

УДК 546.661+543.426

В. О. Труш, О. О. Ліціс, Т. Ю. Слива, В. М. Амірханов

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, хімічний факультет,
кафедра неорганічної хімії,
вул. Льва Толстого, 12, Київ, Україна, 01033
E-mail: olena_litsis@mail.univ.kiev.ua

ГЕТЕРОЛІГАНДНІ КОМПЛЕКСИ ЛАНТАНОЇДІВ З ДИМЕТИЛ-N-ТРИХЛОРАЦЕТИЛАМІДОФОСФАТОМ

Синтезовано два ряди нових координаційних сполук з лігандом карбациламідофосфатного (КАФ) типу диметил-N-трихлорацетиламідофосфатом $\text{CCl}_3\text{C}(\text{O})\text{NHR}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$ (HL) складу $[\text{LnL}_3\cdot\text{Dipy}]$ та $[\text{LnL}_3\cdot\text{Phen}]$ (де Ln = La – Nd, Sm – Yb, Dipy – α, α' -дипіридил, Phen – 1,10-фенантролін). Склад та будову підтверджено методами елементного аналізу, $^1\text{H-NMR}$, $^{31}\text{P-NMR}$, та FT-IR спектроскопії. За допомогою методу рентгенофазового аналізу була доведена ізоструктурність комплексів у межах кожного ряду синтезованих сполук. Структуру ербієвого комплексу з α, α' -дипіридилом $[\text{ErL}_3\cdot\text{Dipy}]$ розшифровано методом повного РСтА. Координаційний поліедр Er^{3+} інтерпретований як проміжний між додекаедром Хорда і двохшапковою тригональною призмою.

Ключові слова: карбациламідофосфат, хелатуючий O,O'-ліганд, лантаноїд, фенантролін, дипіридил.

Важливим напрямком сучасної координаційної хімії є вивчення координаційно-хімічних властивостей амполідентатних хелатуючих лігандів – сполук, які містять кілька донорних центрів та, як правило, формують досить міцні комплекси, найбільш придатні для практичного використання. Висока комплексоутворююча здатність дає змогу застосовувати ці речовини для розділення металів та отримання високо чистих речовин, впливати на спектральні характеристики оптичних матеріалів, створених на основі комплексів металів [1], а також для використання їх у якості вихідних сполук в процесах газозафазового осадження (MOCVD) тонких плівок та покриттів [2]. Фосфорильні комплексоутворюючі реагенти все більше привертають увагу дослідників, що пов'язано зі швидким зростанням їх ролі в науці та техніці. Набули великого значення фосфорильні та поліфосфорильні комплексони та екстрагенти, які мають ряд суттєвих переваг перед вуглецевими прототипами [3, 4]. З 1993 року на кафедрі неорганічної хімії хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка ведуться систематичні дослідження комплексоутворення нових амідфосфатних лігандів з іонами *s*-, *p*-, *d*- та *f*-елементів та з більш складними органічними катіонами. За останні десятиліття синтезовано та досліджено велику кількість моно-, бі- та поліядерних координаційних сполук різноманітної будови.

В ході даної роботи було синтезовано два ряди нових комплексів з лігандом карбациламідофосфатного (КАФ, CAPh) типу диметил-N-трихлорацетиламідофосфатом $\text{CCl}_3\text{C}(\text{O})\text{NHR}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$ (HL) складу $[\text{LnL}_3\cdot\text{Dipy}]$ та $[\text{LnL}_3\cdot\text{Phen}]$ (де Ln = La – Nd, Sm – Yb, Dipy – α, α' -дипіридил, Phen – 1,10-фенантролін).

Зважаючи на високу спорідненість фосфорильвмісних лігандів до іонів Ln^{3+} , раніше нами було синтезовано декілька типів комплексів РЗЕ із диметил-N-трихлорацетиламідофосфатом у депротонаній формі $[\text{LnL}_3(\text{HMPA})_2]$ [5],

де НМРА – гексаметилфосфортриамід, $[\text{LnL}_3(\text{DPE})_2]$ [6], де DPE - 1,2-біс(4-піридилетилен), $\text{Na}[\text{LnL}_4]$ [7], $[\text{LnL}_3]_2\text{-}\mu(\gamma,\gamma'\text{-Dipy})$ [8]. Також відомі структури димерних комплексів з перехідними металами $[\text{CuL}_2(i\text{-prOH})_2]$ [9], $[\text{ML}_2(i\text{-prOH})_2]$, де $\text{M} = \text{Co}$ та Ni [10], $[\text{Cr}_2\text{L}_4(\text{OCH}_3)_2]$ [11], солей лужних металів $\text{Na}[\text{L}]$, $\text{Rb}[\text{L}]$, талію $\text{Tl}[\text{L}]$ та онієвих сполук $\text{PPh}_4[\text{L}]$, $(\text{PPh}_4)_2[\text{L}]\text{Br}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $(\text{PPh}_4)_2[\text{Na}_4\text{L}_6]$, $[\text{SbPh}_4\text{L}]$ [12].

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

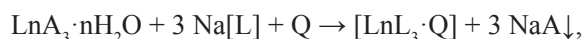
Аналіз на вміст металу у комплексах виконували за допомогою стандартних методів комплексонометричного титрування у водно-ацетонових розчинах з індикатором ксиленоловим помаранчевим [13]. ІЧ-спектри поглинання записані в діапазоні $4000\text{-}400\text{ см}^{-1}$ на Фур'є спектрофотометрі FT-IR Spectrum BX-II, Perkin Elmer. Зразки готували у вигляді таблеток з бромідом калію (о.с.ч.) або у вигляді суспензій у вазеліновому маслі.

Структурний експеримент проводили на автодифрактометрі Siemens SMART CCD (Мо- $K\alpha$ випромінювання – $l = 0.71073\text{ \AA}$, графітовий монохроматор, ω -сканування). Кристалічну структуру було розшифровано методом важкого атома та уточнено методом найменших квадратів (МНК) в анізотропному наближенні для всіх неводневих атомів із використанням комплексу програм SDP-PLUS, SHELXS і SHELXL-93 [14, 15]. Протони метильних груп не уточнювались і тому задавались геометрично. Трихлорометильна група демонструє типове ротаційне статистичне розупорядкування; уточнення даного розупорядкування було можливим із використанням різних заселеностей відповідних позицій. Так, часткові заселеності атомів хлору в розупорядкованих групах $-\text{CCl}_3$ структури $[\text{ErL}_3\cdot\text{Dipy}]$ склали 0.315 і 0.685, 0.7998 та 0.2002.

Синтез комплексів $[\text{LnL}_3\cdot\text{Dipy}]$ та $[\text{LnL}_3\cdot\text{Phen}]$

Диметил-*N*-трихлорацетиламідодифосфат та його натрієва сіль $\text{Na}[\text{L}]$ були синтезовані та ідентифіковані згідно з методикою [16].

Синтези комплексних сполук лантанодів складу $[\text{LnL}_3\cdot\text{Dipy}]$ та $[\text{LnL}_3\cdot\text{Phen}]$ були проведені виходячи з натрієвої солі $\text{Na}[\text{L}]$ за наступною методикою: 0.001 моль гідратованого хлориду або нітрату РЗЕ розчиняли у 10-15 мл ацетону при нагріванні, потім доливали його до розчину 0.8773 г (0.003 моль) $\text{Na}[\text{L}]$ в 15 мл ацетону. Спостерігалось миттєве випадіння осаду NaCl (NaNO_3). Туди ж вносили сухий α,α' -дипіридил або 1,10-фенантролін у кількості, еквівалентній солі лантаноду, і доводили розчин до кипіння. Приблизно через годину відфільтровували осад NaCl (NaNO_3), фільтрат ставили на кристалізацію до вакуум-ексикатору над CaCl_2 . Через декілька дб із розчину випадали прозорі, добре огранені великі кристали комплексу. Їх відфільтровували, промивали невеликою кількістю холодного абсолютного ефіру та сушили на повітрі протягом трьох годин. Вихід комплексів складав ~ 80 – 85 % від теоретичного. За результатами елементного аналізу склад комплексів відповідає формулі $\text{LnL}_3\cdot\text{Q}$.



де $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm} - \text{Yb}$;

$\text{A} = \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-$; $\text{Q} = \alpha,\alpha'$ -дипіридил або 1,10-фенантролін.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Положення характеристичних смуг в ІЧ спектрах синтезованих координаційних сполук $[LnL_3 \cdot Dipu]$ та $[LnL_3 \cdot Phen]$ свідчать про бідентатну координацію КАФ-лігандів у депротонованому стані (табл. 1, 2).

Таблиця 1

Основні смуги поглинання в ІЧ спектрах координаційних сполук $[LnL_3 \cdot Dipu]$

Ліганд		$[LnL_3 \cdot Dipu]$							Віднесення
α, α' -Dipu	H[L]	Pr	Nd	Sm	Eu	Tb	Ho	Tm	
3050	3080								$\nu(N-H)$
	2958	2955	2960	2960	2960	2960	2960	2960	$\nu(C-H)_{аром}$
1580	2885	2850	2850	2850	2850	2850	2850	2850	$\nu_{as}(C-H)$
	1732	1610	1610	1612	1615	1615	1620	1627	$\nu_s(C-H)$
1560	1500	1495	1495	1495	1495	1495	1500	1500	$\nu_{as}(C=N)$
1450	1480	1480	1480	1480	1480	1480	1485	1485	$\nu_s(C=N)$
1415	1465	1460	1465	1460	1460	1460	1470	1470	$\nu_{as}(C=C)$
1250	1440	1440	1440	1440	1440	1440	1445	1445	$\nu_s(C=C)$
	1450	1365	1365	1365	1365	1365	1370	1375	$\nu(C-N)_{Амід-2}$
990	1270	1245	1245	1245	1245	1245	1245	1245	$\nu(C-N)+\nu(C-C)$
	1060	1190	1190	1190	1190	1190	1190	1190	$\rho(CH_3)$
835	1060	1150	1155	1160	1160	1160	1165	1170	$\nu(P=O)$
	835	1040	1040	1040	1040	1040	1040	1040	$\nu(P-O)_{естер}$
	735	1015	1015	1015	1015	1015	1015	1015	$\delta(CCN)_{Амін}$
675	835	825	825	825	825	825	830	830	$\nu(P-N)$
	675	735	730	730	730	730	730	730	$\delta(POC)_{естер}$
	675	680	680	680	680	680	680	680	$\nu_s(C-Cl)$

Припущення щодо координування карбонільної групи до іона лантанюїду підтверджується присутністю в спектрах комплексів характерного низькочастотного зсуву смуги поглинання $\nu(C=O)$ відносно спектру протонованого ліганду. В даному випадку $\Delta\nu(CO)$ становить 105-122 cm^{-1} для ряду дипіридилатних комплексів (табл. 1) і 112-132 cm^{-1} для фенантролінатних сполук (табл. 2). В останньому ряді, наприклад, для комплексів лантану і празеодиму спостерігається найбільший зсув даної частоти у порівнянні з усіма відомими комплексами на основі диметил-N-тихлорацетиламідфосфату, і він становить 132 cm^{-1} . Цей факт можна пояснити π -дативною взаємодією іона металу з молекулою фенантроліну, що координується бідентатно-циклічно через атоми азоту. Для дипіридилатного ряду зсув $\nu(C=O)$ дещо менший – в середньому 117 cm^{-1} .

З іншого боку, для частини комплексів $[LnL_3 \cdot Phen]$, де $Ln = Sm - Tm$, в ІЧ-спектрах спостерігається уширення смуги коливання $\nu(C=O)$ та розщеплення її на декілька складових (кількість складових дорівнює трьом і напівширина піку в середньому дорівнює 10 cm^{-1}).

Віднесення смуг поглинання, котрі відповідають частотам $\nu(C=N)$ і $\nu(C=C)$ у координуваних дипіридилі та фенантроліні ускладнене їх малою інтенсивністю та накладанням смуг $\nu(C=O)$ та $\nu(C=N)_{Амід-2}$ фосфорильного ліганду. Можна допустити, що вони мають наступні положення у ІЧ-спектрах $[LnL_3 \cdot Dipu]$ і $[LnL_3 \cdot Phen]$ –

$\nu_{as}(C=N)$ 1500-1495 cm^{-1} , $\nu_s(C=N)$ 1485-1480 cm^{-1} , $\nu_{as}(C=C)$ 1470-1460 cm^{-1} , $\nu_s(C=C)$ 1445-1440 cm^{-1} .

Низькочастотний зсув частоти $\nu(C-N)_{\text{Амід-2}}$ в спектрах обох рядів комплексів співставимий із таким для спектрів сполук $\text{Na}[\text{LnL}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [11] і $[\text{LnL}_3(\text{HMPA})_2]$ [5] і становить 75-90 cm^{-1} у порівнянні зі спектром $\text{H}[\text{L}]$. Ця смуга лежить при ~ 1375 -1360 cm^{-1} , у більш високочастотній області ніж така сама в спектрах простих солей ($\Delta\nu(C-N) = 10$ -35 cm^{-1} для $\text{PPh}_4[\text{L}]$, $\text{Na}[\text{L}]$ і $\text{Cs}[\text{L}]$) і відчутно вище ніж у спектрах комплексів $\text{Tl}[\text{L}]$ і $\text{SbPh}_4[\text{L}]$ ($\Delta\nu(C-N) = 35$ -50 cm^{-1}).

Таблиця 2

Основні смуги поглинання в ІЧ спектрах комплексів $[\text{LnL}_3 \cdot \text{Phen}]$

Ліганд		[LnL ₃ ·Phen]						Віднесення
1,10-Phen	H[L]	La	Pr	Sm	Ho	Er	Yb	
	3080							$\nu(\text{N-H})$
3060	2958	2955	2955	2960	2960	2950	2950	$\nu(\text{C-H})_{\text{аром}}$
	2885	2850	2850	2850	2850	2850	2850	$\nu_{as}(\text{C-H})$
	1732	1600	1600	1630-1610	1615-1605	1615-1605	1620-1600	$\nu_s(\text{C-H})$
1590		1500	1500	1495	1500	1515	1520	$\nu_{as}(\text{C=O})$
1570		1470	1470	1480	1485	1470	1480	$\nu_{as}(\text{C=N})$
1510		1465	1465	1465	1470	1460	1470	$\nu_s(\text{C=N})$
1430		1430	1430	1430	1430	1425	1430	$\nu_{as}(\text{C=C})$
		1430	1430	1430	1430	1425	1430	$\nu_s(\text{C=C})$
	1450	1360	1360	1365	1370	1375	1375	$\nu(\text{C-N})_{\text{Амід-2}}$
	1190	1190	1190	1190	1190	1190	1190	$\rho(\text{CH}_3)$
	1270	1180	1180	1160	1165	1160	1180	$\nu(\text{P=O})$
	1060	1040	1040	1040	1040	1045	1050	$\nu(\text{P-O})_{\text{естер}}$
990		1010	1010	1000	1010	1010	1010	$d(\text{CCN})_{\text{Амін}}$
	835	830	830	830	830	830	830	$\nu_{as}(\text{C-Cl})$
		735	735	730	730	735	735	$d(\text{POC})_{\text{естер}}$
	675	680	680	680	680	680	680	$\nu_s(\text{C-Cl})$

Стосовно частоти коливання $\nu(\text{P=O})$ можна стверджувати, що спектральні дані по дипіридилатних комплексах цілком узгоджуються з даними для комплексів складу $[\text{LnL}_3(\text{HMPA})_2]$. Спостерігається монотонне підвищення частоти коливання $\nu(\text{P=O})$ в спектрах ряду $[\text{LnL}_3 \cdot \text{Dipy}]$ від легких до важких лантаноїдів, хоча середні значення частот коливань в даному випадку дещо зменшені ($\Delta(\text{P=O}) \approx 15 \text{ cm}^{-1}$ порівняно з $[\text{LnL}_3(\text{HMPA})_2]$). Це можна пояснити наявністю менших стеричних перешкод, котрі спричиняються азиновим лігандом на $[\text{L}]$, або складним характером перерозподілу електронної густини у системі $[\text{LnL}_3 \cdot \text{Dipy}]$. У ряді спектрів фенантролінатних комплексів, низькочастотні зсуви даної частоти коливання проявляють немонотонний характер.

Структурне дослідження координаційної сполуки складу $[\text{ErL}_3 \cdot \text{Dipy}]$

Координаційні сполуки лантаноїдів з диметил-N-трихлорацетиламідодифосфатом складу $[\text{LnL}_3]$ здатні приєднувати не тільки монодентатні нейтральні ліганди, такі, наприклад як HMPA [5], а й бідентатні гетероароматичні – α, α' - Dipy та 1,10-Phen. Як наслідок, координаційна сфера центрального атома (ЦА) насичується

ся і утворюються стабільні комплекси молекулярної будови $[\text{LnL}_3 \cdot \text{Q}]$, де $\text{Q} = \text{Dipy}$ чи Phen . Аналогічні властивості притаманні також *трис*-ацетилацетонатним комплексам лантанодів, які приєднують Dipy або Phen [17].

Таким чином, виходячи з попередніх припущень, було синтезовано ряд координаційних сполук складу $[\text{LnL}_3 \cdot \text{Dipy}]$, де $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm} - \text{Yb}$. За допомогою метода рентгенофазового аналізу була доведена ізоструктурність комплексів у межах всього ряду синтезованих сполук, методом РСтА було досліджено структуру ербієвого комплексу – $[\text{ErL}_3 \cdot \text{Dipy}]$.

На рис. 1 представлено кристалічну структуру сполуки $[\text{ErL}_3 \cdot \text{Dipy}]$. Сполука має молекулярну будову. В елементарній комірці міститься вісім молекул комплексу $[\text{ErL}_3 \cdot \text{Dipy}]$, між якими немає близьких контактів, а в міжмолекулярному просторі відсутні молекули розчинників та води.

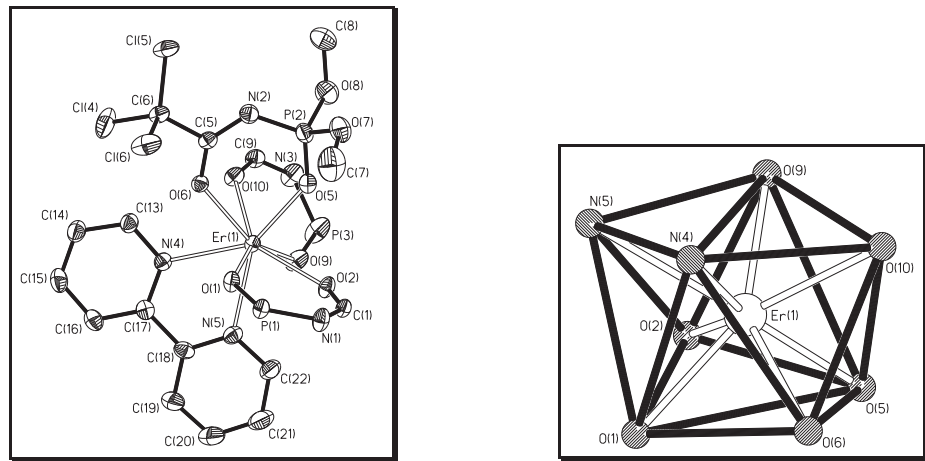


Рис. 1. а. Будова комплексу $[\text{ErL}_3 \cdot \text{Dipy}]$ (на рисунку не показано протони, трихлорметильні та метокси- групи двох лігандів); б. Будова координаційного поліедру атому ербію в комплексі $[\text{ErL}_3 \cdot \text{Dipy}]$.

Координаційна сфера атому ербію (ErO_6N_2) формується з шести атомів оксигену фосфорильних лігандів і двох атомів нітрогену α, α' -дипіридилу. Координаційний поліедр Er інтерпретовано як проміжний між додекаедром і двохшпковою тригональною призмою (ДТП) (рис. 1А). Використовуючи δ – критерій [18], було віддано перевагу викривленому додекаедру: $\delta_1 = 14.6^\circ$, $\delta_2 = 22.4^\circ$, $\delta_3 = 33.4^\circ$ і $\delta_4 = 34.4^\circ$ (відповідні кути δ в ідеальних додекаедрі та ДТП дорівнюють: $\delta_1 = \delta_2 = \delta_3 = \delta_4 = 29.5^\circ$ і $\delta_1 = 0^\circ$, $\delta_2 = 21.7^\circ$, $\delta_3 = \delta_4 = 48.2^\circ$). За допомогою додаткового ϕ – критерію вдалося чітко встановити поліедр – викривлений додекаедр Хорда: $\phi_1 = 6.4^\circ$ і $\phi_2 = 8.1^\circ$ (для ідеального додекаедру Хорда $\phi = 0$, для ідеальної ДТП $\phi = 16.1^\circ$).

Даний поліедр є характерним для лантанодів з КЧ 8 у комплексах за участю бідентатних лігандів А і Q загальної формули $[\text{LnA}_3 \cdot \text{Q}]$ та реалізується у формі $m\bar{g}g+m$ – ізомеру [18]. Наші дані цікаво було порівняти зі структурними даними для комплексу $[\text{EuX}_3 \cdot \text{Dipy}]$, де $\text{X} = \text{N}, \text{N}'$ -тетраетил- N'' -трихлорацетилфосфортриамід – аніон [19]. У випадку викривлено-додкаедричного європейського комплексу реалізується $mmm+m$ – ізомер.

Фосфорамідні ліганди [L] координовані бідентатно-циклічно через атоми кисню карбонільної та фосфорильної груп. Інтервал довжин зв'язків Er-O при фосфорильних групах складає 2.252(3)-2.289(3) Å, аналогічний інтервал при карбонільних групах – 2.355(3)-2.418(3) Å (для порівняння інтервал довжин в комплексі $\text{Na}[\text{ErL}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$: Er-O(P) = 2.26(1) – 2.32(5) Å і Er-O(C) = 2.29(1) – 2.56(1) Å [7]). Найбільшу довжину мають зв'язки Er-N (2.511(4)-2.548(4) Å), що пояснюється більшою спорідненістю фосфорильної групи до іонів лантаноїдів у порівнянні зі спорідненістю атомів нітрогену молекули дипіридилу.

Хелатні фрагменти всіх фосфорильних лігандів утворюють з центральним атомом ербію плоскі шестичленні металоцикли, що свідчить про наявність π -спряження. Відхилення від СКП, які проведені через атоми металоциклів, не перевищують 0.1 Å. З іншого боку, усереднене значення торсійного кута CNPO в хелатних вузлах дорівнює 2°, що дозволяє стверджувати про цілковиту площинність хелатного фрагменту, яка є наслідком максимальної делокалізації від'ємного заряду.

Молекула α, α' -дипіридилу є практично планарною: значення торсійного кута $\text{N}(5)\text{C}(17)\text{C}(18)\text{N}(4) = 6.2^\circ$, і при цьому п'ятичленний хелатний металоцикл має площинну будову: відхилення від СКП не перевищує 0.085 Å. Можна зробити припущення про взаємодію π -електронних хмар дипіридилільних кілець із π -електронною системою хелатного вузла, що включає атоми $\text{O}(9)\text{P}(3)\text{N}(3)\text{C}(9)\text{O}(10)$. Така взаємодія орієнтує дані системи під кутом 105° одна відносно другої (пари атомів $\text{N}(4)$ і $\text{N}(5)$ та $\text{O}(9)$ і $\text{O}(10)$, відповідно, належать паралельним прямим і формують уявний плоский чотирикутник з відхиленням від СКП, що не перевищує 0.135 Å з кутами, близькими до 90°).

Наявність π -спряження у хелатному вузлі фосфорильного ліганду ілюструється також змінами довжин зв'язків. Так, середня відстань C-O карбонільних груп і P-O фосфорильних груп у комплексі збільшена у порівнянні з такими у вільному ліганді [9] ($d(\text{C}-\text{O})_{\text{компл.}} = 1.235(5)\text{-}1.252(5)$ Å; $d(\text{C}-\text{O})_{\text{ліг.}} = 1.202(2)$ Å; $d(\text{P}-\text{O})_{\text{компл.}} = 1.479(4)\text{-}1.487(3)$; $d(\text{P}-\text{O})_{\text{ліг.}} = 1.459(2)$ Å), а збільшення порядку зв'язків P-N та N-C хелатного вузла, при виникненні π -спряження, призводить до їх скорочення в порівнянні з такими для вільного ліганду ($d(\text{P}-\text{N})_{\text{компл.}} = 1.607(5)\text{-}1.611(4)$ Å; $d(\text{P}-\text{N})_{\text{ліг.}} = 1.676(1)$ Å; $d(\text{N}-\text{C})_{\text{компл.}} = 1.288(6)\text{-}1.301(6)$ Å; $d(\text{N}-\text{C})_{\text{ліг.}} = 1.347(2)$ Å). (В даному випадку, для комплексу наводиться інтервал довжин зв'язків з найбільшим відхиленням).

Атоми фосфору мають дещо викривлену тетраедричну конфігурацію, найбільше відхилення від тетраедричного має кут OPN, який належить шестичленному металоциклу $116.0(2)\text{-}119.7(2)^\circ$, тоді як у вільному ліганді цей кут дорівнює $107.68(6)^\circ$. Карбонільні вуглецеві атоми знаходяться в sp^2 -гібридному стані.

ВИСНОВКИ

Встановлено здатність *трис*-комплексів лантаноїдів з диметил-N-трихлорацетил-амідодифосфатом (HL) приєднувати додаткові хелатуючі ліганди азинового типу з утворенням координаційних сполук молекулярного типу.

Склад та будову координаційних сполук $[\text{LnL}_3 \cdot \text{Dipy}]$ та $[\text{LnL}_3 \cdot \text{Phen}]$ охарактеризовано методами елементного аналізу, ІЧ- та NMR-спектроскопії. Для комплексу $[\text{ErL}_3 \cdot \text{Dipy}]$ проведено рентгено-структурний аналіз. На відміну від *тетракіс*-комплексів $\text{Na}[\text{LnL}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, дані сполуки не містять координованої або кристалічної

води, хоча синтезовані без застосування дегідратуєчого агента. Це свідчить про те, що хелатуючі ліганди, які входять до координаційної сфери ЦА, здатні, завдяки ентропійному ефекту, витіснити молекули води із найближчого оточення йону лантанноїду.

Отримані структурні дані підтверджують припущення, зроблені на підставі ІЧ спектрів про бідентатно-циклічний спосіб координації ліганду [L]⁻ до іонів лантанноїдів. Показана можливість отримувати координаційні сполуки лантанноїдів на основі карбациламідодифосфатних лігандів із додатковим хелатуючим лігандом азинового типу.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Скопенко В.В., Амірханов В.М., Слива Т.Ю., Ильченко И.С., Ампилова Е.Л. Различные типы металлокомплексов на основе хелатообразующих β-дикетонатов и их структурных аналогов. // Успехи химии. – 2004. – Т. 73. – № 8. – С. 797-813. <https://doi.org/10.1070/RC2004v073n08ABEH000909>
2. Purdy A.P., Berry A.D., Holm R.T., Fatemi M., Gaskill D.K. Chemical vapor deposition experiments using new fluorinated acetylacetonates of calcium, strontium, and barium. // Inorg. Chem. – 1989. – Vol. 28. – N 14. – P. 2799-2803. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ic00313a022>
3. Дятлов Н.М., Темкина В.Я., Колпакова И.Д. Комплексоны. – М.: Химия, – 1970, 417с.
4. Николотова Н.А., Карташова Н.А. Справочник по экстракции. – М.: Атомиздат, – 1976, 600с.
5. Суцук О.В., Труш В.О., Амірханов В.М., Домасевич К.В. Синтез і дослідження різнолігандних комплексів лантанноїдів з диметил-N-трихлорацетиламідодифосфатом і гексаметилфосфортриамідом. // Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка, Хімія. – 2004. – Т. 41. – С.12-15.
6. Мороз О.В., Труш В.О., Амірханов В.М. Синтез і дослідження координаційних сполук РЗЕ полімерної будови на основі диметил-N-трихлорацетиламідодифосфату та 1,2-біс(4-піридилетилену). // Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка, Хімія. – 2006. – Т. 43. – С. 31-34.
7. Труш В.А., Амірханов В.М., Капишук А.А., Скопенко В.В. Свойства и строение анионных комплексов лантаноидов с диметилловым эфиром трихлорацетил-амидофосфорной кислоты. // Журн. неорган. химии. – 1996. – Т. 41. № 12. – С. 2052-2057.
8. Trush V.A., Swiatek-Kozłowska J., Skopenko V.V., Amyrhanov V.M. A new binuclear lutetium (III) dimethyl-N-trichloroacetylamidophosphate complex with a g,g'-dipyridyl bridge, {Lu[CCl₃C(O)NP(O)(OCH₃)₂]₂·m(g,g'-dipy)}. // Z. Naturforsch. – 2001. – Vol. 56b. – P. 249-254. <https://doi.org/10.1515/znb-2001-0306>
9. Trush E.A., Amirkhanov V.M., Ovchinnikov V.A., Swiatek-Kozłowska J., Lanikina K.A., Domasevitch K.V. Metal carbacylamidophosphates: ability of coordination patterns to di- and polymerization. // Polyhedron. – 2003. – Vol. 22. – P. 1221-1229. [http://dx.doi.org/10.1016/S0277-5387\(03\)00128-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0277-5387(03)00128-1)
10. Bundya E.A., Amirkhanov V.M., Ovchinnikov V., Trush V.A., Domasevitch K.V., Sieler J., Skopenko V.V. b-Diketones and their analogs: stabilization of the dimeric M₂{L₄(D)₂ (M = Co, Ni) core in the complexes with dimethyl-N-trichloroacetylamidophosphate {CCl₃C(O)NP(O)(OCH₃)₂}⁻. // Z. Naturforsch. – 1999. – Vol. 54b. – P. 1033-1038. <https://doi.org/10.1515/znb-1999-0810>
11. Труш В.О., Труш С.А., Домасевич К.В., Амірханов В.М. Структура молекулярного димерного алкоксомплексу хрому (III) з диметил-N-трихлорацетиламідодифосфатом. // Доповіді Національної академії наук України. – 2008. – № 12. – С. 130-135. <https://dopovidi.nas.gov.ua/2008-12/08-12-25.html>
12. Trush V.A., Gubina K.E., Amirkhanov V.M., Swiatek-Kozłowska J., Domasevitch K.A. Spectroscopic and crystal structure data of the alkali-, thallium (I) and onic-salts of dimethyl-N-trichloroacetylamidophosphate. // Polyhedron. – 2005. – Vol. 24. – P. 1007-1014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2005.01.023>
13. Lyle S.J., Rahman Md.M. Complexometric titration of yttrium and the lanthanons – I: A comparison of direct methods // Talanta. – 1963. – Vol. 10, N 11. – P. 1177-1182. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(63\)80170-8](https://doi.org/10.1016/0039-9140(63)80170-8)
14. Sheldrick G.M. Phase annealing in SHELX-90: direct methods for larger structures // Acta Crystallogr. – 1990. – Vol. A46, N 6. – P. 467-473. <https://doi.org/10.1107/S0108767390000277>
15. Sheldrick G.M. SHELXL-93. A system of computer programs for X-ray structure determination., University of Göttingen, Göttingen, Germany. – 1993.
16. Амірханов В.М., Труш В.А. Свойства и строение диметиллового эфира трихлорацетил-амидофосфорной кислоты. // Журн. общей химии. – 1995. – № 7. – С. 1120-1124.
17. Корытний Е.Ф., Дзюбенко Н.Г., Асланов Л.А., Мартыненко Л.И. О структуре аддукта трис-(дипивалоилметанато)неодима(III) с а,а'-дипиридиллом. // Журн. неорган. химии. – 1981. – Т. 26, № 1. – С. 72-75.
18. Порай-Кошиц М.А., Асланов Л.А. Некоторые аспекты стереохимии восьмикоординационных комплексов. // Журн. структ. химии. – 1972. – Т. 13, № 2. – С. 266-276.

19. Овчинников В.А., Амирханов В.М., Домасевич К.В. Синтез и исследование координационных соединений лантанидов, содержащих *N,N'*-тетраэтил-*N*-трихлорацетилфосфортриамид и 2,2'-дипиридил. Структура трис(*N,N'*-тетраэтил-*N*-трихлорацетилфосфортриамидо)2,2'-дипиридил-европия (III). // Журн. неорганической химии. – 2001. – Т. 46, № 4. – Т. 615-622.

Стаття надійшла до редакції 24.03.2017

В. А. Труш, Е. О. Лицис, Т. Ю. Слива, В. М. Амирханов

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченка, химический факультет, кафедра неорганической химии, ул. Льва Толстого, 12, Киев, Украина, 01033
E-mail: olena_litsis@mail.univ.kiev.ua

ГЕТЕРОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНОИДОВ С ДИМЕТИЛ-*N*-ТРИХЛОРАЦЕТИЛАМИДОФОСФАТОМ

Синтезированы два ряда новых координационных соединений с лигандом карбациламидофосфатного (КАФ) типа диметил-*N*-трихлорацетиламидофосфатом $\text{CCl}_3\text{C}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$ (HL) состава $[\text{LnL}_3 \cdot \text{Dipy}]$ и $[\text{LnL}_3 \cdot \text{Phen}]$ (где Ln = La – Nd, Sm – Yb, Dipy – α, α' -дипиридил, Phen – 1,10-фенантролин). Состав и строение подтверждены методами элементного анализа, $^1\text{H-NMR}$, $^{31}\text{P-NMR}$, и FT-IR спектроскопии. При помощи метода рентгенофазового анализа была установлена изоструктурность комплексов в пределах каждого ряда синтезированных соединений. Структура эрбиевого комплекса с α, α' -дипиридилем $[\text{ErL}_3 \cdot \text{Dipy}]$ расшифрована методом полного РСТА. Координационный полиэдр Er^{3+} интерпретирован как промежуточный между додекаэдром Хорда и двухшапочной тригональной призмой.

Ключевые слова: карбациламидофосфат, хелатирующий O,O'-лиганд, лантаноид, фенантролин, дипиридил.

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

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Inorganic Chemistry Department, 12, Lva Tolstogo Str., Kyiv 01033, Ukraine
E-mail: olena_litsis@mail.univ.kiev.ua

HETEROLEPTIC LANTHANIDE COMPLEXES WITH THE CAPH-TYPE LIGAND DIMETHYL-*N*- TRICHLORACETYLAMIDO-PHOSPHATE

A series of heteroleptic lanthanide complexes $[\text{LnL}_3 \cdot \text{Dipy}]$ and $[\text{LnL}_3 \cdot \text{Phen}]$ (Ln = La – Nd, Sm – Yb, Dipy – α, α' -dipyridile, Phen – 1,10-phenanthroline, HL (CAPH type ligand) = dimethyl-*N*-trichloroacetyl-amido-phosphate, $\text{CCl}_3\text{C}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$) has been synthesized. The complexes have been characterized by means of the elemental analyse, X-ray diffraction, FT-IR and NMR spectroscopy. Crystal structure of $[\text{ErL}_3 \cdot \text{Dipy}]$ has been determined. Cell edge parameters: $a = 11.9821(7) \text{ \AA}$, $b = 21.459(1) \text{ \AA}$, $c = 31.985(2) \text{ \AA}$, $\beta = 96.096(1)^\circ$, $V = 8177.8(8) \text{ \AA}^3$, $Z=8$, monoclinic, space group C2/c. Two CAPH ligands are coordinated *via* oxygen atoms of phosphoryl and carbonyl groups, forming six-membered cycles. The Ln-O(P) bonds are shorter than the Ln-O(C) bonds because of stronger affinity of the phosphoryl group for lanthanides. The Lippard-Russ and δ -criteria were used to characterize the erbium ion coordination polyhedron, it can be described as a distorted Hoard's dodecahedron, $\text{m}g\text{g}+\text{m}$ isomer.

Keywords: carbacylamidophosphate, chelating O,O'-ligand, lanthanide, dipyridile, phenanthroline.

REFERENCES

1. Skopenko V.V., Amirkhanov V.M., Sliva T.Yu., Il'chenko I.S., Ampilova E.L. *Various types of metal complexes based on chelating β -diketones and their structural analogues*. Russ. Chem. Rev., 2004, vol. 73, no 8, pp. 737-752. <https://doi.org/10.1070/RC2004v073n08ABEH000909>
2. Purdy A.P., Berry A.D., Holm R.T., Fatemi M., Gaskill D.K. *Chemical vapor deposition experiments using new fluorinated acetylacetonates of calcium, strontium, and barium*. Inorg. Chem., 1989, vol. 28, no 14, pp. 2799-2803. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ic00313a022>
3. Dyatlov N.M., Temkina V.Ya., Kolpakova I.D. *Complexones*. Moscow, Himiya, 1970, 417p. (in Russian)
4. Nikolotova N.A., Kartashova N.A. *Directory on extraction*. Moscow, Atomizdat, 1976, 600p. (in Russian)
5. Suschik O.V., Trush V.A., Amirkhanov V.M., Domasevitch K.V. *Synthesis and study of mixed-ligand complexes of lanthanides with dimethyl-N-trichloroacetylamidophosphate and hexamethylphosphortriamide*. Taras Shevchenko National University of Kyiv: Chemistry Bulletin., 2004, vol. 41, pp. 12-15. (in Ukrainian)
6. Moroz O.V., Trush V.A., Amirkhanov V.M. *Synthesis and investigation of REE polymer structure based on dimethyl-N-trichloroacetylamidophosphate and 1,2-bis (4-pirydylethylene)*. Taras Shevchenko National University of Kyiv: Chemistry Bulletin., 2006, vol. 43, pp. 31-34. (in Ukrainian)
7. Trush V.A., Amirkhanov V.M., Kapshuk A.A., Skopenko V.V. *Properties and structure of anionic complexes of lanthanides with dimethyl ester of trichloroacetyl-amidophosphoric acid*. J. Inorg. Chem., 1996, vol. 41, no 12, pp. 2052-2057. (in Russian)
8. Trush V.A., Swiatek-Kozłowska J., Skopenko V.V., Amirkhanov V.M. *A new binuclear lutetium (III) dimethyl-N-trichloroacetylamidophosphate complex with a g,g'-dipyridyl bridge, $\{Lu[CCl_3C(O)NP(O)(OCH_2)_2]_2\}_2 \cdot m(g,g'-dipy)$* . Z. Naturforsch., 2001, vol. 56b, pp. 249-254. <https://doi.org/10.1515/znb-2001-0306>
9. Trush E.A., Amirkhanov V. M., Ovchynnikov V. A., Swiatek-Kozłowska J., Lanikina K.A., Domasevitch K.V. *Metal carbacylamidophosphates: ability of coordination patterns to di- and polymerization*. Polyhedron, 2003, vol. 22, pp. 1221-1229. [http://dx.doi.org/10.1016/S0277-5387\(03\)00128-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0277-5387(03)00128-1)
10. Bundya E.A., Amirkhanov V.M., Ovchynnikov V., Trush V.A., Domasevitch K. V., Sieler J., Skopenko V.V. *b-Diketonates and their analogs: stabilization of the dimeric $M_2\{L\}_2(D)_2$ ($M = Co, Ni$) core in the complexes with dimethyl-N-trichloroacetylamidophosphate $\{CCl_3C(O)NP(O)(OCH_2)_2\}_2$* . Z. Naturforsch., 1999, vol. 54b, pp. 1033-1038. <https://doi.org/10.1515/znb-1999-0810>
11. Trush V.A., Trush E.A., Domasevitch K.V., Amirkhanov V.M. *Dimeric molecular structure of chromium (III) alkoxokomplex with dimethyl-N-trichloroacetylamidophosphate*. Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine., 2008, no 12, pp. 130-135. <https://dopovidi.nas.gov.ua/2008-12/08-12-25.html> (in Ukrainian)
12. Trush V.A., Gubina K.E., Amirkhanov V.M., Swiatek-Kozłowska J., Domasevitch K. A. *Spectroscopic and crystal structure data of the alkali-, thallium (I) and onic-salts of dimethyl-N-trichloroacetylamidophosphate*. Polyhedron., 2005, vol. 24, pp. 1007-1014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2005.01.023>
13. Lyle S.J., Rahman Md.M. *Complexometric titration of yttrium and the lanthanons – I: A comparison of direct methods*. Talanta., 1963, vol. 10, no. 11, pp. 1177-1182. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(63\)80170-8](https://doi.org/10.1016/0039-9140(63)80170-8)
14. Sheldrick G.M. *Phase annealing in SHELX-90: direct methods for larger structures*, Acta Crystallogr., 1990, vol. A46, no 6, pp. 467-473. <https://doi.org/10.1107/S0108767390000277>
15. Sheldrick G.M. *SHELXL-93. A system of computer programs for X-ray structure determination.*, University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1993.
16. Amirkhanov V.M., Trush V.A. *Properties and structure of dimethyl ester of trichloroacetylamidophosphoric acid*. Journal of general chemistry., 1995, no 7, pp. 1120-1124. (in Russian)
17. Kory'tny'y E.F., Dzyubenko N.G., Aslanov L.A., Martynenko L.I. *On the structure of the adduct $Tris(dipivaloylmethanato)neodymium(III)$ with γ,γ' -dipyridyle*. J. Inorg. Chem., 1981, vol. 26, no 1, pp. 72-75. (in Russian)
18. Poray-Koshits M.A., Aslanov L.A. *Some aspects of the stereochemistry of eight-coordinate complexes*. J. Struct. Chem., 1972, vol. 13, no 2, pp. 266-276. (in Russian)
19. Ovchynnikov V.A., Amirkhanov V.M., Domasevitch K.V. *Synthesis and study of lanthanide coordination compounds containing N,N' -tetraethyl-N-trichloroacetylphosphoric triamide and 2,2'-dipyridyle. The structure of $tris(N, N'$ -tetraethyl-N-trichloroacetylphosphortriamido) 2,2'-dipyridyl-europium (III)*. J. Inorg. Chem., 2001, vol. 46, no 4, pp. 615-622. (in Russian)