

УДК 546.65 + 543.422

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2025.1\(60\).6](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2025.1(60).6)

Євгеній БОРИСЕНКО¹, студ.
e-mail: boresenko2005@gmail.com

Олександр ГОРНИЙЧУК¹, доктор філософії
ORCID ID: 0000-0003-3771-6136
e-mail: oleksandr.horniichuk@gmail.com

Віктор ТРУШ¹, канд. хім. наук., ст. дослідник
ORCID ID: 0000-0001-8267-9392
e-mail: viktor.trush@knu.ua

Наталія КАРЯКА¹, канд. хім. наук., ст. дослідник
ORCID ID: 0000-0001-8355-4938
e-mail: natalia.kariaka@knu.ua

Володимир АМІРХАНОВ¹, д-р хім. наук., проф.
ORCID ID: 0000-0003-3499-267X
e-mail: v_amirkhanov@knu.ua

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

СИНТЕЗ І СПЕКТРАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ АНІОННИХ NaLnL_4 І НЕЙТРАЛЬНИХ РІЗНОЛІГАНДНИХ (LnL_3phen , LnL_3bipy) КОМПЛЕКСІВ ЛАНТАНОЇДІВ (III) НА ОСНОВІ О,О'-ДИМЕТИЛ-N-(3-НІТРОБЕНЗОІЛ)АМІДОФОСФАТУ

Вступ. Комплекси лантаноїдів (Ln^{3+}) відіграють важливу роль у розвитку передових технологій завдяки своїм унікальним фотофізичним властивостям, що обумовлює постійне розширення сфер їхнього застосування, починаючи від складників функціональних метал-органічних каркасів (MOFs) для сенсорної техніки та каталізу і компонентів гібридних матеріалів для оптоелектроніки, до високочутливих люмінесцентних термометрів, які дозволяють вимірювати температуру в мікро- та нанодіапазонах. Для посилення ефективності люмінофорних матеріалів використовують комплекси Ln^{3+} з лігандами-"антенами". Серед перспективних комплексів такого типу можна виділити комплекси Ln^{3+} на основі карбацциамідофосфатів (КАФ-лігандів), оскільки наявність у їхній структурі $\text{P}=\text{O}$ та $\text{C}=\text{O}$ донорних груп забезпечує високу спорідненість до іонів Ln^{3+} з можливістю реалізації хелатної координації через атоми оксигену з утворенням стабільних шестичленних металоциклів.

Метою цієї статті було дослідження можливості утворення моно- та гетеро-лігандних комплексів лантаноїдів з О,О'-диметил-N-(3-нітробензоїл)амідофосфатом, а також вивчення та порівняння їхніх властивостей.

Методи. Синтез координаційних сполук проводився з використанням стандартних методик, які базуються на реакції обміну між нітратами лантаноїдів і натрієвою сіллю ліганду в неводних розчинах. Для дослідження складу й будови синтезованих комплексів використовувалися методи інфрачервоної, електронної, ^1H та ^{31}P ЯМР-спектроскопії.

Результати. На основі результатів дослідження методом ІЧ-спектроскопії встановлено, що КАФ-ліганд координується до іона лантаноїду в депротонованому стані бідентатно-хелатно через атоми оксигену карбонільної та фосфорильної груп. На підставі даних ^1H ЯМР-спектроскопії комплексів лантану підтверджено входження КАФ ліганду до складу координаційної сфери в депротонованому стані, а також доведено, що співвідношення КАФ і додаткових лігандів у складі нейтральних комплексів відповідає запропонованому (3:1). Аналіз електронних спектрів комплексів Nd^{3+} в області переходу $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}$, $^2\text{G}_{7/2}$ підтверджує реалізацію координаційного числа центрального іона 8.

Висновки. Синтезовано нові координаційні сполуки лантаноїдів (III) складу: $\text{Na}[\text{LnL}_4]$, LnL_3phen , LnL_3bipy , де $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Er}$; $\text{HL} = \text{O}, \text{O}'$ -диметил-N-(3-нітробензоїл)амідофосфат; $\text{phen} = 1,10$ -фенантролін; $\text{bipy} = \alpha, \alpha'$ -біпіридин. На основі ІЧ-електронної, ^{31}P ЯМР- і ^1H ЯМР-спектроскопії зроблено висновок про бідентатну координацію лігандів центральним атомом металу з реалізацією КЧ центрального іона 8.

Ключові слова: карбацциамідофосфати, лантаноїди, тетракіс-комплекси, різнолігандні комплекси, спектроскопія.

Вступ

Люмінесцентні комплекси Ln^{3+} відіграють важливу роль у розвитку передових технологій завдяки своїм унікальним фотофізичним властивостям, насамперед ідеться про вузькі смуги випромінювання, високі квантові виходи та великі часи життя збудженого стану (Tessitore et al., 2023; Bünzli, 2015; Ye, H. et al., 2020). Галузі їхнього застосування стрімко розширюються: від складників функціональних метал-органічних каркасів (MOFs) для сенсорної техніки й каталізу (Li D. et al., 2024) і компонентів гібридних матеріалів для оптоелектроніки (Li, P., & Li, H., 2021; Tubau et al., 2024), до високочутливих люмінесцентних термометрів, що дозволяють вимірювати температуру в мікро- та нанодіапазонах (Trejgis et al., 2022; Carlotto et al., 2020) і біомаркерів для in vitro та in vivo візуалізації в діагностиці за допомогою одно- та двофотонної мікроскопії (Hamon et al., 2020; Chen, Q. et al., 2025).

Пряме збудження іонів Ln^{3+} завдяки низькій екстинції f-f переходів є неефективним. Тому для поліпшення люмінесцентних властивостей комплексів лантаноїдів використовують органічні ліганди, які можуть виступати в ролі "антен" – ефективно "уловлювати" збуджуюче випромінювання та "передати" його енергію на центральний іон (явище сенсibiлізації люмінесценції іонів Ln^{3+} , яке отримало назву "ефект антени") (Tessitore et al., 2023; Bünzli, 2015; Hasegawa et al., 2022; Chen Q. et al., 2025). Ефективність цього процесу, що відображається у яскравості люмінесценції та квантовому виході, критично залежить від співвідношення енергій триплетного рівня ліганду та випромінюючого рівня іона Ln^{3+} . Будова лігандів-антен має передбачати мінімізацію процесів гасіння люмінесценції, перш за все такими високочастотними осциляторами як O-H та N-H групи. (Bünzli, 2015; Hasegawa et al., 2022; Costa et al., 2024). Серед різноманітня

© Борисенко Євгеній, Горнійчук Олександр, Труш Віктор, Каряка Наталія, Амірханов Володимир, 2025

лігандних систем особливу увагу привертають карбациламідофосфати (КАФ-ліганди) (Kariaka et al., 2023; 2025; Horniichuk et al., 2021; 2023; Michnik et al., 2024; Pham et al., 2020; Savchuk et al., 2024). Наявність у їхній структурі $P=O$ та $C=O$ донорних груп забезпечує високу спорідненість до іонів Ln^{3+} з можливістю до хелатної координації через атоми кисню з утворенням стабільних шестичленних металоциклів. Ключовими перевагами КАФ лігандних систем є: раціональний дизайн – можливість структурних модифікацій ліганду на етапі синтезу для оптимізації структури енергетичних рівнів, що може забезпечити ефективну сенсibiлізацію люмінесценції іонів лантаноїдів (Kariaka et al., 2023; 2025); можливість синтезу як моноядерних (Kariaka et al., 2023; 2025; Horniichuk et al., 2023; Pham et al., 2020; Savchuk et al., 2024), так і біядерних (Horniichuk et al., 2021) комплексів, а також реалізація додаткового впливу на фотофізичні властивості шляхом підбору відповідних позасферних протиіонів у тетракіс- і додаткових лігандів у трис-КАФ-комплексах (Michnik et al., 2024).

Метою цієї статті було дослідження можливості утворення моно- та гетеро-лігандних комплексів лантаноїдів з O,O' -диметил-N-(3-нітробензоїл)амідофосфатом і порівняння властивостей одержаних комплексів. Комплексоутворення за участі O,O' -диметил-N-(3-нітробензоїл)амідофосфату є маловивченим та обмежується однією роботою (Horniichuk et al., 2023). Проте, зазначений ліганд і його комплекси лантаноїдів можуть бути цікавими з погляду їхньої біологічної дії (Saleem, & Iqbal, 2018; Kostova, 2005). 2,2'-біпіридин та 1,10-фенантролін, які були обрані як додаткові ліганди для отримання трис-комплексів, є відомими сенсibiлізаторами люмінесценції лантаноїдів, що ефективно використовуються як ліганди в координаційній хімії РЗЕ (Horniichuk et al., 2021; Puntus et al., 2009).

Для дослідження отриманих сполук лантаноїдів (III) складу: $Na[LnL_4]$, LnL_3phen та LnL_3bipy з O,O' -диметил-N-(3-нітробензоїл)амідофосфатом (HL) і додатковими лігандами phen – 1,10-фенантролін і bipy – α,α' -біпіридин, $Ln = La, Nd, Eu, Tb, Er$ використовувалися методи ІЧ, 1H ЯМР- та електронної спектроскопії.

Методи

Під час проведення експериментальної роботи використовувалися абсолютнізовані органічні розчинники кваліфікації х.ч., а також комерційні препарати нітратів РЗЕ кваліфікації х.ч. і ч.д.а. Кількість кристалізаційної води у вихідних солях РЗЕ та тетракіс-комплексах визначали за результатами трилонометричного титрування на метал.

Для дослідження складу й будови синтезованих комплексів використовувалися методи інфрачервоної, електронної, 1H та ^{31}P ЯМР-спектроскопії.

ІЧ-спектри синтезованих сполук у діапазоні 4000–400 cm^{-1} записували за кімнатної температури на приладі Perkin Elmer BX-II для зразків у вигляді таблеток з KBr.

ЯМР спектри 1H і ^{31}P записувалися на імпульсному радіоспектрометрі WR-400 "Bruker" за кімнатної температури. Як стандарт для ^{31}P ЯМР-спектроскопії використовували H_3PO_4 як зовнішній стандарт для ядер ^{31}P . Як розчинник використовували $DMSO-d_6$.

Спектри поглинання записувалися на спектрофотометрі UV VIS KSVU-23 "LOMO" з використанням кварцової кювети товщиною 1 см. Для комплексів Nd^{3+} спектри поглинання записувалися для розчинів в ацетонітрилі з концентраціями по 0,01 М.

Синтез та ідентифікацію КАФ ліганду (HL) (рис. 1) і його натрієвої солі (NaL) проводили за раніше описаними методиками (Horniichuk et al., 2023). Отримані сполуки є стійкими на повітрі кристалічними речовинами.

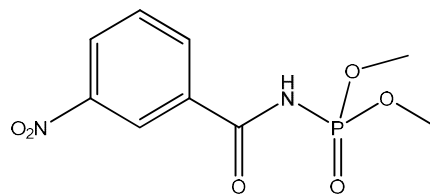
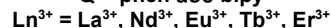
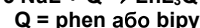
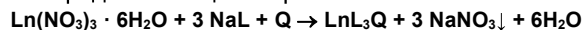


Рис. 1. Структурна формула O,O' -диметил-N-(3-нітробензоїл)амідофосфату (HL)

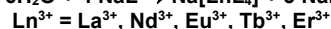
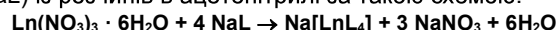
Синтез комплексів складу LnL_3phen та LnL_3bipy .

Нейтральні комплекси лантаноїдів складу LnL_3phen та LnL_3bipy одержані шляхом змішування розчинів нітратів лантаноїдів і суміші натрієвої солі ліганду (NaL) з відповідним додатковим лігандом: 1,10-фенантроліном або α,α' -біпіридином в ацетонітрилі за такою схемою:



Наважку $Ln(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (1 ммоль) розчиняли з нагріванням у 5 мл ацетонітрилу, додаючи 6 ммоль (0,17 мл) триетилортоформіату та кип'ятили протягом 2–3 хв. До отриманого розчину додавали розчин суміші NaL (3 ммоль, 0,889 г) з phen (1 ммоль, 0,199 г) або bipy (1 ммоль, 0,156 г) у ацетонітрилі (5 мл) і продовжували кип'ятити приблизно 1–2 хв. Осад, що при цьому утворювався, відфільтровували. До фільтрату додавали 2 мл 2-пропанолу й залишали в екскаторі на декілька днів до утворення осадів комплексів. Утворені осадки відфільтровували, промивали 2-пропанолом і залишали сушитися на повітрі. Комплекси складу LnL_3bipy є стійкими на повітрі кристалічними речовинами, а комплекси складу LnL_3phen – склоподібними. Забарвлення обох типів комплексів відповідає забарвленню відповідних акваіонів Ln^{3+} . Комплекси складу LnL_3phen та LnL_3bipy були отримані із практично ідентичними виходами, які не залежали від радіусу лантаноїду і становили 68–73 %. Для LnL_3phen виходи становили 0,781 г – 0,832 г (68–73 %); для LnL_3bipy – 0,764 г – 0,821 г (68–73 %). Отже, комплекси не проявляють схильності до гідролізу, яка спостерігалась для сполук для трис-комплексів з bipy та диметил-N-бензоїламідофосфатом (Kariaka et al., 2016). Одержані трис-комплекси розчинні в ацетоні, метанолі, ацетонітрилі, хлороформі, під час нагрівання – у 2-пропанолі, нерозчинні у воді та гексані. Температура плавлення варіюється в діапазоні 135,0–136,5 °C для LnL_3bipy та в діапазоні 84,0–85,5 °C для LnL_3phen . Отже, температура плавлення цих комплексів є помітно нижчою за аналогічні трис-комплекси з диметил-N-бензоїламідофосфатом, для яких температура плавлення варіювалась у межах 135–200 °C (Kariaka et al., 2016).

Синтез комплексів $Na[LnL_4]$. Тетракіс-комплекси складу $Na[LnL_4]$ було синтезовано за реакцією обміну між нітратами лантаноїдів і натрієвою сіллю ліганду (NaL) із розчинів в ацетонітрилі за такою схемою:



Наважку $Ln(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (1 ммоль) розчиняли під час нагрівання в ацетонітрилі (5 мл), додаючи 6 ммоль (0,17 мл) триетилортоформіату та кип'ятили протягом 2–3 хв. Окремо готували другий розчин: розчиняли 4 ммоль (1,185 г) NaL в ацетонітрилі (5 мл). Одержані два

розчини змішували. Осад, що при цьому утворювався, відфільтровували, до маточного розчину додавали 2 мл 2-пропанолу й залишали в ексікаторі на декілька днів. У процесі повільного випарювання розчинника цільові координаційні сполуки кристалізувалися у вигляді стійких на повітрі кристалічних речовин, забарвлених у кольори відповідних акваіонів Ln(III). Виходи отриманих комплексів не залежали від природи лантанію та становили 69–71 % (0,863–0,884 г), що вказує на стійкість сполук до гідролізу в органічних розчинниках. Комплекси розчинні в ацетоні, метанолі, ацетонітрилі, 2-пропанолі, дихлорметані. Нерозчинні у воді й гексані. $T_{пл.}(Na[LnL_4]) = 113 - 115\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Результати

ІЧ-спектральні дослідження отриманих сполук. В ІЧ-спектрах характеристичними для карбациламідодифосфатів є смуги поглинання валентних коливань фосфорильної $\nu(P=O)$ і карбонільної $\nu(C=O)$ груп. У спектрі HL (рис. 2) смуга поглинання при 1693 cm^{-1} була віднесена до валентних коливань карбонільної групи, а смуга при 1232 cm^{-1} – до $\nu(P=O)$ (Каряка, & Амірханов, 2025). У спектрі натрієвої солі NaL характеристичні смуги зсуваються в низькочастотну область: $\Delta\nu(C=O) = 135\text{ cm}^{-1}$, $\Delta\nu(P=O) = 35\text{ cm}^{-1}$ (рис. 1, табл. 1), що свідчить про депротування ліганду й делокалізацію електронної густини в межах шестичленного металоциклу. Додатковим свідченням хелатного способу координації карбациламідодифосфатів може бути високочастотний зсув смуги $\nu(P-N)$. Для HL

смуга $\nu(P-N)$ лежить при 900 cm^{-1} (Каряка, & Амірханов, 2025), а у спектрі NaL вона зміщується у високочастотну область на 50 cm^{-1} .

ІЧ-спектри комплексних сполук у межах кожного ряду є практично ідентичними. Положення смуг характеристичних коливань залежно від природи лантанію відрізняються не більше ніж на 5 cm^{-1} , що є типовим для комплексів із КАФ-лігандами. Репрезентативні ІЧ-спектри одержаних комплексів показані на рис. 2. У спектрах комплексів лантанію смуги поглинання валентних коливань карбонільної та фосфорильної груп зсуваються в область низьких частот порівняно зі спектром натрієвої солі (табл. 1), що є свідченням координації цих груп до іона лантанію. Смуга $\nu(P-N)$ у спектрах координаційних сполук, навпаки, зазнає високочастотного зсуву порівняно зі спектром ліганду та його натрієвої солі, що є додатковим свідченням хелатуючого способу координації L^- . Смуги поглинання валентних коливань нітрогрупи не зазнають суттєвих зміщень під час координації ліганду. Зазначені зсуви смуг під час координації O,O'-диметил-N-(3-нітробензоїл)амідодифосфату є типовими для цього ліганду та для карбациламідодифосфатів естерного типу з ароматичними замісниками при карбонільній групі (Horniichuk et al., 2023, Kariaka, et al., 2015, 2025).

Таблиця 1

Положення смуг деяких характеристичних коливань (cm^{-1}) в ІЧ-спектрах синтезованих сполук

Сполука	HL	NaL	Na[LnL ₄]	LnL ₃ bipy	LnL ₃ phen
$\nu(N-H)$	3177	–	–	–	–
$\nu(C=O)$	1693	1558	1530–1526	1532–1528	1530–1528
$\nu(NO_2)_{ас}$	1538	1530	1530–1526	1532–1528	1530–1528
$\nu(NO_2)_{сим}$	1356	1350	1350–1348	1348–1347	1349–1346
$\nu(P=O)$	1232	1197	1187–1182	1186	1186–1185
$\nu(P-N)$	900	950	966–962	964	964–956

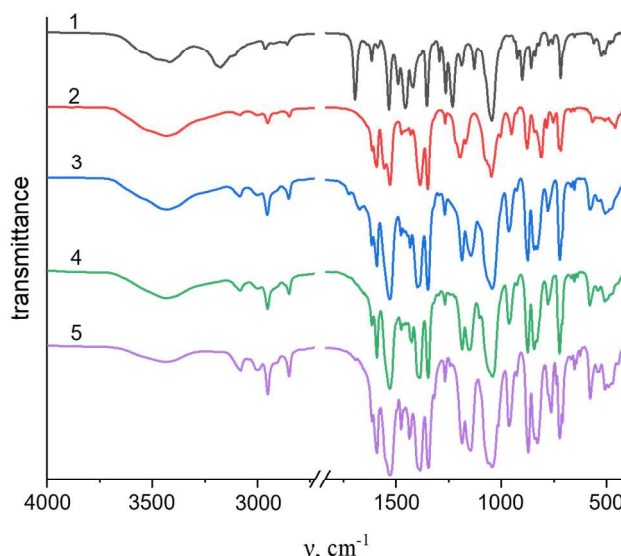


Рис. 21. ІЧ-спектри HL – 1, NaL – 2, і репрезентативні ІЧ спектри Na[LnL₄] – 3, LnL₃phen – 4 і LnL₃bipy – 5

Більш детальний аналіз впливу нітрогрупи ароматичного кільця КАФ ліганду на положення смуг характеристичних коливань у ІЧ-спектрах нейтрального та депротонованого карбациламідодифосфату показав, що для КАФ з нітрогрупою (HL) смуга $\nu(C=O)$ зміщена у високочастотну область на 11 cm^{-1} порівняно з диметил-N-

бензоїламідодифосфатом (HL¹, Kariaka et al., 2016), а смуга $\nu(P=O)$ зсувається на 10 cm^{-1} у низькочастотну область (табл. 2). Помітно відрізняється також положення смуги $\nu(N-H)$, яка для HL зсувається у високочастотну область на 33 cm^{-1} . Для депротонованих лігандів у складі NaL та NaL¹ різниця в положеннях смуг $\nu(C=O)$

залишається приблизно такою ж як для нейтральних КАФ: смуга $\nu(\text{C}=\text{O})$ у спектрі NaL зміщена у високочастотну область на 14 см^{-1} порівняно з NaL^1 . Положення ж смуги $\nu(\text{P}=\text{O})$ для обох натрієвих солей практично збігається (табл. 2). Отже, нітрогрупа у складі

депротонованого ліганду впливає лише на положення смуги $\nu(\text{C}=\text{O})$, тоді як у нейтральній формі – на положення обох характеристичних смуг $\nu(\text{C}=\text{O})$ та $\nu(\text{P}=\text{O})$.

Таблиця 2

Порівняння коливань (см^{-1}) в ІЧ-спектрах для сполук на основі HL та HL^1				
	HL	HL^1	NaL	NaL^1
$\nu(\text{N-H})$	3177	3144	–	–
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1693	1682	1558	1544
$\nu(\text{P}=\text{O})$	1232	1242	1197	1195

Дослідження діамантних комплексів лантану методом ^1H та ^{31}P ЯМР-спектроскопії. У ^1H ЯМР-спектрах синтезованих комплексних сполук лантану в розчині DMSO-d_6 спостерігаються кілька груп сигналів (табл. 3): сигнали протонів метокси-груп у діапазоні 3,57–3,62 м.ч., сигнали протонів ароматичного кільця карбациламідофосфату, а також сигнали від протонів 1,10-фенантроліну в LnL_3Phen і біпіридину в LnL_3bipy .

У ЯМР-спектрі комплексу складу $\text{Na}[\text{LaL}_4]$ спостерігається незначний сильнополюсний зсув усіх сигналів протонів відносно до відповідних сигналів у натрієвій солі (NaL). Відсутність сигналу протона амідної групи у спектрі комплексу в області 10,41 м.ч. свідчить про координацію ліганду саме в депротонованій формі, що узгоджується з даними ІЧ-спектроскопії. У ЯМР-спектрі $\text{Na}[\text{LaL}_4]$ хімічні зсуви сигналів протонів КАФ ліганду практично ідентичні

таким у тетракіс-комплексі $\text{NEt}_4[\text{LaL}_4]$ (Hornichuk et al., 2023), а отже впливу зовнішньосферного катіону на значення хімічних зсувів немає.

У ^1H ЯМР-спектрах комплексів складу LaL_3bipy та LaL_3phen , подібно до тетракіс-комплексів, спостерігаються незначні сильнополюсний зсуви сигналів ароматичних протонів, але для метилатних протонів ліганду (L^-) спостерігаються слабополюсний зсув відносно до положення відповідних сигналів у спектрах натрієвої солі (NaL). У спектрах обох комплексів відсутні сигнали протонів амідної групи в області 10,41 м.ч., що свідчить про координацію ліганду (L^-) у депротонованій формі й узгоджується з даними ІЧ-спектроскопії. Аналіз інтегральної інтенсивності сигналів у спектрів цих комплексів підтвердив відповідність складу комплексів запропонованим брутто-формулам.

Таблиця 3

Значення хімічних зсувів у ^1H ЯМР-спектрах HL, NaL і комплексів лантану	
Сполука	^1H , δ , м.ч.
HL	10,41 (д, 1H, NH), 8,79 (с, 1H, C_6H_4), 8,46 (д, 1H, C_6H_4), 8,37 (д, 1H, C_6H_4), 7,81 (т, 1H, C_6H_4), 3,77 (д, 6H, OCH_3).
NaL	8,77 (с, 1H, C_6H_4), 8,40 (д, 1H, C_6H_4), 8,23 (д, 1H, C_6H_4), 7,63 (т, 1H, C_6H_4), 3,52 (д, 6H, OCH_3).
LaL_3phen	(L) $^-$: 8,71 (с, 3H, C_6H_4), 8,37 (д, 3H, C_6H_4), 8,25 (д, 3H, C_6H_4), 7,58 (т, 3H, C_6H_4), 3,57 (д, 18H, OCH_3); phen: 9,28 (с, 2H _a), 8,56 (с, 2H _b), 8,02 (с, 2H _c), 7,57 (с, 3H _d).
LaL_3bipy	(L) $^-$: 8,74 (с, 3H, C_6H_4), 8,40 (д, 3H, C_6H_4), 8,26 (д, 3H, C_6H_4), 7,59 (т, 3H, C_6H_4), 3,62 (д, 18H, OCH_3); bipy: 8,68 (у.с., 2H _a), 8,40 (м., 2H _b), 7,94 (т., 2H _c), 7,59 (т., 2H _d).
$\text{Na}[\text{LaL}_4]$	(L) $^-$: 8,73 (с, 4H, C_6H_4), 8,39 (д, 4H, C_6H_4), 8,24 (д, 4H, C_6H_4), 7,57 (т, 4H, C_6H_4), 3,59 (д, 24H, OCH_3).

У ^{31}P ЯМР-спектрі ліганду (HL) спостерігається один сигнал при 1,70 м.ч. У спектрі натрієвої солі (NaL) спостерігається зсув цього сигналу у слабе поле до 13,70 м.ч., що може бути свідченням утворення депротонованої форми ліганду (L^-) та узгоджується з даними ІЧ-спектральних досліджень (табл. 1) і даними ^1H ЯМР-спектроскопії (табл. 3). У спектрах комплексів La^{3+} спостерігаються зсув сигналу у сильне поле порівняно з натрієвою сіллю ліганду, що також може свідчити про утворення комплексів. Для комплексів $\text{Na}[\text{LaL}_4]$, LaL_3phen і LaL_3bipy хімічні зсуви ^{31}P відповідно становлять 12,19 м.ч., 10,21 м.ч. та 12,05 м.ч.

Електронні спектри поглинання комплексів Nd^{3+} . Метод електронної спектроскопії є додатковим інструментом для вивчення будови координаційних сполук, оскільки дозволяє визначити геометрію найближчого оточення забарвлених іонів лантанодів (Binnemans, 2005; Bünzli, & Choprin, 1989). Електронні спектри поглинання для комплексів неодиму (0,01 М розчинів в ацетонітрилі) були досліджені в областях надчутливого $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}$, $^2\text{G}_{7/2}$ (560–610 нм) і $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$ (420–440 нм) f-f переходів іона Nd^{3+} (рис. 3, 4). У спектрах всіх комплексів в області $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$ переходу спостерігається синглетна смуга з чітким максимумом, що вказує на присутність одного оптичного центру у складі синтезованих комплексів і підтверджує їхню індивідуальність (Kariaka et al., 2015). Для NdL_3phen

максимум смуги поглинання в цьому діапазоні розміщується при 430,6 нм, для NdL_3bipy – за 430,5 нм і для $\text{Na}[\text{NdL}_4]$ – при 429,9 нм. В області надчутливого переходу $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}$, $^2\text{G}_{7/2}$ (рис. 4) для кожного комплексу спостерігається мультиплетна структура, для якої положення компонентів і співвідношення їхніх інтенсивностей вказує на реалізацію координаційного числа 8 (Kariaka et al., 2015; Karkaker, 1971). Цей висновок узгоджується з даними ІЧ- і ЯМР-спектрів. Незначні відмінності в положенні смуг, що спостерігаються у спектрах досліджених комплексів Nd^{3+} можна пояснити відмінностями ковалентного внеску у зв'язки метал-ліганд (Nd-O) (Karkaker, 1971). Для комплексу $\text{NEt}_4[\text{NdL}_4]$ (Hornichuk et al., 2023) максимума смуг поглинання в ділянках переходів $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}$, $^2\text{G}_{7/2}$ і $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$ близькі до таких у спектрі комплексу $\text{Na}[\text{NdL}_4]$, що вказує на незначний вплив позасферного катіону на ковалентність зв'язків Nd-O в тетракіс-КАФ комплексному аніоні.

Оцінювання люмінесцентних властивостей комплексів європію та тербію. Зазвичай комплексні сполуки Eu^{3+} та Tb^{3+} проявляють інтенсивну емісію у видимому діапазоні світла (червоного та зеленого кольору, відповідно), яку можна спостерігати неозброєним оком під час опромінення зразків ультрафіолетовим світлом. Проте, для одержаних сполук Eu^{3+} та Tb^{3+} люмінесценція під час опромінення УФ лампами з $\lambda_{\text{макс}}$ 254 нм і 365 нм не спостерігалась. Раніше було показано, що

нітрогрупа у складі HL перешкоджає ефективному трансферу енергії з ліганду на метал, а також є гасником збуджених рівнів Eu^{3+} та Tb^{3+} (Horniiichuk et al., 2023). Відсутність видимої емісії для одержаних змішанолігандних комплексів під час їхнього фотозбудження УФ лампою вказує на те, що трансфер енергії з додаткових лігандів біру та рфен на центральні іони також не є ефективним у присутності О,О'-диметил-N-(3-нітробензоїл)амідофосфату у складі комплексів.

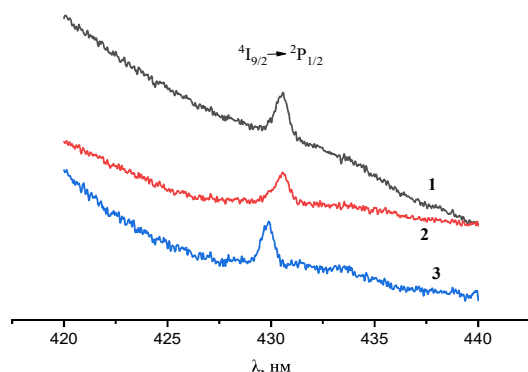


Рис. 3. Електронні спектри поглинання комплексів: 1 – NdL_3phen , 2 – NdL_3bipy та 3 – $\text{Na}[\text{NdL}_4]$ в області переходу $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$

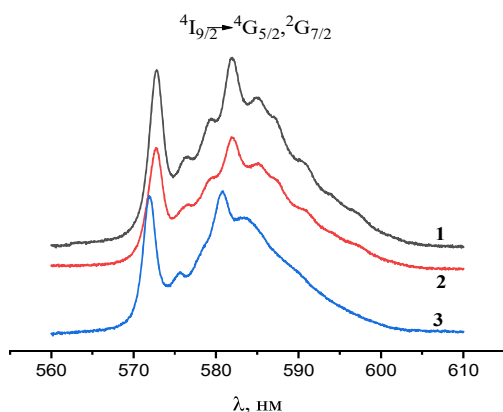


Рис. 4. Електронні спектри поглинання комплексів: 1 – NdL_3phen , 2 – NdL_3bipy та 3 – $\text{Na}[\text{NdL}_4]$ в області надчутливого переходу $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}, ^2\text{G}_{7/2}$

Дискусія і висновки

На основі КАФ ліганду О,О'-диметил-N-(3-нітробензоїл)амідофосфату (HL) синтезовано й виділено нові координаційні сполуки лантанодів (III) складу $\text{Na}[\text{LnL}_4]$, LnL_3phen і LnL_3bipy ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Er}$). Комплекси складу LnL_3bipy та $\text{Na}[\text{LnL}_4]$ представляють собою кристалічні речовини, тоді як сполуки LnL_3phen є склоподібними речовинами, що мають помітно нижчу температуру плавлення порівняно із LnL_3bipy та $\text{Na}[\text{LnL}_4]$.

Одержані комплекси мають подібну розчинність, але тетракіс-комплекси відрізняються здатністю розчинятися в 2-пропанолі без нагрівання.

Встановлено, що присутність нітро-групи у складі ароматичного замісника при карбонільній групі зменшує ймовірність гідролізу комплексних сполук у органічних розчинниках, що дозволяє отримувати комплекси з досить високими виходами незалежно від природи лантаноду.

Інфрачервона спектроскопія. Характеристичні смуги $\nu(\text{P}=\text{O})$, $\nu(\text{C}=\text{O})$, а також смуги $\nu(\text{P}-\text{N})$ у спектрах синтезованих комплексів зазнають суттєвих зсувів відносно до спектра натрієвої солі ліганду (NaL), що свідчить про бі-

дентатну координацію ліганду до іона лантаноду Ln^{3+} . Відсутність у спектрах комплексів смуг поглинання $\nu(\text{N}-\text{H})$ доводить координацію ліганду в депротонованому стані. Зсуви смуг в ІЧ-спектрах – типові для цього ліганду та співвимірні з такими ж для КАФ-лігандів естерного типу з ароматичними замісниками біля карбонільної групи.

Уведення NO_2 -групи в ароматичне кільце ліганду призводить до зміни електронної густини на функціональних фрагментах $\text{C}=\text{O}$ та $\text{P}=\text{O}$ за рахунок мезомерного й індуктивного ефекту, що обумовлює зсув смуги валентних коливань карбонільної групи у високочастотну область, а смуги валентних коливань фосфорильної групи – у низькочастотну область порівняно з ІЧ-спектром диметил-N-бензоїламідофосфатом. У депротонованому стані у складі NaL вплив NO_2 -групи в ароматичного кільця ліганду на положення смуги $\nu(\text{P}=\text{O})$ нівелюється.

^1H ЯМР-спектроскопія. У спектрах комплексів лантану спостерігаються сильнополярні зсуви всіх сигналів ароматичних протонів, а також протонів метоксильних груп у тетракіс-комплексі $\text{Na}[\text{LaL}_4]$, проте у нейтральних комплексах (LaL_3phen та LaL_3bipy) сигналів від протонів метоксильних груп зазнають слабкополярних зсувів відносно до спектрів натрієвої солі ліганду (NaL). Аналіз інтегральних інтенсивностей сигналів у ^1H ЯМР-спектрах трис-КАФ комплексів доводить співвідношення КАФ і додаткового лігандів 3:1. Відсутність сигналів від протону амідної групи свідчить про координацію КАФ ліганду в депротонованому стані.

Порівняння спектрів ^1H ЯМР комплексів $\text{NEt}_4[\text{LaL}_4]$ (Horniiichuk et al., 2023) та $\text{Na}[\text{LaL}_4]$ показало, що сигнали від протонів метоксильних груп практично однакові 3,58 м.ч і 3,59 м.ч., а це свідчить про відсутність залежності хімічного зсуву від природи зовнішньосферного катіону.

Електронна спектроскопія. Синглет у спектрах поглинання комплексів неодиму Nd^{3+} в області переходу $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$ (420–440 нм) вказує на те, що всі комплекси мають один оптичний центр. Співвідношення інтенсивностей і положення смуг в області надчутливого f-f переходу $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}, ^2\text{G}_{7/2}$ (560–610 нм) дозволяє встановити, що координаційне число для синтезованих сполук дорівнює 8.

Отже, на підставі досліджень методами інфрачервоної, електронної та ЯМР-спектроскопії запропонована будова досліджених комплексів і спосіб координації КАФ ліганду: бідентатно-циклічна координація в депротонованому стані через атоми кисню карбонільної та фосфорильної груп. Координаційне число центрального атома для всіх комплексів дорівнює 8.

Візуальна оцінка люмінесцентних властивостей одержаних комплексів з Eu^{3+} та Tb^{3+} вказує на те, що трансфер енергії з додаткових лігандів біру та рфен на центральні іони не є ефективним у присутності О,О'-диметил-N-(3-нітробензоїл)амідофосфату у складі комплексів.

Внесок авторів: Євгеній Борисенко – дослідження, формальний аналіз, написання (оригінальна чернетка); Олександр Горнійчук – дослідження, формальний аналіз, візуалізація; Віктор Труш – дослідження, методологія; Наталія Каряка – концептуалізація, формальний аналіз, написання (перегляд і редагування); Володимир Амірханов – концептуалізація, завідування, залучення фінансування, написання (перегляд і редагування).

Джерела фінансування. Робота виконана за підтримки гранту Міністерства освіти і науки України № 22BF037-04. Автори висловлюють вдячність усім захисникам України, завдяки яким ця публікація стала можливою.

Список використаних джерел

Каряка, Н. С., & Амірханов, В. М. (2025). ІЧ-спектральні критерії координації карбацциламідофосфатів. ВПЦ "Київський університет".

https://inorgchem.knu.ua/ua/images/stories/INORGCHEM/Literatura/tfir_spectra_caf_2025.pdf

- Binnemans, K. (2005). Rare-earth beta-diketonates. In K. A. Gschneidner, Jr., J.-C. G. Bünzli, & V. K. Pecharsky (Eds.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* (pp. 35, 107–272). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0168-1273\(05\)35003-3](https://doi.org/10.1016/S0168-1273(05)35003-3)
- Bünzli, J.-C. G. (2015). On the design of highly luminescent lanthanide complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 293–294, 19–47. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.10.013>
- Bünzli, J.-C. G., & Choppin, G. R. (Eds.). (1989). *Lanthanide probes in life, chemical and earth sciences: Theory and practice*. Elsevier Science.
- Carlotto, A., Babetto, L., Carlotto, S., Miozzi, M., Seraglia, R., Casarin, M., Bottaro, G., Rancan, M., & Armelao, L. (2020). Luminescent thermometers: from a library of Eu(III)- β -diketonates to a general model for predicting the thermometric behaviour of europium-based coordination systems. *ChemPhotoChem*, 4(11), 518–531. <https://doi.org/10.1002/cptc.202000116>
- Chen, Q., Zhang, J., Ye, Q., Qin, S., Li, L., Teng, M., & Wong, W.-Y. (2025). Progress in Luminescent Materials Based on Europium(III) Complexes of β -Diketones and Organic Carboxylic Acids. *Molecules*, 30(6), 1342. <https://doi.org/10.3390/molecules30061342>
- Costa, I. F., Blois, L., Paolini, T. B., Assuncão, I. P., Teotonio, E. E. S., Felinto, M. C. F. C., Moura Jr., R. T., Longo, R. L., Faustino, W. M., Carlos, L. D., Malta, O. L., Carneiro Neto, A. N., & Brito, H. F. (2024). Luminescence properties of lanthanide tetrakis complexes as molecular light emitters. *Coordination Chemistry Reviews*, 502. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215590>
- Hamon, N., Roux, A., Beyler, M., Mulatier, J.-C., Andraud, C., Nguyen, C., Maynadier, M., Bettache, N., Duperray, A., Grichine, A., Brasselet, S., Gary-Bobo, M., Maury, O., & Tripiet, R. (2020). Pycen-based Ln(III) complexes as highly luminescent bioprobes for in vitro and in vivo one- and two-photon bioimaging applications. *Journal of the American Chemical Society*, 142(23), 10184–10197. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c03496>
- Hasegawa, M., Ohmagari, H., Tanaka, H., & Machida, K. (2022). Luminescence of lanthanide complexes: From fundamental to prospective approaches related to water- and molecular-stimuli. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 50, Article 100484. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2022.100484>
- Horniichuk, O. Y., Kariaka, N. S., Smola, S. S., Rusakova, N. V., Trush, V. O., Sliva, T. Y., & Amirkhanov, V. M. (2021). Efficient sensitized luminescence of binuclear Ln(III) complexes based on a chelating bis-carbacylamidophosphate. *Journal of Fluorescence*, 31(4), 1029–1039. <https://doi.org/10.1007/s10895-021-02733-0>
- Horniichuk, O. Y., Klimov, I. S., Trush, V. O., Kariaka, N. S., Domasevitch, K. V., Dyakonenko, V. V., Shishkina, S. V., Smola, S. S., Rusakova, N. V., & Amirkhanov, V. M. (2023). Synthesis and characterization of the new carbacylamidophosphate based rare earth tetrakis-complexes $\text{NEt}_4[\text{LnL}_4]$. Effect of the ligand nitro group on luminescence of Eu^{3+} and Tb^{3+} . *Journal of Molecular Structure*, 1265, Article 134882. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.134882>
- Kariaka, N. S., Smola, S. S., Halushchenko, V. S., Rusakova, N. V., Sliva, T. Y., & Amirkhanov, V. M. (2023). Dual near infrared and visible highly luminescent samarium complexes based on dimethyl-N-benzoylamidophosphate. *Chemical Papers*, 77(10), 5989–5997. <https://doi.org/10.1007/s11696-023-02915-z>
- Kariaka, N. S., Trush, V. A., Gawryszewska, P., Dyakonenko, V. V., Shishkina, S. V., Sliva, T. Y., & Amirkhanov, V. M. (2016). Spectroscopy and structure of $[\text{LnL}_3\text{bipy}]$ and $[\text{LnL}_3\text{phen}]$ complexes with CAPH type ligand dimethylbenzoylamidophosphate. *Journal of Luminescence*, 178, 392–399. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.06.018>
- Kariaka, N. S., Trush, V. A., Medvediev, V. V., Dyakonenko, V. V., Shishkin, O. V., Smola, S. S., Fadeyev, E. M., Rusakova, N. V., & Amirkhanov, V. M. (2015). Coordination compounds based on CAPH type ligand: Synthesis, structural characteristics and luminescence properties of tetrakis-complexes CsLnL_4 with dimethylbenzoylamidophosphate. *Journal of Coordination Chemistry*, 69(1), 123–134. <https://doi.org/10.1080/00958972.2015.1115024>
- Kariaka, N., Panasiuk, D., Trush, V., Smola, S., Rusakova, N., Dyakonenko, V., Shishkina, S., Lipa, A., Bienko, A., Nasalska, J., Gawryszewska, P., & Amirkhanov, V. (2025). Dual visible and NIR emission, mechanoluminescence, and magnetic properties of $\text{PPh}_4[\text{LnL}_4]$ chelates with diphenyl-N-benzoylamidophosphate. *Molecules*, 30(6), Article 1245. <https://doi.org/10.3390/molecules30061245>
- Karraker, D. G. (1971). Spectral studies on the Nd^{3+} and Er^{3+} chelates of heptafluorodimethyloctanedione. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 33(11), 3713–3718. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(71\)80278-6](https://doi.org/10.1016/0022-1902(71)80278-6)
- Kostova, I. (2005). Lanthanides as anticancer agents. *Curr Med Chem Anticancer Agents*, 5(6), 591–602. <https://doi.org/10.2174/156801105774574694>
- Li, D., Yadav, A., Zhou, H., Roy, K., Thanasekaran, P., & Lee, C. (2024). Advances and applications of metal-organic frameworks (MOFs) in emerging technologies: a comprehensive review. *Global Challenges*, 8(2), 2300244. <https://doi.org/10.1002/gch2.202300244>
- Li, P., & Li, H. (2021). Recent progress in the lanthanide-complexes based luminescent hybrid materials. *Coordination Chemistry Reviews*, 441, Article 213988. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213988>
- Michnik, Ł., Carneiro Neto, A. N., Trush, V. A., Korabik, M., Malta, O. L., Amirkhanov, V. M., & Gawryszewska, P. (2024). The effect of the outer-sphere cations on the photophysical and magnetic properties of rare earth complexes with 2,2,2-trichloro-N-(diphenylphosphoryl)acetamide. *Optical Materials*, X, 23, Article 100332. <https://doi.org/10.1016/j.omx.2024.100332>
- Pham, Y. H., Trush, V. A., Carneiro Neto, A. N., Korabik, M., Sokolnicki, J., Weselski, M., Malta, O. L., Amirkhanov, V. M., & Gawryszewska, P. (2020). Lanthanide complexes with N-phosphorylated carboxamide as UV converters with excellent emission quantum yield and single-ion magnet behavior. *Journal of Materials Chemistry C*, 8(29), 9993–10009. <https://doi.org/10.1039/D0TC01445A>
- Puntus, L. N., Lyssenko, K. A., Pekareva, I. S., & Bünzli, J.-C. G. (2009). Intermolecular interactions as actors in energy-transfer processes in lanthanide complexes with 2,2'-bipyridine. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(27), 9265–9277. <https://doi.org/10.1021/jp902390z>
- Saleem H, Iqbal U. (2018). The Fight Against Cancer: Nitrobenzaldehyde as the Potential Warrior. *Cureus*, 10(2). <https://doi.org/10.7759/cureus.2163>
- Savchuk, M. O., Litsis, O. O., Kariaka, N. S., Trush, V. O., Dyakonenko, V. V., Smola, S. S., Rusanova, J. A., Sliva, T. Y., Shishkina, S. V., & Amirkhanov, V. M. (2024). Polymeric sodium salts and monomeric lanthanide coordination compounds with diphenyl-N-trichloroacetylamidophosphate: Synthesis and characterization. *Inorganica Chimica Acta*, 559, 121783. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2023.121783>
- Tessitore, G. M. (2023). The role of lanthanide luminescence in advancing technology. *RSC Advances*, 13(26), 17887–17911. <https://doi.org/10.1039/D3RA00991B>
- Trejgis, K., Ledwa, K., Bednarkiewicz, A., & Marciniak, L. (2022). A single-band ratiometric luminescent thermometer based on tetrafluorides operating entirely in the infrared region. *Nanoscale Advances*, 4, 437–446. <https://doi.org/10.1039/D1NA00727K>
- Tubau, Á., Rodríguez, L., Pander, P., Weatherill, L., Dias, F. B., Font-Bardia, M., & Vicente, R. (2024). Slow magnetic relaxation and luminescence properties in β -diketonate lanthanide(III) complexes. Preparation of Eu(III) and Yb(III) OLED devices. *Journal of Materials Chemistry C*, 12(22), 8127–8144. <https://doi.org/10.1039/D4TC00902A>
- Ye, H., Dong, X., Xu, M., Cheng, X., Dai, J., & Zhang, J. (2020). Research Progress of Europium Complexes Luminescent Materials. *Materials Science Forum*, 1001, 1–15. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.1001.1>

References

- Binnemans, K. (2005). *Rare-earth beta-diketonates*. In K. A. Gschneidner, Jr., J.-C. G. Bünzli, & V. K. Pecharsky (Eds.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* (pp. 35, 107–272). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0168-1273\(05\)35003-3](https://doi.org/10.1016/S0168-1273(05)35003-3)
- Bünzli, J.-C. G., & Choppin, G. R. (Eds.). (1989). *Lanthanide probes in life, chemical and earth sciences: Theory and practice*. Elsevier Science.
- Bünzli, J.-C. G. (2015). On the design of highly luminescent lanthanide complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 293–294, 19–47. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.10.013>
- Carlotto, A., Babetto, L., Carlotto, S., Miozzi, M., Seraglia, R., Casarin, M., Bottaro, G., Rancan, M., & Armelao, L. (2020). Luminescent thermometers: from a library of Eu(III)- β -diketonates to a general model for predicting the thermometric behaviour of europium-based coordination systems. *ChemPhotoChem*, 4(11), 518–531. <https://doi.org/10.1002/cptc.202000116>
- Chen, Q., Zhang, J., Ye, Q., Qin, S., Li, L., Teng, M., & Wong, W.-Y. (2025). Progress in Luminescent Materials Based on Europium(III) Complexes of β -Diketones and Organic Carboxylic Acids. *Molecules*, 30(6), 1342. <https://doi.org/10.3390/molecules30061342>
- Costa, I. F., Blois, L., Paolini, T. B., Assuncão, I. P., Teotonio, E. E. S., Felinto, M. C. F. C., Moura Jr., R. T., Longo, R. L., Faustino, W. M., Carlos, L. D., Malta, O. L., Carneiro Neto, A. N., & Brito, H. F. (2024). Luminescence properties of lanthanide tetrakis complexes as molecular light emitters. *Coordination Chemistry Reviews*, 502. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215590>
- Hamon, N., Roux, A., Beyler, M., Mulatier, J.-C., Andraud, C., Nguyen, C., Maynadier, M., Bettache, N., Duperray, A., Grichine, A., Brasselet, S., Gary-Bobo, M., Maury, O., & Tripiet, R. (2020). Pycen-based Ln(III) complexes as highly luminescent bioprobes for in vitro and in vivo one- and two-photon bioimaging applications. *Journal of the American Chemical Society*, 142(23), 10184–10197. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c03496>
- Hasegawa, M., Ohmagari, H., Tanaka, H., & Machida, K. (2022). Luminescence of lanthanide complexes: From fundamental to prospective approaches related to water- and molecular-stimuli. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 50, Article 100484. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2022.100484>
- Horniichuk, O. Y., Kariaka, N. S., Smola, S. S., Rusakova, N. V., Trush, V. O., Sliva, T. Y., & Amirkhanov, V. M. (2021). Efficient sensitized luminescence of binuclear Ln(III) complexes based on a chelating bis-carbacylamidophosphate. *Journal of Fluorescence*, 31(4), 1029–1039. <https://doi.org/10.1007/s10895-021-02733-0>
- Horniichuk, O. Y., Klimov, I. S., Trush, V. O., Kariaka, N. S., Domasevitch, K. V., Dyakonenko, V. V., Shishkina, S. V., Smola, S. S., Rusakova, N. V., & Amirkhanov, V. M. (2023). Synthesis and characterization of the new carbacylamidophosphate based rare earth tetrakis-complexes $\text{NEt}_4[\text{LnL}_4]$. Effect of the ligand nitro group on luminescence of Eu^{3+} and Tb^{3+} . *Journal of Molecular Structure*, 1265, Article 134882. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.134882>
- Kariaka, N. S., & Amirkhanov, V. M. (2025). IR spectral criteria for the coordination of carbacylamidophosphates. Publishing and Polygraphic Centre "Kyiv University". https://inorgchem.knu.ua/ua/images/stories/INORGCHEM/Literatura/tfir_spectra_caf_2025.pdf
- Kariaka, N. S., Smola, S. S., Halushchenko, V. S., Rusakova, N. V., Sliva, T. Y., & Amirkhanov, V. M. (2023). Dual near infrared and visible highly luminescent samarium complexes based on dimethyl-N-benzoylamidophosphate. *Chemical Papers*, 77(10), 5989–5997. <https://doi.org/10.1007/s11696-023-02915-z>

- Kariaka, N. S., Trush, V. A., Gawryszewska, P., Dyakonenko, V. V., Shishkina, S. V., Sliva, T. Y., & Amirkhanov, V. M. (2016). Spectroscopy and structure of [LnL3bipy] and [LnL3phen] complexes with CAPH type ligand dimethylbenzoylamidophosphate. *Journal of Luminescence*, 178, 392–399. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.06.018>
- Kariaka, N. S., Trush, V. A., Medvediev, V. V., Dyakonenko, V. V., Shishkin, O. V., Smola, S. S., Fadeyev, E. M., Rusakova, N. V., & Amirkhanov, V. M. (2015). Coordination compounds based on CAPH type ligand: Synthesis, structural characteristics and luminescence properties of tetrakis-complexes CsLnL₄ with dimethylbenzoylamidophosphate. *Journal of Coordination Chemistry*, 69(1), 123–134. <https://doi.org/10.1080/00958972.2015.1115024>
- Kariaka, N., Panasiuk, D., Trush, V., Smola, S., Rusakova, N., Dyakonenko, V., Shishkina, S., Lipa, A., Bienko, A., Nasalska, J., Gawryszewska, P., & Amirkhanov, V. (2025). Dual visible and NIR emission, mechanoluminescence, and magnetic properties of PPh₄[LnL₄] chelates with diphenyl-N-benzoylamidophosphate. *Molecules*, 30(6), Article 1245. <https://doi.org/10.3390/molecules30061245>
- Karraker, D. G. (1971). Spectral studies on the Nd³⁺ and Er³⁺ chelates of heptafluorodimethyloctanedione. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 33(11), 3713–3718. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(71\)80278-6](https://doi.org/10.1016/0022-1902(71)80278-6)
- Kostova, I. (2005). Lanthanides as anticancer agents. *Curr Med Chem Anticancer Agents*, 5(6), 591–602. <https://doi.org/10.2174/156801105774574694>
- Li, D., Yadav, A., Zhou, H., Roy, K., Thanasekaran, P., & Lee, C. (2024). Advances and applications of metal-organic frameworks (MOFs) in emerging technologies: a comprehensive review. *Global Challenges*, 8(2), 2300244. <https://doi.org/10.1002/gch2.202300244>
- Li, P., & Li, H. (2021). Recent progress in the lanthanide-complexes based luminescent hybrid materials. *Coordination Chemistry Reviews*, 441, Article 213988. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213988>
- Michnik, Ł., Carneiro Neto, A. N., Trush, V. A., Korabik, M., Malta, O. L., Amirkhanov, V. M., & Gawryszewska, P. (2024). The effect of the outer-sphere cations on the photophysical and magnetic properties of rare earth complexes with 2,2,2-trichloro-N-(diphenylphosphoryl)acetamide. *Optical Materials*, X, 23, Article 100332. <https://doi.org/10.1016/j.omx.2024.100332>
- Pham, Y. H., Trush, V. A., Carneiro Neto, A. N., Korabik, M., Sokolnicki, J., Weselski, M., Malta, O. L., Amirkhanov, V. M., & Gawryszewska, P. (2020). Lanthanide complexes with N-phosphorylated carboxamide as UV converters with excellent emission quantum yield and single-ion magnet behavior. *Journal of Materials Chemistry C*, 8(29), 9993–10009. <https://doi.org/10.1039/D0TC01445A>
- Puntus, L. N., Lyssenko, K. A., Pekareva, I. S., & Bünzli, J.-C. G. (2009). Intermolecular interactions as actors in energy-transfer processes in lanthanide complexes with 2,2'-bipyridine. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(27), 9265–9277. <https://doi.org/10.1021/jp902390z>
- Saleem, H., Iqbal, U. (2018). The Fight Against Cancer: Nitrobenzaldehyde as the Potential Warrior. *Cureus*, 10(2). <https://doi.org/10.7759/cureus.2163>
- Savchuk, M. O., Litsis, O. O., Kariaka, N. S., Trush, V. O., Dyakonenko, V. V., Smola, S. S., Rusanova, J. A., Sliva, T. Y., Shishkina, S. V., & Amirkhanov, V. M. (2024). Polymeric sodium salts and monomeric lanthanide coordination compounds with diphenyl-N-trichloroacetylamidophosphate: Synthesis and characterization. *Inorganica Chimica Acta*, 559, 121783. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2023.121783>
- Tessitore, G. M. (2023). The role of lanthanide luminescence in advancing technology. *RSC Advances*, 13(26), 17887–17911. <https://doi.org/10.1039/D3RA00991B>
- Trejgis, K., Ledwa, K., Bednarkiewicz, A., & Marciniak, L. (2022). A single-band ratiometric luminescent thermometer based on tetrafluorides operating entirely in the infrared region. *Nanoscale Advances*, 4, 437–446. <https://doi.org/10.1039/D1NA00727K>
- Tubau, Á., Rodríguez, L., Pander, P., Weatherill, L., Dias, F. B., Font-Bardía, M., & Vicente, R. (2024). Slow magnetic relaxation and luminescence properties in β-diketonate lanthanide(III) complexes. Preparation of Eu(III) and Yb(III) OLED devices. *Journal of Materials Chemistry C*, 12(22), 8127–8144. <https://doi.org/10.1039/D4TC00902A>
- Ye, H., Dong, X., Xu, M., Cheng, X., Dai, J., & Zhang, J. (2020). Research Progress of Europium Complexes Luminescent Materials. *Materials Science Forum*, 1001, 1–15. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.1001.1>

Отримано редакцією журналу / Received: 14.07.25
Прорецензовано / Revised: 15.08.25
Схвалено до друку / Accepted: 02.09.25

Yevhenii BORYSENKO¹, Student
e-mail: boresenko2005@gmail.com

Oleksandr HORNIICHUK¹, PhD
ORCID ID: 0000-0003-3771-6136
e-mail: oleksandr.horniichuk@gmail.com

Viktor TRUSH¹, PhD (Chem.), Senior Researcher
ORCID ID: 0000-0001-8267-9392
e-mail: viktor.trush@knu.ua

Nataliia KARIAKA¹, PhD (Chem.), Senior Researcher
ORCID ID: 0000-0001-8355-4938
e-mail: nataliia.kariaka@knu.ua

Volodymyr AMIRKHANOV¹, DSc (Chem.), Prof.
ORCID ID: 0000-0003-3499-267X
e-mail: v_amirkhanov@knu.ua

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

SYNTHESIS AND SPECTRAL INVESTIGATIONS OF ANIONIC NaLnL₄ AND NEUTRAL MIXED-LIGAND (LnL₃phen, LnL₃bipy) LANTHANIDE (III) COMPLEXES BASED ON O,O'-DIMETHYL-N-(3-NITROBENZOYL)AMIDOPHOSPHATE

Background. Lanthanide complexes Ln³⁺ play an important role in the development of advanced technologies due to their unique photophysical properties, which leads to a constant expansion of their application, from being part of functional metal-organic frameworks (MOFs) for sensor technology and catalysis and components of hybrid materials for optoelectronics to highly sensitive luminescent thermometers that allow temperature measurement in the micro- and nanoscale ranges. The implementation of such properties requires the use of lanthanide complexes Ln³⁺ with highly efficient "antenna" ligands. Among the promising phosphors, lanthanide complexes Ln³⁺ based on carbacylamidophosphates (CAPH ligands) can be distinguished, since the presence of P=O and C=O donor groups in their structure provides high affinity to Ln³⁺ ions with the possibility of chelate coordination through oxygen atoms to form stable six-membered metal cycles.

The aim of this work was to investigate the possibility of forming mono- and hetero-ligand complexes of lanthanides with O,O'-dimethyl-N-(3-nitrobenzoyl)amidophosphate, as well as to study and compare their properties.

Methods. The complexes were synthesized using standard methods based on the exchange reaction between lanthanide nitrate and sodium salts of the ligand in non-aqueous solutions. Methods of infrared, electronic, ¹H, and ³¹P NMR spectroscopies were used to investigate the composition and structure of the synthesized complexes.

Results. On the basis of results of the investigation by IR spectroscopy, it was established that the CAPH ligand coordinates to the lanthanide ion in a deprotonated state bidentate-chelate via the oxygen atoms of the carbonyl and phosphoryl groups. Based on the data of ¹H NMR spectroscopy of lanthanum complexes, the inclusion of the CAPH ligand in the coordination sphere in a deprotonated state was confirmed, and it was also proved that the ratio of CAPH and additional ligands in neutral complexes corresponds to the proposed (3:1). Analysis of the electronic spectra of Nd³⁺ complexes in the ⁴I_{9/2} → ⁴G_{5/2}, ²G_{7/2} transition region confirms the realization of the coordination number of the central ion 8.

Conclusions. The new coordination compounds of lanthanides (III) with the following chemical formulas: Na[LnL₄], LnL₃phen, LnL₃bipy, where Ln = La, Nd, Eu, Tb, Er; HL = O,O'-dimethyl-N-(3-nitrobenzoyl)amidophosphate; phen = 1,10-phenanthroline; bipy = α,α'-bipyridine were successfully synthesized. The conclusions about bidentate coordination of ligands to the central atom with the realization of the central ion's coordination number 8 were made based on IR, electronic, ³¹P NMR, and ¹H NMR spectroscopy.

Keywords: carbacylamidophosphate, lanthanides, tetrakis complexes, mixed-ligand complexes, spectroscopy.

Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів. Спонсори не брали участі в розробленні дослідження; у зборі, аналізі чи інтерпретації даних; у написанні рукопису; в рішенні про публікацію результатів.

The authors declare no conflicts of interest. The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses or interpretation of data; in the writing of the manuscript; in the decision to publish the results.