23. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr. A.* 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
24. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr. C.* 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
25. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // *J. Appl. Crystallogr.* 2009. V. 42. P. 339.
<https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
26. *Ferraro J.R.* // *J. Mol. Spectrosc.* 1960. V. 4. P. 99.
[https://doi.org/10.1016/0022-2852\(60\)90071-0](https://doi.org/10.1016/0022-2852(60)90071-0)
27. *Nakamoto K.* // *Handbook of Vibrational Spectroscopy.* John Wiley & Sons, Ltd., 2006.
<https://doi.org/10.1002/0470027320.s4104>
28. *Hudson R.L., Gerakines P.A., Ferrante R.F.* // *Spectrochim. Acta. A.* 2018. V. 193. P. 33.
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.11.055>
29. *Gupta K., Patra A.K.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 2018. P. 1882.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201701495>
30. *Xu C.-J., Li B.-G., Wan J.-T., Bu Z.-Y.* // *Spectrochim. Acta. A.* 2011. V. 82. P. 159.
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.07.027>
31. *Deacon G.B., Green J.H.S.* // *Spectrochim. Acta. A.* 1968. V. 24. P. 845.
[https://doi.org/10.1016/0584-8539\(68\)80183-7](https://doi.org/10.1016/0584-8539(68)80183-7)
32. *Wen H.-R., Hu J.-J., Yang K. et al.* // *Inorg. Chem.* 2020. V. 59. P. 2811.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b03164>
33. *Nehra K., Dalal A., Hooda A. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2022. V. 539. P. 121007.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2022.121007>
34. *Kai J., Parra D.F., Brito H.F.* // *J. Mater. Chem.* 2008. V. 18. P. 4549.
<https://doi.org/10.1039/B808080A>
35. *Biju S., Reddy M.L.P., Cowley A.H., Vasudevan K.V.* // *Cryst. Growth Des.* 2009. V. 9. P. 3562.
<https://doi.org/10.1021/cg900304g>
36. *Werts M.H.V., Jukes R.T.F., Verhoeven J.W.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2002. V. 4. P. 1542.
<https://doi.org/10.1039/B107770H>
37. *Latva M., Takalo H., Mikkala V.-M. et al.* // *J. Lumin.* 1997. V. 75. P. 149.
[https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(97\)00113-0](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(97)00113-0)
38. *Murov S.L., Carmichael I., Hug G.L.* *Handbook of Photochemistry.* New York Basel: Marcel Dekker, Inc., 1993.
39. *Lyubov D.M., Mahrova T.V., Cherkasov A.V. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2023. V. 26. P. e202300292.
<https://doi.org/10.1002/ejic.202300292>

40. *Tsaryuk V.I., Zhuravlev K.P., Szostak R., Vologzhnina A.V.* // *J. Struct. Chem.* 2020. V. 61. P. 1026.
<https://doi.org/10.1134/S0022476620070045>
41. *Li Y., Yu C., Wang Y. et al.* // *Polyhedron.* 2023. V. 246. P. 116666.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2023.116666>
42. *Kudyakova Y.S., Slepukhin P.A., Valova M.S. et al.* // *J. Mol. Struct.* 2021. V. 1226. P. 129331.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129331>
43. *Ivanova E.A., Smirnova K.S., Pozdnyakov I.P. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2023. V. 557. P. 121697.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2023.121697>
44. *Gusev A., Kiskin M., Lutsenko I. et al.* // *J. Lumin.* 2021. V. 238. P. 118305.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118305>
45. *Lima G.B.V., Bueno J.C., Silva A.F. et al.* // *J. Lumin.* 2020. V. 219. P. 116884.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116884>