



УДК 546.65+543.426

© 2009

К. О. Знов'як, В. А. Овчинніков, О. В. Мороз, Т. Ю. Слива,  
В. П. Щербацький, О. І. Поляков, С. Г. Неділько, В. М. Амірханов

Синтез та люмінесцентні дослідження координаційних  
сполук лантаноїдів з N,N'-дипіролідино-  
N''-трихлороацетилфосфортриамідом  
й диметил-N-трихлороацетиламідифосфатом

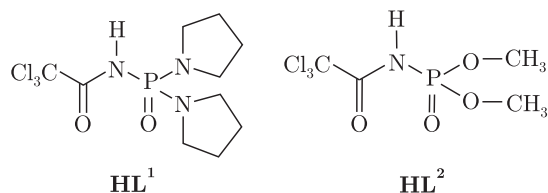
(Представлено членом-кореспондентом НАН України М. С. Слободяником)

Синтезовано координаційні сполуки лантаноїдів — перспективні люмінесцентні матеріали — загальної формули  $\text{Ln}(\text{L}^1)_3\text{Phen}$ ,  $\text{Ln}(\text{L}^1)_3\text{Vipug}$ ,  $\text{Ln}_2(\text{L}^2)_6\text{Vipug}$ ,  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{HL}^1)_3$ , де  $\text{HL}^1 = \text{CCl}_3\text{C}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2]_2$  — N,N'-дипіролідино-N''-трихлороацетилфосфортриамід,  $\text{HL}^2 = \text{CCl}_3\text{C}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$  — диметил-N-трихлороацетиламідифосфат, Phen = 1,10-фенантролін, Vipug = 2,2'-біпіримідин. На основі елементного аналізу та ІЧ-спектрів лігандів і комплексів запропоновано спосіб координації лігандів та будову координаційних сполук. Проведено люмінесцентні дослідження металокомплексів европію.

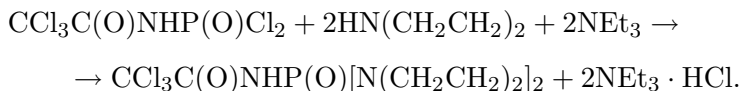
В останні десятиріччя в області координаційної хімії інтенсивно розвивається пошук нових люмінесцентних та електролюмінесцентних матеріалів. На їх основі розробляються та створюються принципово нові джерела світла, рідкокристалічні дисплеї [1], сенсори [2], люмінесцентні зонди для аналітичних та біомедичних технологій [3]. Перспективними для створення таких матеріалів є координаційні сполуки лантаноїдів з органічними лігандами [4], серед яких помітний інтерес представляють комплекси з  $\beta$ -дикетонами та їх структурними аналогами [5]. Один із способів покращення люмінесцентних характеристик цих сполук — це введення у комплекс додаткового нейтрального органічного ліганду, який сприяв би більш ефективній передачі енергії поглинутого випромінювання до активних центрів люмінесценції [6]. З цієї точки зору дослідження змішанолігандних координаційних сполук на основі карбациламідифосфатів (КАФ), що слугують структурними аналогами  $\beta$ -дикетонів, є актуальними і перспективними.

Наявність у структурі КАФ амідного атома гідрогена, який проявляє слабку кислотну функцію, передбачає їх існування в нейтральній і депротонованій формі. В даному повідомленні наведено результати дослідження комплексів лантаноїдів такого складу:

$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\mathbf{HL}^1)_3$ ,  $\text{Ln}(\mathbf{L}^1)_3\text{Phen}$ ,  $\text{Ln}(\mathbf{L}^1)_3\text{Vipyrg}$ , де ліганд  $\mathbf{HL}^1$  координований як в нейтральній, так і в ацидо-формі, та координаційних сполук складу  $\text{Ln}_2(\mathbf{L}^2)_6\text{Vipyrg}$  на основі ліганду  $\mathbf{HL}^2$ :



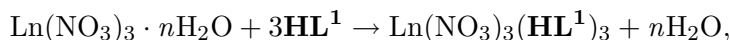
*Синтез лігандів  $\mathbf{HL}^1$  й  $\mathbf{HL}^2$ .*  $\text{N,N}'$ -дипіролідино- $\text{N}''$ -трихлороацетилфосфортриамід ( $\mathbf{HL}^1$ ) синтезували за такою схемою:



Дихлороангідрид трихлороацетиламідфосфорної кислоти  $\text{CCl}_3\text{C}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})\text{Cl}_2$  отримували за методикою О. В. Кірсанова і Г. І. Деркача (1956). До тригорлого реактора з крапельною воронкою та хлорокальцієвою трубкою (при перемішуванні й охолодженні (температура приблизно  $10^\circ\text{C}$ )) поміщали розчин 14,2 г (0,2 моль) піролідину в 100 мл бензолу та 20,2 г (0,2 моль) триетиламіну. До отриманого розчину по краплях додавали розчин 27,9 г (0,1 моль) дихлороангідриду трихлороацетиламідфосфорної кислоти в 400 мл суміші толуол — діоксан (10 : 1), регулюючи швидкість додавання таким чином, щоб температура в реакційній суміші не перевищувала  $10^\circ\text{C}$ . Перемішування розчину продовжували протягом 1 год, потім розчин відфільтровували від осаду, а фільтрат випарювали на роторному випаровувачі. Продукт, що залишався після випарювання, перекристалізовували із ізопропілового спирту. Вихід 28 г (80%).

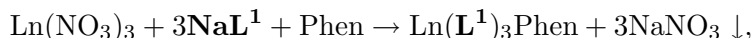
Диметил- $\text{N}$ -трихлороацетиламідфосфат ( $\mathbf{HL}^2$ ) було отримано та ідентифіковано за методикою, описаною в статті [7].

*Координаційні сполуки складу  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\mathbf{HL}^1)_3$  синтезували за схемою*

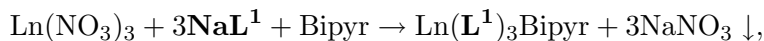


де  $\text{Ln}$  — La, Nd, Eu, Gd, Er. 1 Ммоль гідратованого нітрату розчиняли при нагріванні в 10 мл суміші ізопропілового та метилового спиртів і додавали до розчину 3 ммоль  $\mathbf{HL}^1$  у 10 мл ацетону. Отриманий розчин поміщали у вакуумний ексикатор над  $\text{CaCl}_2$ . Через одну-дві доби з розчину кристалізувалися комплекси, які промивали холодним ізопропіловим спиртом і висушували на повітрі. Вихід 80–90%.

*Координаційні сполуки  $\text{Ln}(\mathbf{L}^1)_3\text{Phen}$  й  $\text{Ln}(\mathbf{L}^1)_3\text{Vipyrg}$  синтезували за такими схемами:*



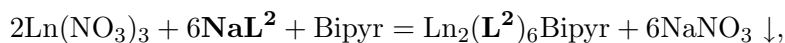
де  $\text{Ln}$  — La, Nd, Eu, Gd, Er, Yb;



де  $\text{Ln}$  — La, Nd, Eu, Gd, Er, Y.

Готували розчин  $\text{NaL}^1$  шляхом взаємодії металічного натрію з еквімолярною кількістю ліганду  $\text{HL}^1$  в ізопропанолі. До розчину гідратованого нітрату лантаноїду (1 ммоль) у 10 мл ацетону як дегідратуючий реагент додавали еквімолярну кристалізаційній воді кількість триетилортоформіату. До отриманого розчину доливали по 10 мл розчину  $\text{NaL}^1$  (3 ммоль) та Phen або Віруг (1 ммоль) в ізопропанолі. Охолоджували до кімнатної температури, відфільтровували від осаду нітрату натрію та ставили у вакуум-ексикатор над безводним  $\text{CaCl}_2$ . З розчину, що містить фенантролін, через одну добу виділялися кристали. Їх відфільтровували і промивали холодним абсолютизованим ізопропіловим спиртом та висушували на повітрі. Вихід 80–90%. У випадку біпіримідину спостерігали утворення комплексів у вигляді дрібнокристалічних сполук. Монокристали отримували перекристалізацією із гарячого ізопропанольного розчину при повільному охолодженні. Для цього гарячий розчин наливали в пробірку та поміщали у вузький дюар, заповнений водою (60 °С). Зверху дюар накривали, залишаючи між пробіркою і кришкою невеликий простір. Через одну добу на стінках кристалізувалися комплекси, які виділяли і висушували на повітрі. Вихід — близько 40%.

*Синтез комплексів складу  $\text{Ln}_2(\text{L}^2)_6\text{Віруг}$*  проводили в ізопропанольно-ацетонових розчинах за схемою



де Ln — La, Nd, Eu, Gd, Er, Y. Методика синтезу комплексів аналогічна синтезу  $\text{Ln}(\text{L}^1)_3\text{Phen}$ . Вихід 70–80%.

Отримані комплекси було проаналізовано на вміст металу методом трилонометричного титрування з індикатором ксиленоловим помаранчевим [8]. Результати титрування відповідають загальним формулам  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{HL}^1)_3$ ,  $\text{Ln}(\text{L}^1)_3\text{Phen}$ ,  $\text{Ln}(\text{L}^1)_3\text{Віруг}$ ,  $\text{Ln}_2(\text{L}^2)_6\text{Віруг}$ . Для координаційних сполук складу  $\text{Ln}(\text{L}^1)_3\text{Віруг}$  й  $\text{Ln}_2(\text{L}^2)_6\text{Віруг}$  було додатково проведено елементний аналіз та показано відповідність наведеним формулам.

Аналізуючи положення і співвідношення інтенсивностей рефлексів на дифрактограмах для синтезованих комплексів, було зроблено припущення про ізоструктурність сполук для кожного окремого типу в межах рядів лантаноїдів. Усі синтезовані координаційні сполуки мають кристалічну природу, стійкі на повітрі та забарвлені відповідно до акваіонів  $\text{Ln}(\text{III})$ , добре розчинні в метиловому, ізопропіловому спиртах, ацетоні, ДМФА, ДМСО, гірше в неполярних апротонних розчинниках і нерозчинні у воді.

**Результати та їх обговорення.** Попередні дослідження показали, що в більшості випадків КАФ ліганди у нейтральній формі координуються монодентатно через атом оксигена фосфорильної групи, а в депротонованому стані — бідентатно-циклічно через атом оксигена фосфорильної та карбонільної груп з утворенням шестичленних металоциклів [9, 10]. ІЧ спектральним критерієм координації ліганду в отриманих нітратних комплексах лантаноїдів  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{HL}^1)_3$  є зсув частоти валентних коливань фосфорильної групи  $\nu(\text{P}=\text{O})$  в область низьких частот при порівнянні ІЧ-спектрів “вільних” лігандів і синтезованих координаційних сполук. Величина такого зсуву  $\Delta\nu(\text{PO})$  становить 55–70  $\text{см}^{-1}$ ; смуги коливань карбонільних груп зазнають невеликого зсуву (5–10  $\text{см}^{-1}$ ) у високочастотну область (для ліганду  $\text{HL}^1$   $\nu(\text{PO}) = 1230 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu(\text{CO}) = 1728 \text{ см}^{-1}$ ). На основі цих даних можна зробити висновок, що карбонільний атом оксигена не бере участі в утворенні координаційного зв'язку в металокомплексах складу  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{HL}^1)_3$ . Широка смуга поглинання, що пов'язана з коливанням групи N–H, зміщена в область 3260–3270  $\text{см}^{-1}$  у порівнянні зі спектром вільного ліганду (3080  $\text{см}^{-1}$ ).

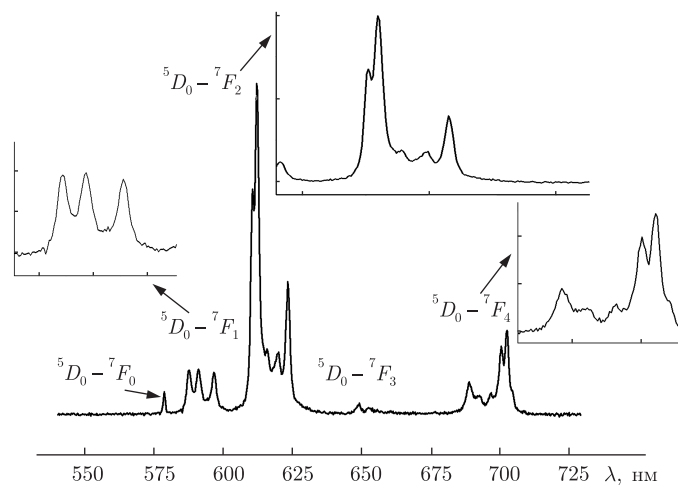


Рис. 1. Спектр люмінесценції комплексу  $\text{Eu}(\mathbf{L}^1)_3\text{Vіrуг}$  при 9,5 К

ГЧ спектральним критерієм координації лігандів у сполуках  $\text{Ln}(\mathbf{L}^1)_3\text{Phen}$  й  $\text{Ln}(\mathbf{L}^1)_3\text{Vіrуг}$  є зсув частот валентних коливань карбонільної  $\nu(\text{C}=\text{O})$  та фосфорильної груп  $\nu(\text{P}=\text{O})$  в область низьких частот при порівнянні ГЧ-спектрів натрієвої солі ліганду  $\mathbf{NaL}^1$  і синтезованих координаційних сполук:  $\Delta\nu(\text{C}=\text{O}) = 15\text{--}30\text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta\nu(\text{P}=\text{O}) = 75\text{--}95\text{ cm}^{-1}$  (для  $\mathbf{NaL}^1$   $\nu(\text{P}=\text{O}) = 1210\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1640\text{ cm}^{-1}$ ). У спектрі натрієвої солі ліганду та в спектрах комплексних сполук  $\text{Ln}(\mathbf{L}^1)_3\text{Phen}$  й  $\text{Ln}(\mathbf{L}^1)_3\text{Vіrуг}$  в області  $3000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$  не спостерігається смуг поглинання  $\nu(\text{OH})$  й  $\nu(\text{NH})$ , що свідчить про координацію  $\text{N,N}'$ -дипіролідіно- $\text{N}''$ -трихлороацетилфосфортриаміду в ацидо-формі та про відсутність у складі комплексу молекул розчинника та води. Зробити висновок про координацію фенантроліну та біпіримідину з ГЧ-спектрів не вдалося, через малу інтенсивність їх смуг поглинання і перекривання із смугами фосфорильного ліганду.

При порівнянні ГЧ-спектрів синтезованих комплексів складу  $\text{Ln}_2(\mathbf{L}^2)_6\text{Vіrуг}$  зі спектром натрієвої солі ліганду  $\mathbf{NaL}^2$  можна припустити, що фосфорильні ліганди координовані бідентатно через атоми оксигена фосфорильної та карбонільної груп. Зсув валентних коливань  $\nu(\text{C}=\text{O})$  та  $\nu(\text{P}=\text{O})$  становить  $10\text{ cm}^{-1}$  та  $30\text{--}40\text{ cm}^{-1}$  відповідно (для ліганду  $\mathbf{HL}^2$   $\nu(\text{P}=\text{O}) = 1270\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1732\text{ cm}^{-1}$ , для  $\mathbf{NaL}^2$   $\nu(\text{P}=\text{O}) = 1200\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1625\text{ cm}^{-1}$ ). Відсутність смуг поглинання в області вище  $3000\text{ cm}^{-1}$  є свідченням координації ліганду в депротонованій формі.

Для координаційних сполук європію  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\mathbf{HL}^1)_3$ ,  $\text{Eu}(\mathbf{L}^1)_3\text{Phen}$ ,  $\text{Eu}(\mathbf{L}^1)_3\text{Vіrуг}$ ,  $\text{Eu}_2(\mathbf{L}^2)_6\text{Vіrуг}$  було проведено люмінесцентні дослідження. Спектри люмінесценції для наведених комплексів записували при збудженні монохроматичним випромінюванням із довжинами хвиль, що відповідають положенням максимумів смуг у спектрах збудження фотолюмінесценції. Для всіх сполук спостерігається інтенсивна червона люмінесценція, в спектрах якої найбільшу інтенсивність мають смуги в області 610–630 нм, що зумовлені переходами із збудженого електронного рівня  $^5D_0$  на основний електронний рівень  $^7F_2$ , та спектральні ділянки меншої інтенсивності в діапазонах 575–585, 585–600, 650–675 і 680–710 нм, які зумовлені переходами  $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ , де  $j = 0, 1, 3$  і  $4$  відповідно (рис. 1–4). У спектрах  $\text{Eu}(\mathbf{L}^1)_3\text{Vіrуг}$  та  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\mathbf{HL}^1)_3$  відносна інтенсивність переходу  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  значно вища, ніж для інших сполук, контур смуги цього переходу має вигляд простої симетричної кривої. Спостереження тільки однієї лінії в області переходу  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  зазвичай використовується як критерій

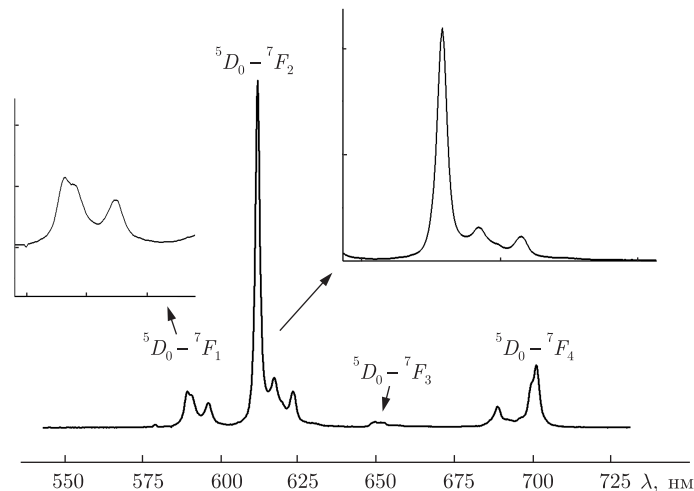


Рис. 2. Спектр люмінесценції комплексу  $\text{Eu}(\mathbf{L}^1)_3\text{Phen}$  при 305,6 К

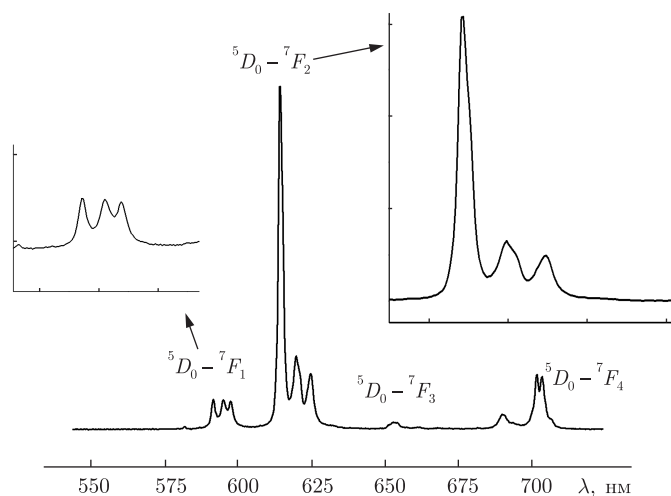


Рис. 3. Спектр люмінесценції комплексу  $\text{Eu}_2(\mathbf{L}^2)_6\text{Virut}$  при 12 К

прояву одного типу центрів люмінесценції. Одинарна смуга переходу  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  спостерігається і в спектрах люмінесценції сполук  $\text{Eu}(\mathbf{L}^1)_3\text{Phen}$ ,  $\text{Eu}_2(\mathbf{L}^2)_6\text{Virut}$ , однак їх відносна інтенсивність невелика. Висока інтенсивність ліній, зумовлених електродипольним переходом  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ , порівняно з відносно низькою інтенсивністю магнітно-дипольного переходу  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ , дозволяє припустити низьку симетрію оточення європію (III) у комплексах та нецентросиметричний характер цього оточення для всіх досліджених сполук.

Добре відомо, що найближче оточення слабо впливає на положення рівнів  $4f^n$ -електронної конфігурації іонів лантанодів, однак під дією кристалічного поля оточення ці рівні, зумовлені кулонівською та спіно-орбітальною взаємодіями, розщеплюються. На основі аналізу величин розщеплення можна оцінювати симетрію оточення центру люмінесценції. На якісному рівні це можна зробити без визначення параметрів кристалічного поля, обмежившись зіставленням експериментальної кількості компонент розщеплення рівнів з різним квантовим числом  $J$  з їх теоретично можливою кількістю (табл. 1).

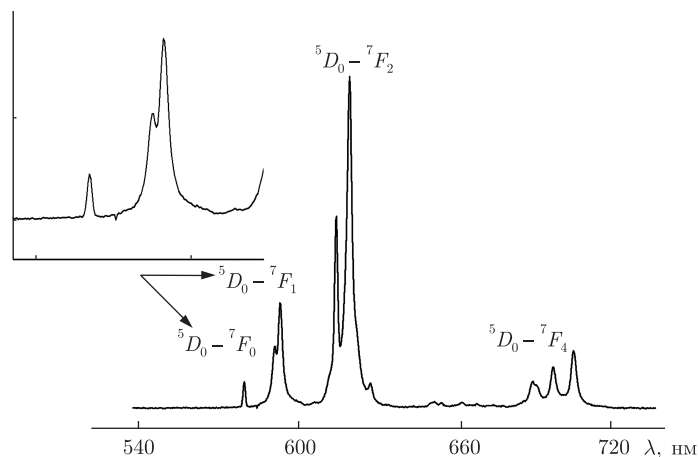


Рис. 4. Спектр люмінесценції комплексу  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\mathbf{HL}^1)_3$  при 9,8 К

Відповідно до результатів аналізу досліджені сполуки в табл. 1 розташовано в порядку зниження симетрії. Так, для комплексу  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\mathbf{HL}^1)_3$  невелика кількість ліній на ділянках, де спостерігаються переходи  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ , де  $j = 2, 3$  і  $4$ , дозволяє зробити припущення про більш симетричне, ніж для інших досліджених сполук, близьке до тригонального оточення центрів люмінесценції. На підставі якісного аналізу штарківської структури  ${}^7F_2$ -рівня іона європію зроблено припущення щодо  $D_{3h}$  симетрії центрального атома в сполуці  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\mathbf{HL}^1)_3$  [11].

Якісна картина штарківського розщеплення переходів (див. рис. 1–3) та дані табл. 1 дають змогу віднести центри люмінесценції в сполуках  $\text{Eu}(\mathbf{L}^1)_3\text{Vipyg}$ ,  $\text{Eu}(\mathbf{L}^1)_3\text{Phen}$ ,  $\text{Eu}_2(\mathbf{L}^2)_6\text{Vipyg}$  до найнижчої симетрії. Цей факт без сумніву визначається тим, що для цих сполук на ділянці переходу  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  (585–600 нм) спостерігається по три лінії. Однак однозначно встановити тип симетрії без вимірювання поляризаційних характеристик люмінесцентного випромінювання неможливо.

Отже, синтезовано чотири серії ізоструктурних (у межах окремої серії) координаційних сполук лантановидів на основі представників карбаціламідофосфатних лігандів  $\mathbf{HL}^1$  й  $\mathbf{HL}^2$ . Проаналізовано положення характеристичних смуг поглинання CO- та PO-груп у ІЧ-спектрах нейтральних лігандів, їх натрієвих солей та металокомплексів. На основі отриманих даних зроблено висновок, що в сполуках  $\text{Ln}(\mathbf{L}^1)_3\text{Phen}$ ,  $\text{Ln}(\mathbf{L}^1)_3\text{Vipyg}$ ,  $\text{Ln}_2(\mathbf{L}^2)_6\text{Vipyg}$  фосфорильний ліганд координований в ацидо-формі, а в комплексі  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\mathbf{HL}^1)_3$  — в нейтральній формі. На підставі якісного аналізу картини розщеплення рівнів у спектрах люмі-

Таблиця 1. Кількість компонент штарківської структури рівнів іонів  $\text{Eu}(\text{III})$  у кристалічному полі певної симетрії

| Симетрія                    | Теоретичне розщеплення |   |   |   |   | Експериментальне розщеплення                |     |   |   |      |     |
|-----------------------------|------------------------|---|---|---|---|---|-----|---|---|------|-----|
|                             | $J$                    |   |   |   |   | Сполука                                     | $J$ |   |   |      |     |
|                             | 0                      | 1 | 2 | 3 | 4 |   | 0   | 1 | 2 | 3    | 4   |
| Кубічна                     | 1                      | 1 | 2 | 3 | 4 | $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\mathbf{HL}^1)_3$ | 1   | 2 | 3 | 3–4* | 4** |
| Гексагональна і тригональна | 1                      | 2 | 3 | 5 | 6 | $\text{Eu}(\mathbf{L}^1)_3\text{Phen}$      | 1*  | 3 | 4 | 3*   | 4** |
| Тетрагональна               | 1                      | 2 | 4 | 5 | 7 | $\text{Eu}_2(\mathbf{L}^2)_6\text{Vipyg}$   | 1*  | 3 | 4 | 3*   | 5** |
| Ромбічна                    | 1                      | 3 | 5 | 7 | 9 | $\text{Eu}(\mathbf{L}^1)_3\text{Vipyg}$     | 1   | 3 | 5 | 4*   | 7** |

\* — Смуги незначної інтенсивності; \*\* — смуги із сильним перекриттям компонент.

несценції комплексів європію  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\mathbf{HL}^1)_3$ ,  $\text{Eu}(\mathbf{L}^1)_3\text{Phen}$ ,  $\text{Eu}_2(\mathbf{L}^2)_6\text{Bipy}$ ,  $\text{Eu}(\mathbf{L}^1)_3\text{Bipy}$  зроблено припущення про низьку симетрію оточення центрального іона. У зазначеному ряду найбільш симетричне оточення іона європію виявлено для сполуки  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\mathbf{HL}^1)_3$ .

*Роботу виконано за підтримки Державного фонду фундаментальних досліджень МОН України.*

1. *Kido J., Okamoto Y.* Organo Lanthanide Metal Complexes for Electroluminescent Materials // *Chem. Rev.* – 2002. – **102**. – P. 2357–2368.
2. *Sokolnicki J., Wiglusz R., Radzki S. et al.* Spectroscopic behavior of hybrid materials obtained by the sol-gel technique // *Opt. Mater.* – 2004. – **26**. – P. 199–206.
3. *Coates J., Sammes P. G., Yahioglu G. R. et al.* A new homogeneous identification method for DNA // *Chem. Commun.* – 1994. – **19**. – P. 2311–2312.
4. *Bakker B. H., Goes M., Hoebe N. et al.* Luminescent materials and devices: lanthanide azatriphenylene complexes and electroluminescent charge transfer systems // *Coord. Chem. Rev.* – 2000. – **208**, No 1. – P. 3–16.
5. *Каткова М. А., Витухновский А. Г., Бочкарев М. Н.* Координационные соединения редкоземельных металлов с органическими лигандами для электролюминесцентных диодов // *Успехи химии.* – 2005. – **74**, № 12. – С. 1193–1215.
6. *Rogachev A. Yu., Minacheva L. Kh., Sergienko V. S. et al.* Synthesis, crystal structure and thermal behaviour of  $[\text{La}(\text{hfa})_3(\text{Phen})_2]$  (hfa=hexafluoroacetylacetone, Phen=o-phenanthroline) // *Polyhedron.* – 2005. – **24**. – P. 723–729.
7. *Амирханов В. М., Труш В. А.* Свойства и строение диметилового эфира трихлорацетиламидофосфорной кислоты // *Журн. общ. химии.* – 1995. – **65**, № 7. – С. 1120–1124.
8. *Шварценбах Г., Флашка Г.* Комплексометрическое титрование. – Москва: Химия, 1970. – 360 с.
9. *Овчинников В. А., Амирханов В. М., Домасевич К. В. и др.* Синтез и исследование координационных соединений лантаноидов, содержащих N,N'-тетраэтил-N''-трихлорацетилфосфортриамид и 2,2'-дипиридил. Структура трис(N,N'-тетраэтил-N''-трихлорацетилфосфортриамидо)2,2'-дипиридил-европия(III) // *Журн. неорган. химии.* – 2001. – **46**, № 4. – С. 615–622.
10. *Амирханов В. М., Капшук А. А., Овчинников В. А., Скопенко В. В.* Структура комплекса нитрата европия с ди-(диэтил)-трихлорацетилфосфортриамидом // Там же. – 1996. – **41**, № 9. – С. 1470–1475.
11. *Золн В. Ф., Коренева Л. Г.* Редкоземельный зонд в химии и биологии. – Москва: Наука, 1980. – 349 с.

*Київський національний університет  
ім. Тараса Шевченка*

*Надійшло до редакції 13.11.2008*

**K. O. Znovjyak, V. A. Ovchinnikov, O. V. Moroz, T. Yu. Sliva,  
V. P. Scherbacky, O. I. Polyakov, S. G. Nedilko, V. M. Amirkhanov**

**Synthesis and luminescent properties of lanthanide coordination  
compounds based on  
N,N'-dipyrolidine-N''-trichloroacetylphosphortriamide and  
dimethyl-N-trichloroacetylamidophosphate**

*Coordination compounds of lanthanides, perspective luminescent materials, with the general formula  $\text{Ln}(\mathbf{L}^1)_3\text{Phen}$ ,  $\text{Ln}(\mathbf{L}^1)_3\text{Bipy}$ ,  $\text{Ln}_2(\mathbf{L}^2)_6\text{Bipy}$ ,  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\mathbf{HL}^1)_3$ , where  $\mathbf{HL}^1 = \text{CCl}_3\text{C}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2]_2$  – N,N'-dipyrolidine-N''-trichloroacetylphosphortriamide,  $\mathbf{HL}^2 = \text{CCl}_3\text{C}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$ -dimethyl-N-trichloroacetylamidophosphate, Phen = 1,10-phenanthroline, Bipy = 2,2'-bipyrimidine have been synthesized, and their structure and the ligand coordination mode are characterized by element analysis and IR-spectroscopy. The luminescent properties of europium complexes have been studied.*