

УДК 543.421.424

**M.O. Savchuk, O.O. Litsis, T.Yu. Sliva, V.O. Trush, V.M. Amirkhanov**

## СИНТЕЗ ДИФЕНІЛ-N-ТРИХЛОРАЦЕТИЛАМІДОФОСФАТУ ТА ІЧ-СПЕКТРАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ АНІОННИХ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК РЗЕ НА ЙОГО ОСНОВІ

**Київський національний університет імені Тараса Шевченка**

Розроблено методику синтезу та виділено у кристалічному стані новий ліганд карбазиламідофосфатного типу дифеніл-N-трихлорацетиламідофосфат ( $\text{CCl}_3\text{C}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ , HL), який містить у своєму складі хелатуючий фрагмент  $\text{C}(\text{O})\text{NP}(\text{O})$ . Синтезовано його натрієву сіль ( $\text{CCl}_3\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{Na})\text{P}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ ,  $\text{NaL}$ ), добре розчинну у воді. З ізопропанольних розчинів синтезовано *тетракіс*-координаційні сполуки складу  $\text{PPh}_4[\text{LnL}_4]$ , де  $\text{Ln}^{3+}=\text{La, Nd, Eu, Tb, Lu}$ . Комплекси виділено у кристалічному стані. Вимірюючи температуру топлення, проведено елементний та ІЧ-спектроскопічний аналіз усіх синтезованих сполук. За даними ІЧ-спектроскопії визначено положення смуг основних характеристичних коливань дифеніл-N-трихлорацетиламідофосфату, підтверджено його існування в ацидоформі у складі натрієвої солі та комплексів, а також встановлено бідентатно-хелатний спосіб координації  $\text{L}^-$  через атоми оксигену карбонільної та фосфорильної груп у складі аніонних комплексних сполук лантанідів.

**Ключові слова:** ІЧ-спектроскопія, карбазиламідофосфат,  $\beta$ -дикетон, координаційна сполука, лантаноїд, хелат, тетракіс-комплекс, аніонний комплекс.

### **Вступ**

Координаційні сполуки лантаноїдів з хелатуючими лігандами широко застосовуються в багатьох галузях науки. Вони є предметом дослідження координаційної, біонеорганічної хімії і широко застосовуються в медицині [1], технологічній галузі у якості люмінісцентних [2], оптических матеріалів [3].

Карбазиламідофосфати (КАФ, CAPh) – відомий клас хелатуючих лігандів, які є структурними аналогами  $\beta$ -дикетонів, що мають у своєму складі фрагмент  $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{P}(\text{O})-$  та мають високу спорідненість до іонів рідкісноземельних і трансуранових елементів. Комплекси лантаноїдів на їх основі інтенсивно досліджуються у якості основи для люмінісцентних матеріалів і сенсорних систем [4,5]. Функція ліганду полягає не лише у координації до іона металу, його екранування від гасників люмінісценції та сенсиблізації 4f-люмінісценції, а, часом, й у забезпеченні специфічної міжмолекулярної взаємодії, наприклад, додаткової координації іонів металів, біомолекул, об'ємних катіонів-сенсиблізаторів/гасників люмінісценції тощо [6,7].

Карбазиламідофосфати – типові амполі-

дентатні ліганди, які можна поділити на кілька типів: із замісниками арильної природи, амідними та естерними замісниками біля атому фосфору. В низці робіт було показано, що вони відрізняються за своєю координаційно-хімічною поведінкою і здатні утворювати металокомpleкси різних типів [8–10]. Попередні дослідження показали, що більшість КАФ-лігандів у нейтральній формі координуються монодентатно через атом оксигену фосфорильної групи [9,10], а в депротонованому стані – бідентатно циклічно через атоми оксигену фосфорильної та карбонільної груп з утворенням шестичленних металоциклів [8,10]. Лише для сполук естерного типу вдалося одержати *тетракіс*-комплекси [11] і відомості про них є обмеженими.

В даній роботі були синтезовані та досліджені аніонні *тетракіс*-комплекси лантаноїдів ( $\text{Ln}^{3+}=\text{La, Nd, Eu, Tb, Lu}$ ) з дифеніл-N-трихлорацетамідофосфатом (HL, наведений на рис. 1). Критерієм для вибору КАФ-ліганду була наявність в його складі фенільних угрупувань, які являють собою  $\pi$ -спряжені системи та забезпечують ефективне поглинання УФ-випромінювання. Керуючись цими ж міркуваннями, у

якості зовнішньосферного катіона було обрано тетрафенілфосфоній.

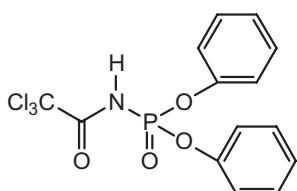


Рис. 1. Будова дифеніл-N-трихлороацетамідофосфату

### Експериментальна частина

Обраний у якості ліганду дифеніл-N-трихлороацетамідофосфат було синтезовано за три-стадійною методикою, що зображена на схемі. У якості вихідної речовини використовували трихлорофосфазотрихлороацетил, який синтезували згідно з методикою, запропонованою А.В. Кірсановим [12], шляхом взаємодії трихлороацетаміду з пентахлоридом фосфору.

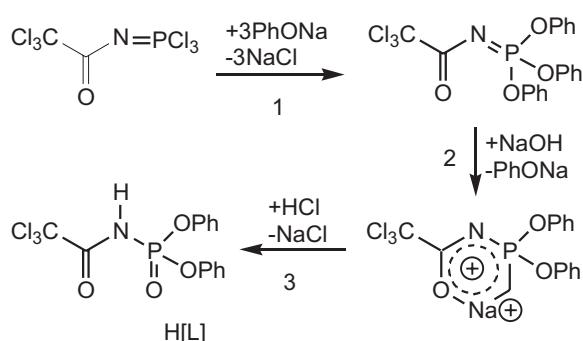


Схема. Синтез дифеніл-N-трихлороацетамідофосфату (HL)

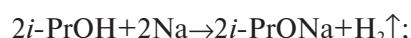
Трихлорофосфазотрихлороацетил висушували у вакуумі та одразу використовували у наступних стадіях синтезу. Фенолят натрію готували змішуванням еквімолярних розчинів фенолу з метилатом натрію у метанолі з подальшим упарюванням продукту під вакуумом.

На першій стадії синтезу у двогорлий реактор об'ємом 500 мл до енергійно перемішуваної суспензії феноляту натрію (0,106 моль, 12,3 г) у 150 мл сухого хлороформу додавали краплями розчин 0,035 моль трихлорофосфазотрихлороацетилу у 200 мл сухого хлороформу протягом 1 год, слідкуючи, щоб температура суміші не перевищувала 40–50°C. Після цього реакційну суміш нагрівали протягом 20 хв при 70°C, і далі хлороформ відганяли у вакуумі водоструменевої помпи при температурі 50°C. Залишок – жовтувату олієподібну рідину, яка являє собою трифеноксифосфазотрихлороацетил, не виділя-

ючи і попередньо не очищуючи, змішували з 40 мл 1 М розчину NaOH і кип'ятили зі зворотним холодильником протягом 90 хв. Одержаній розчин випаровували у вакуумі досуха, одержуючи у залишку натрієву сіль дифеніл-N-трихлороацетамідофосфату NaL, яку тричі промивали діетиловим естером і сушили на повітрі.

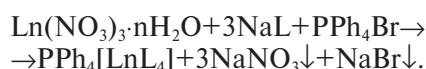
Вільний ліганд одержували, діючи на водний розчин NaL 15% розчином хлоридної кислоти, при цьому дрібнокристалічний осад двічі промивали водою та сушили на повітрі до постійної маси (з розчину ліганд осаджується кількісно).  $t_{\text{топ}} = 100^{\circ}\text{C}$ , вихід складає ~82%. Дифеніл-N-трихлороацетамідофосфат – безбарвний, негігроскопічний кристалічний порошок. Він стійкий на повітрі, розчинний у спиртах, ароматичних розчинниках та у водних розчинах основ.

Натрієву сіль дифеніл-N-трихлороацетамідофосфату було одержано взаємодією HL з ізопропілатом натрію за наступною схемою:



0,0025 моль HL розчиняли в ізопропіловому спирті при нагріванні і змішували зі свіжо-приготованим розчином ізопропілату натрію (0,0025 моль). Розчини випаровували у вакуумі, що призводило до утворення компактного дрібнокристалічного осаду. NaL – безбарвна кристалічна речовина, розчинна у воді та більшості полярних органічних розчинників. Температура плавлення солі складає 215°C. Вихід складає ~80%. Монокристали солі складу NaL·3H<sub>2</sub>O були одержані шляхом перекристалізації з розчину  $i\text{-PrOH}: \text{H}_2\text{O} = 9:1$  та досліджені рентгеноструктурно.

Синтез аніонних *тетракіс*-комплексів складу PPh<sub>4</sub>[LnL<sub>4</sub>] виконували в ізопропанольному розчині за наступними схемами:



1 ммоль гідратованого нітрату лантаноїду розчиняли в 10 мл ізопропілового спирту в присутності дегідратуючого агенту триетилортотофоміату. Розчин доводили до кипіння. Натрієву сіль дифеніл-N-трихлороацетамідофосфату розчиняли в 20 мл ізопропілового спирту при нагріванні. Розчини зливали, осади хлоридів, нітратів і бромідів натрію відфільтровували, а маточні розчини залишали на кристалізацію. На наступний

день із розчину формувалися добре огранені кристали. Їх відфільтровували, промивали невеликою кількістю холодного абсолютноого ізо-пропанолу та сушили над  $\text{CaCl}_2$ . Вихід комплексів складав ~80–85%.

Координацію додаткового ліганду легко підтвердити за допомогою ПМР спектроскопії. Синтезовані комплекси  $\text{PPh}_4[\text{LnL}_4]$  являють собою слабкозабарвлени в колір відповідного аквайону лантаноїду кристалічні речовини з температурами топлення біля  $220^\circ\text{C}$ . Одержані *терракіс*-комpleкси добре розчинні в ізопропанолі, метанолі, ацетонітрилі та нерозчинні у воді.

ІЧ-спектри синтезованих сполук записували в діапазоні  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  на Фур'є спектрофотометрі FT-IR Spectrum BX-II, Perkin Elmer із застосуванням стандартної методики пресування речовини з калій бромідом.

#### Результатами досліджень та їх обговорення

У якості ІЧ-спектрального критерію координації карбасиламідофосфатів та їх солей використовують зсув смуг поглинання валентних коливань  $\nu(\text{CO})$  та  $\nu(\text{PO})$ . Віднесення смуг поглинання в ІЧ-спектрах для синтезованих сполук виконували використовуючи концепцію групових коливань [13]. У таблиці наведено значення характеристичних частот коливань дифеніл-N-трихлороацетиламідофосфату, його натрієвої солі та синтезованих комплексів, спекtri яких наведені на рис. 2 та 4.

#### Положення смуг деяких характеристичних коливань ( $\text{cm}^{-1}$ ) в ІЧ спектрах комплексів у порівнянні зі спектрами вихідних сполук

Віднесення	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{Амід-II})$	$\nu(\text{P=O})$	$\nu(\text{P-N})$
HL	3075	1740	1446	1280	894
$\text{NaL}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	—	1639	1353	1194	941
$\text{PPh}_4[\text{La}(\text{L})_4]$	—	1617	1366	1219	952
$\text{PPh}_4[\text{Eu}(\text{L})_4]$	—	1616	1366	1218	947
$\text{PPh}_4[\text{Tb}(\text{L})_4]$	—	1614	1367	1216	948
$\text{PPh}_4[\text{Lu}(\text{L})_4]$	—	1614	1366	1215	949

У спектрі HL широку смугу при  $3075\text{ cm}^{-1}$  інтерпретовано як валентне коливання  $\nu(\text{NH})$ , тоді як у спектрі натрієвої солі  $\text{NaL}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ця смуга зникає, що свідчить про де-протонування КАФ-ліганду. Смуги поглинання валентних коливань  $\nu(\text{PO})$  та  $\nu(\text{CO})$  в ІЧ-спектрах КАФ-ліганду розташовані при  $1280$  та  $1740\text{ cm}^{-1}$ , відповідно. Для натрієвої солі спостерігаємо низькочастотний зсув (приблизно на  $100\text{ cm}^{-1}$ ) даних смуг, що пов'язано зі зменшенням порядку карбонільного та фосфорильного зв'язків внаслідок депротонування та координації до іона натрію, а також залучення атома оксигену карбонільної групи у мережу водневих контактів.

В ІЧ-спектрах аніонних комплексів  $\text{PPh}_4[\text{LaL}_4]$  відсутні смуги валентних коливань  $\nu(\text{N-H})$  в області  $3070\text{ cm}^{-1}$ , що свідчить про те, що дифеніл-N-трихлороацетиламідофосфат вход-

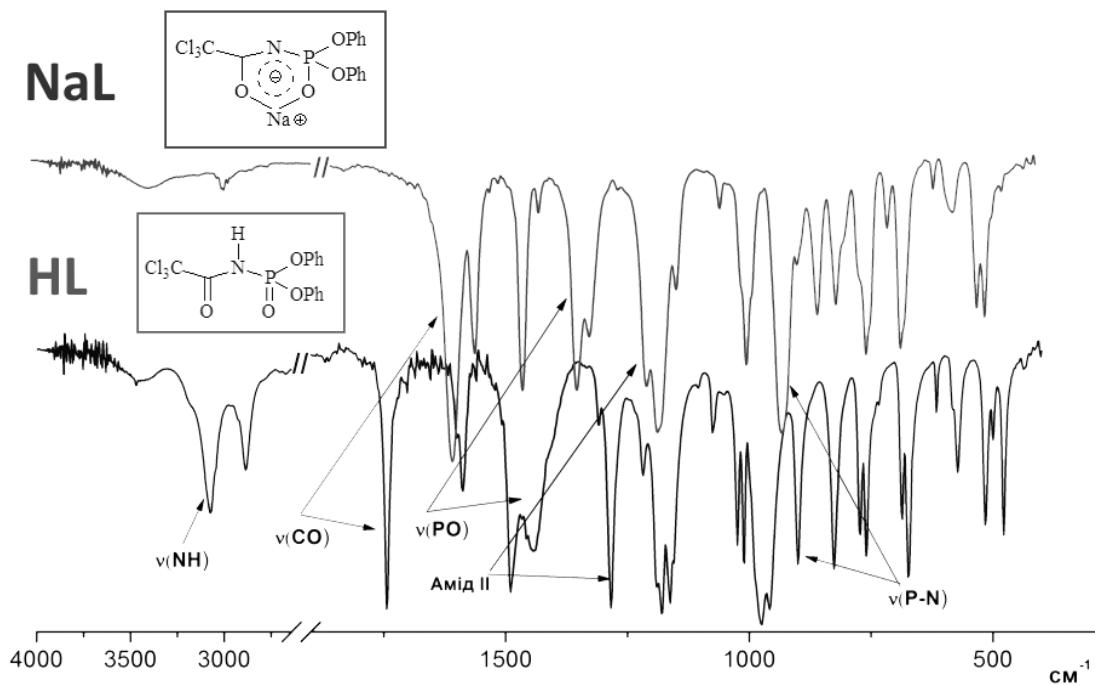


Рис. 2. ІЧ-спектри дифеніл-N-трихлороацетиламідофосфату (HL) та його натрієвої солі

дить до складу останніх в ацидо-формі.

Низькочастотний зсув смуг валентних коливань  $\nu(C=O)$  та  $\nu(P=O)$  при порівнянні з ІЧ спектром “вільного” ліганду було обрано у якості ІЧ-спектрального критерію координації дифеніл-N-трихлороацетиламідофосфату при інтерпретації спектрів координаційних сполук лантаноїдів на його основі.

В депротонованій формі кратність зв’язків  $C=O$  та  $P=O$  зменшується в ряду: нейтральний ліганд – натрієва сіль – координаційні сполуки. Це відображається у закономірному зниженні частот коливань  $\nu(C=O)$  та  $\nu(P=O)$ .  $\Delta\nu(C=O)$  складає 127–130  $\text{cm}^{-1}$  порівняно з нейтральним лігандом та 20–26  $\text{cm}^{-1}$  порівняно з натрієвою сіллю.  $\Delta\nu(P=O)$  дорівнює 61  $\text{cm}^{-1}$  порівняно з  $\text{HL}$ , та 25  $\text{cm}^{-1}$  порівняно з  $\text{NaL}$ .

Відомо, що положення деяких смуг поглинання в коливальних спектрах солей лантаноїдів залежить від природи катіона [14]. Залежність їх положення від порядкового номера лантаноїду була встановлена в ІЧ-спектрах багатьох сполук з оксигенвмісним координаційним оточенням центрального атома РЗЕ, зокрема гетерополігексавольфрамонікелатів [15]. В даній роботі також було зафіксовано поступове зниження частот характеристичних коливань  $\nu(C=O)$  та  $\nu(P=O)$  зі збільшенням порядкового номера лантаноїду.

Смуга коливань  $\nu(\text{Амід-II})$  зсувається в низькочастотний бік порівняно зі спектром «вільного» ліганду, проте, порівняно зі спектром натрієвої солі, вона зазнає незначного високочастотного зсуву  $\Delta\nu(\text{Амід-II})_{\text{NaL}} = 13 \text{ cm}^{-1}$ . До більш високих частот зміщується також смуга валентних коливань  $\nu(PN)$ , що пов’язано зі збільшенням кратності даного зв’язку при бідентантно-хелатуючому способі координації ліганду (рис. 3, 4).

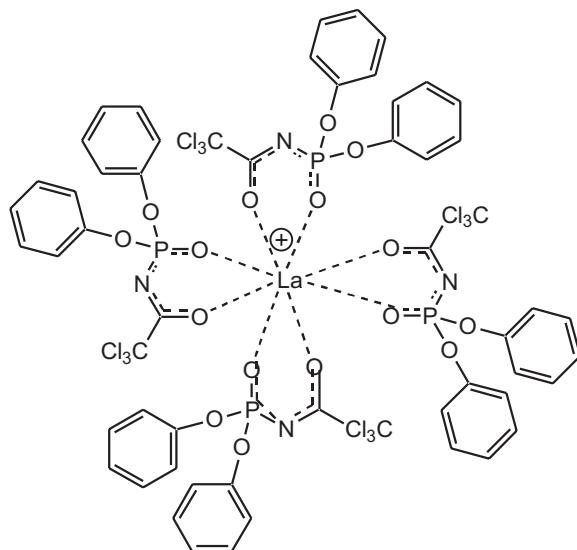


Рис. 3. Будова комплексу  $\text{PPh}_4[\text{LaL}_4]$

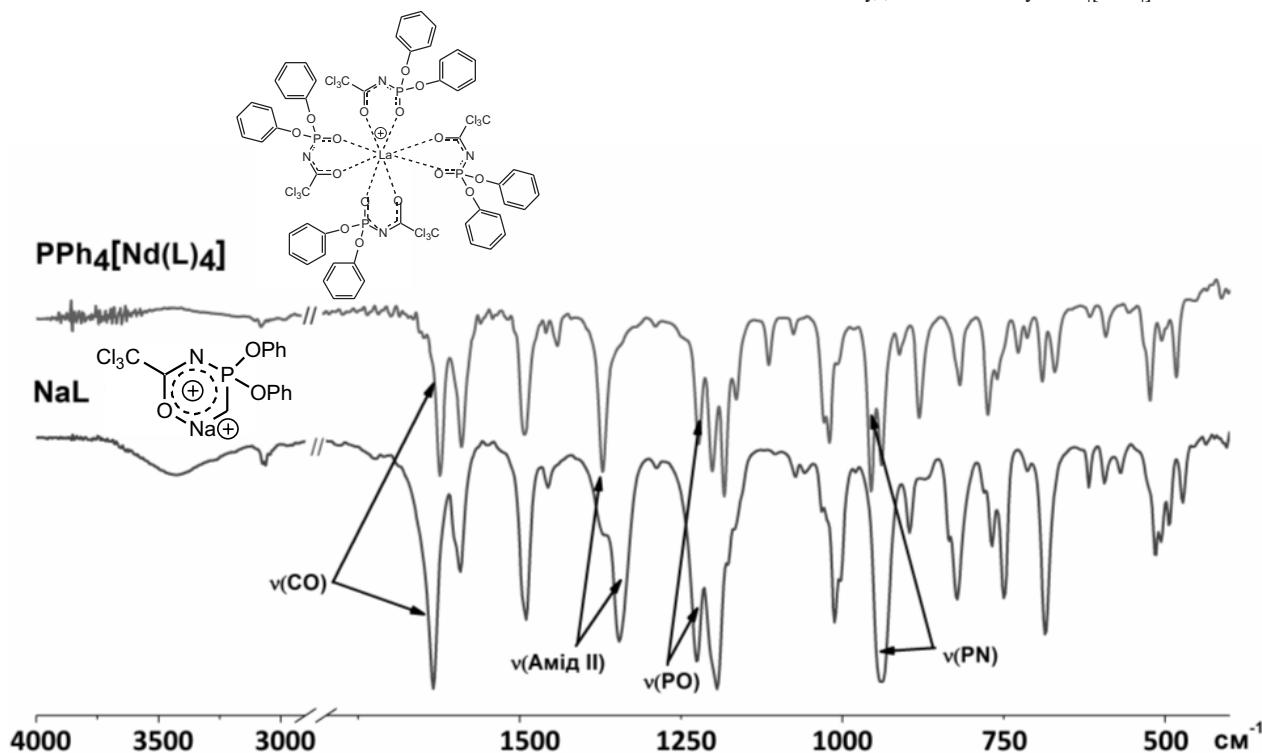


Рис. 4. ІЧ-спектри натрієвої солі дифеніл-N-трихлороацетиламідофосфату та *tetraakis*-комплексу  $\text{PPh}_4[\text{NdL}_4]$

Згідно з попередніми дослідженнями, у ІЧ-спектрах координаційних сполук з монодентатно координованими карбациламідофосфатами, смуга валентних коливань  $\nu(\text{PN})$ , порівняно зі спектром самого ліганду, не зміщується. Таким чином, положення даної смуги в ІЧ-спектрах є додатковим критерієм оцінювання способу координації ліганду.

#### **Висновки**

Синтезовано і досліджено новий ліганд карбациламідофосфатного типу дифеніл-N-трихлороацетиламідофосфат та низку нових координаційних сполук  $\text{PPh}_4[\text{LnL}_4]$ , де  $\text{Ln}=\text{La}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{Eu}$ ,  $\text{Tb}$ ,  $\text{Lu}$ . На підставі аналізу коливальних спектрів зроблено висновок про бідентатно-хелатуючий спосіб координації КАФ-ліганду до іонів лантаноїдів через атоми окисигену карбонільної та фосфорильної груп. Запропоновано ІЧ-спектральні критерії координації дифеніл-N-трихлороацетиламідофосфату у депротонованій формі: відсутність смуги валентних коливань  $\nu(\text{NH})$ , низькочастотний зсув характеристичних коливань  $\nu(\text{C=O})$  та  $\nu(\text{P=O})$  та високочастотний зсув  $\nu(\text{Амід II})$  та  $\nu(\text{PN})$ .

#### **СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ**

1. Hemmilä I. Luminiscent lanthanide chelates – a way to more sensitive diagnostic methods // J. Alloy. Compd. – 1995. – Vol.225. – P.480-485.
2. Copolymers of rare earth elements complexes with unsaturated  $\beta$ -diketones and N-vinylcarbazole for OLEDs / Savchenko I., Berezhnytska A., Fedorov Y., Trunova E. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2014. – Vol.590. – P.49-57.
3. Study of association of Eu(III)  $\beta$ -diketonato-1,10-phenanthroline complexes in silica-based hybrid materials / Fadieiev Y.M., Smola S.S., Malinka E.V., Rusakova N.V. // J. Lumin. – 2017. – Vol.183. – P.121-128.
4. Nanodimension thin films based on lanthanide coordination compound for light-emitting devices / Litsis O., Sliva T.Y., Amirkhanov V.M., Kolomzarov Y.V., Minakova I.E. // Proceedings of the International Conference on Advanced Optoelectronics and Lasers, CAOL. – 2016. – Article number 7851409. – P.151-153.
5. First examples of carbacylamidophosphate pentanuclear hydroxo-complexes: Synthesis, structure, luminescence and magnetic properties / Kariaka N.S., Rusanova J.A., Smola S.S., Kolotilov S.V., Znovyyak K.O., Weselski M., Sliva T.Yu., Amirkhanov V.M. // Polyhedron. – 2016. – Vol.106. – P.44-50.
6. Structural and spectroscopic study of the europium complex with N-(diphenylphosphoryl)pyrazine-2-carboxamide / Pham Y.H., Trush V.A., Amirkhanov V.M., Gawryszewska P. // Opt. Mater. – 2017. – Article in press. Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.04.031>.
7. Spectroscopy and structure of Ln III complexes with sulfonylamidophosphate-type ligands as sensitizers of visible and near-infrared luminescence / Gawryszewska P., Moroz O.V., Trush V.A., Amirkhanov V.M., Lis, T., Sobczyk M., Siczek M. // ChemPlusChem. – 2012. – Vol.77. – No. 6. – P.482-496.
8. Spectroscopic and structural characterization of O,O'-(diphenylphosphineoxide)amide and acetylacetone complexes of pentacoordinate nickel(II) / R. García-Bueno, M.D. Santana, G. Sánchez, J. García, G. García, J. Pérez, L. García // J. Organomet. Chem. – 2009. – Vol.694. – No. 3. – P.316-322.
9. Различные типы металлокомплексов на основе хелатообразующих  $\beta$ -дикетонов и их структурных аналогов / Скопенко В.В., Амирханов В.М., Слива Т.Ю., Ильченко И.С., Ампилова Е.Л., Гарновский А.Д. // Успехи химии. – 2004. – Т.73. – № 8. – С.797-813.
10. New carbacylamidophosphates (CAPh) and CAPh-containing coordination compounds: Structural peculiarities / Litsis O.O., Shatrava I.O., Amirkhanov O.V., Ovchinnikov V.A., Sliva T.Yu., Shishkina S.V., Dyakonenko V.V., Shishkin O.V., Amirkhanov V.M. // Struct. Chem. – 2016. – Vol.27. – P.341-355.
11. Coordination compounds based on CAPh type ligand: Synthesis, structural characteristics and luminescence properties of tetrakis-complexes  $\text{CsLnL}_4$  with dimethylbenzoylamido-phosphate / Kariaka N.S., Trush V.A., Medviediev V.V., Dyakonenko V.D., Shishkin O.V., Smola S.S., Fadeev E.M., Rusakova N.V., Amirkhanov V.M. // J. Coord. Chem. – 2016. – Vol.69. – No. 1. – P.123–134.
12. ИК-спектры трихлорфосфазоацилов и их производных / Деркач Г.И., Губницкая Е.С., Шокол В.А., Кисиленко А.А. // Журн. общ. химии. – 1964. – Т.34. – № 1. – С.82-85.
13. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1966. – 411 с.
14. Synthesis and characterization of phosphates in the pseudoternary melted systems  $\text{Cs}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{M}^{\text{II}}\text{O}$  ( $\text{M}^{\text{II}}$  – Alkaline earth) / Zatovsky I.V., Strutynska N.Yu., Slobodyanik N.S., Baumer V.N., Shishkin O.V. // Cryst. Res. Technol. – 2008. – Vol.43. – No. 4. – P.362-368.
15. Вторичная периодичность характеристических полос поглощения в ИК-спектрах гетерополигексавольфрамоникелатов(II) лантанидов / Розанцев Г.М., Гумерова Н.И., Марійчак А.Ю., Усачов О.М., Радіо С.В. // Вопр. хімии и хим. технології. – 2017. – № 3. – С.25-32.

Надійшла до редакції 24.10.2017

**SYNTHESIS OF DIPHENYL-N-TRICHLOROACETYLAMIDOPHOSPHATE AND IR SPECTROSCOPIC INVESTIGATIONS OF REE ANIONIC COORDINATION COMPOUNDS ON ITS BASE**

**M.O. Savechuk, O.O. Litsis, T.Yu. Sliva, V.A. Trush,  
V.M. Amirkhanov**

**Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine**

A synthesis procedure was developed and a new carbacylamidophosphate type ligand, diphenyl-*N*-trichloroacetylaminodiphosphate ( $\text{CCl}_3\text{C}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ , HL) contained  $\text{C}(\text{O})\text{NP}(\text{O})$  fragment, was isolated in the crystalline state from non-water solutions. Its sodium salt ( $\text{CCl}_3\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{Na})\text{P}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ ,  $\text{NaL}$ ), highly soluble in water, was synthesized. Tetrakis coordination compounds of the composition  $\text{PPh}_4[\text{LnL}_4]$ , where  $\text{Ln}^{3+}=\text{La, Nd, Eu, Tb, Lu}$ , were synthesized from the isopropanol solutions. All the complexes were isolated in a crystalline state. The melting points of the carbacylamidophosphates ligand, the sodium salt and the anionic complexes were measured, elemental and IR spectroscopic analyses of all synthesized compounds were carried out. The position of the bands of the main characteristic vibrations of diphenyl-*N*-trichloroacetylaminodiphosphate was determined by means of IR spectroscopy. The existence of this compound in the acidic form in the sodium salt and complexes was confirmed. The bidentate chelate type of coordination of  $\text{L}^-$  through oxygen atoms of the carbonyl and phosphoryl groups through the formation of the six-membered metallacycle  $\text{Ln}-\text{O}-\text{C}-\text{N}-\text{P}-\text{O}$  was determined in the composition of lanthanide's anionic complex compounds.

**Keywords:** IR spectroscopy; carbacylamidophosphate;  $\beta$ -diketone; coordination compound; lanthanide; chelate; tetrakis complex; anionic complex.

**REFERENCES**

1. Hemmilä I. Luminiscient lanthanide chelates—a way to more sensitive diagnostic methods. *Journal of Alloys and Compounds*, 1995, vol. 225, pp. 480-485.
2. Savchenko I., Berezhnytska A., Fedorov Y., Trunova E. Copolymers of rare earth elements complexes with unsaturated  $\beta$ -diketones and N-vinylcarbazole for OLEDs. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2014, vol. 590, pp. 49-57.
3. Fadiciev Y.M., Smola S.S., Malinka E.V., Rusakova N.V. Study of association of Eu(III)  $\beta$ -diketonato-1,10-phenanthroline complexes in silica-based hybrid materials. *Journal of Luminescence*, 2017, vol. 183, pp. 121-128.
4. Litsis O., Sliva T.Y., Amirkhanov V.M., Kolomzarov Y.V., Minakova I.E. Nanodimension thin films based on lanthanide coordination compound for light-emitting devices. *Proceedings of the International Conference on Advanced Optoelectronics and Lasers, CAOL*, 2016, article number 7851409, pp. 151-153.
5. Kariaka N.S., Rusanova J.A., Smola S.S., Kolotilov S.V., Znovjyak K.O., Weselski M., Sliva T.Yu., Amirkhanov V.M. First examples of carbacylamidophosphate pentanuclear hydroxocomplexes: Synthesis, structure, luminescence and magnetic properties. *Polyhedron*, 2016, vol. 106, pp. 44-50.
6. Pham Y.H., Trush V.A., Amirkhanov V.M., Gawryszecka P. Structural and spectroscopic study of the europium complex with N-(diphenylphosphoryl)pyrazine-2-carboxamide. *Optical Materials*, 2017 (in press). Available at: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.04.031>.
7. Gawryszecka P., Moroz O.V., Trush V.A., Amirkhanov V.M., Lis T., Sobczyk M., Siczek M. Spectroscopy and structure of Ln III complexes with sulfonylamidophosphate-type ligands as sensitizers of visible and near-infrared luminescence. *ChemPlusChem*, 2012, vol. 77, pp. 482-496.
8. García-Bueno R., Dolores Santana M., Sánchez G., García J., García G., Pérez J., García L. Spectroscopic and structural characterization of  $\text{O},\text{O}'$ -(diphenylphosphineoxide)-amide and acetylacetone complexes of pentacoordinate nickel(II). *Journal of Organometallic Chemistry*, 2009, vol. 694, pp. 316-322.
9. Skopenko V.V., Amirkhanov V.M., Sliva T.Yu., Ilchenko I.S., Ampilova E.L., Garnovskiy A.D. Razlichnye tipy metallokompleksov na osnove khelatoobrazuyushchikh  $\beta$ -diketonov i ikh strukturnykh analogov [Various types of metal complexes based on chelating  $\beta$ -diketones and their structural analogues]. *Uspekhi Khimii*, 2004, vol. 73, no. 8, pp. 797-813. (in Russian).
10. Litsis O.O., Shatrava I.O., Amirkhanov O.V., Ovchynnikov V.A., Sliva T.Yu., Shishkina S.V., Dyakonenko V.V., Shishkin O.V., Amirkhanov V.M. New carbacylamidophosphates (CAPh) and CAPh-containing coordination compounds: structural peculiarities. *Structural Chemistry*, 2016, vol. 27, pp. 341-355.
11. Kariaka N.S., Trush V.A., Medvediev V.V., Dyakonenko V.D., Shishkin O.V., Smola S.S., Fadeev E.M., Rusakova N.V., Amirkhanov V.M. Coordination compounds based on CAPh type ligand: synthesis, structural characteristics and luminescence properties of tetrakis-complexes  $\text{CsLnL}_4$  with dimethylbenzoylamidophosphate. *Journal of Coordination Chemistry*, 2016, vol. 69, pp. 123-134.
12. Derkach G.I., Gubnitskaya E.S., Shokol V.A., Kisilenko A.A. IK-spektry trikhlorofosfazoatsilov i ikh proizvodnyh [IR-spectra of trichlorophosphazocyles and its derivatives]. *Zhurnal Obshchei Khimii*, 1964, vol. 34, no. 1, pp. 82-85. (in Russian).
13. Nakamoto K., *Infrakrasnye spektry neorganicheskikh i koordinatsionnykh soedinenii* [Infrared spectra of inorganic and coordination compounds]. Mir, Moscow, 1966. 411 p. (in Russian).
14. Zatovsky I.V., Strutynska N.Yu., Slobodyanik N.S., Baumer V.N., Shishkin O.V. Synthesis and characterization of phosphates in the pseudo-ternary melted systems  $\text{Cs}_2\text{O}\text{-P}_2\text{O}_5\text{-M}^{\text{II}}\text{O}$  ( $\text{M}^{\text{II}}$  - alkaline earth). *Crystal Research & Technology*, 2008, vol. 43, pp. 362-368.
15. Rozantsev G.M., Gumerova N.I., Mariichak O.Yu., Usachov O.M., Radio S.V. Vtorichnaya periodichnost' kharakteristicheskikh polos pogloshcheniya v IK-spektrakh geteropoligeksavol'framonikelatov(II) lantanidov [Secondary periodicity of the characteristic absorption bands in the infrared spectra of lanthanide heteropoly hexatungstonicelates (II)]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2017, no. 3, pp. 25-32. (in Russian).