

УДК 546.661 + 543.426

**О. О. Ліціс<sup>1</sup>, Т. Ю. Слива<sup>1</sup>, С. В. Шишкіна<sup>2</sup>, В. М. Амірханов<sup>1</sup>**<sup>1</sup>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

<sup>2</sup>НТК «Інститут монокристалів» НАН України, пр. Леніна, 60, Харків, Україна, 61001**КАТІОННІ КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ  
[Ln(Pip)<sub>2</sub>(Ph<sub>3</sub>PO)<sub>3</sub>]V(Ph)<sub>4</sub> НА ОСНОВІ 2,2,2-ТРИХЛОРО-N-  
(ДИПІПЕРИДИНФОСФОРИЛ)АЦЕТАМІДУ**

Синтезовано нові координаційні сполуки з лігандом карбаціламідофосфатного (КАФ) типу 2,2,2-трихлоро-N-(дипіперидинфосфорил)ацетамідом (HPip) складу [Ln(Pip)<sub>2</sub>(Ph<sub>3</sub>PO)<sub>3</sub>]V(Ph)<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (де Ln = La, Nd, Eu, Lu), їх склад та будову підтверджено методами елементного аналізу та FT-IR спектроскопії. Структуру [La(Pip)<sub>2</sub>(Ph<sub>3</sub>PO)<sub>3</sub>]V(Ph)<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O розшифровано методом повного РСТА. Для даного комплексу було визначено еквівалентну електропровідність та запропоновано схеми дисоціації комплексів у розведених неводних розчинах.

**Ключові слова:** карбаціламідофосфат, хелатуючий O,O'-ліганд, лантаноїд, катіонний комплекс.

Координаційні сполуки рідкісноземельних елементів (РЗЕ) привертають увагу перш за все специфікою механізму люмінесценції, обумовленою *f-f*-переходами, яка дозволяє отримати монохроматичне випромінювання [1]. Комплекси з хелатуючими лігандами, а також їх адукти з органічними основами Льюїса (Ph<sub>3</sub>PO, Phen, Dіру) успішно застосовують в якості фото- та електролюмінофорів у квантовій електроніці, електротехніці, медицині і т. д. Фізико-хімічні властивості, що визначають їх широке застосування, обумовлені особливостями будови цих сполук і, головним чином, характеристиками зв'язку метал-ліганд [2, 3]. Протягом останніх десятиліть опубліковано багато робіт, присвячених використанню комплексів лантаноїдів в технології металорганічних електролюмінесцентних приладів (MOLED) [4, 5], значна частина яких припадає на вивчення β-дикетонатних комплексів РЗЕ з додатковими лігандами-«антенами», здатними трансформувати енергію світла у збудження *f*-електронів [6, 7].

Не менш перспективними, але недостатньо вивченими в цьому напрямку, є комплекси лантаноїдів із гетерозаміщеними структурними аналогами β-дикетонів – карбаціламідофосфатами (КАФ - лігандами) – сполуками, що містять хелатуючий фрагмент C(O)NHP(O) [8-10]. **Наявність атома фосфору надає додаткові синтетичні** можливості (в порівнянні з β-дикетонами) для введення функціональних груп-«антен». Можливість утворення ацидо-форм КАФ-сполук за рахунок відщеплення при комплексоутворенні амідного протону та наявності PO- функціональної групи, що має вищу, ніж карбонільна, спорідненість до іонів лантаноїдів, дозволяють отримувати внутрішньокмлексні сполуки РЗЕ [10-13].

Раніше нами був розроблений метод синтезу 2,2,2-трихлоро-N-(дипіперидинфосфорил)ацетаміду (HPip) та стійких карбаціламідофосфатів лантаноїдів на його основі. Було показано, що ефективне комплексоутворення з РЗЕ від-

бувається за участі як нейтральної, так і депротонованої форми КАФ-ліганду. В результаті було отримано сполуки складу  $[M^{II}Cl_4(H\text{Pip})_4(i\text{-prOH})_2 \cdot 2(i\text{-prOH})]$ ,  $\text{Ln}(\text{Pip})_3(i\text{-prOH})_2$ ,  $\text{Ln}(\text{Pip})_3(\text{Phen})$  та  $\text{Ln}(\text{Pip})_3(\text{Ph}_3\text{PO})$  (де  $M^{II} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Zn}$ ; Phen – 1,10-фенантролін,  $\text{Ph}_3\text{PO}$  – трифенілфосфіноксид) [14, 8].

Основною метою представленої роботи є синтез катіонних комплексів РЗЕ на основі 2,2,2-трихлоро-N-(дипіперидинфосфорил)ацетаміду складу  $[\text{Ln}(\text{Pip})_2(\text{Ph}_3\text{PO})_3]\text{BPh}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (де  $\text{BPh}_4$ -тетрафенілборат аніон) та дослідження їх властивостей фізико-хімічними методами; встановлення структурних кореляцій з описаними раніше сполуками, дослідження впливу двох різних за природою ароматичних лігандів-«антен» на процеси збудження люмінісценції.

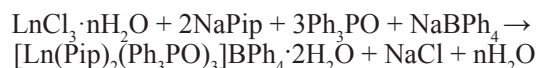
### МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Аналіз на вміст металу у комплексах виконували за допомогою стандартних методів комплексонометричного титрування у водно-ацетонових розчинах з індикатором ксиленовим помаранчевим [15]. 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. Електропровідність розчинів вимірювали на термостатованій комірці з платиновими електродами за допомогою автокомпенсаційного моста Р-5010 при температурі  $298 \pm 1\text{ К}$  та частоті перемінного струму  $1000\text{ Гц}$ . Конструкцією комірки була передбачена можливість розведення розчинів. Підготовка розчинників проводилась за описаними у літературі методиками [16].

Рентгеноструктурний аналіз (РСТА) проводили на автоматичному дифрактометрі Xcalibur-3, CCD методом  $\theta$ -сканування на  $\text{MoK}\alpha$ -випромінюванні. Дані були зібрані та оброблені за допомогою програмного пакету CrysAlis 1.171.29.9. Структури були розв'язані прямим методом з використанням комплексу програм SHELXL та SHELXS-97 і уточнені методом найменших квадратів у повноматричному анізотропному для неводневих атомів наближенні.

#### Синтез катіонних комплексів $[\text{Ln}(\text{Pip})_2(\text{Ph}_3\text{PO})_3]\text{BPh}_4$

Синтез сполук цього ряду проводили у ацетонових розчинах за обмінною реакцією між тетрафенілборатом натрію та хлоридом відповідного лантаноїду в присутності розрахованої кількості КАФ-ліганду та ортоетилформиату за схемою:



Хлорид лантаноїду (0.003 моль) розчиняли у 5 мл ацетону в присутності розрахованої кількості ортоетилформиату. Розчин кип'ятили 2-3 хвилини, після чого охолоджували до кімнатної температури та, при перемішуванні, приливали до розчину 0.001 моль  $\text{NaBPh}_4$  в 5 мл ацетону. Спостерігалось утворення незначної кількості білого дрібнокристалічного осаду  $\text{NaCl}$ , після чого цей розчин додавали до розчину 0.002 моль  $\text{NaL}$  у ацетоні (10 мл). Одразу після змішування спостерігається утворення значної кількості осаду, проте його не відфільтровували, а додавали до одержаної суміші розчин 0.003 моль  $\text{Ph}_3\text{PO}$  у ацетоні (7 мл). Через 20 хвилин осад хлориду натрію відфільтровували, а фільтрат залишали для випаровування в

ексикаторі над  $CaCl_2$ . Через 2 доби одержану кристалічну масу розчиняли при нагріванні в 5 мл ацетону та відфільтровували слідові кількості NaCl. Фільтрат знову поміщали до ексикатору. Через 1-2 доби з розчину виділяються дрібні кристали. В середньому вихід сполук складає 65-80%.

Усі виділені речовини – стійкі на повітрі кристалічні сполуки, забарвлені у кольори, відповідні акваіонам  $Ln^{3+}$ . Плавляться з розкладом у температурному інтервалі 218-230°C. Вони добре розчинні в ацетонітрилі, ацетоні, дещо гірше – в одноатомних спиртах і толуолі, зовсім нерозчинні у диетиловому етері, бензолі та гексані.

Згідно результатів трилонометричного аналізу на метал, процентний вміст лантаноїду збігається з теоретичними розрахунками (табл. 1).

Таблиця 1

Результати комплексонометричного аналізу на метал та температури топлення синтезованих сполук  $[Ln(Pip)_2(Ph_3PO)_3]BPh_4 \cdot 2H_2O$

Ln	[Ln], %		$t_{\text{топл.}}, ^\circ\text{C}$	Ln	[Ln], %		$t_{\text{топл.}}, ^\circ\text{C}$
	Розрах.	Знайд.			Розрах.	Знайд.	
La	6.7	6.5	218	Nd	7.1	7.5	230
Eu	7.3	7.7	225	Lu	8.3	8.6	224

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Положення характеристичних смуг в ІЧ спектрах синтезованих координаційних сполук свідчать про бідентатну координацію КАФ-лігандів у депротонованому стані (табл. 2).

Таблиця 2

Основні смуги поглинання в ІЧ спектрах координаційних сполук  $[Ln(Pip)_2(Ph_3PO)_3]BPh_4 \cdot 2H_2O$   $\nu, \text{cm}^{-1}$

Лантаноїд	$\nu(C=O)$	Амід II	$\nu(P=O)$	$\nu_{\text{ас}}(C-Cl)$	$\rho(PNC)$
La	1605	1332	1121, 1146	676	543
Nd	1606	1333	1122, 1143	676	543
Eu	1605	1332	1122, 1144	677	542
Lu	1608	1332	1120, 1145	678	543

У спектрі вільного 2,2,2-трихлоро-N-(дипіперидинфосфорил)ацетаміду широка смуга поглинання в області  $3027 \text{ cm}^{-1}$  відноситься до валентних коливань  $\nu(N-H)$ . Уширення цієї смуги пов'язано з тим, що протон імідної групи в HPip бере участь в утворенні водневого зв'язку з атомом оксигену фосфорильної групи сусідньої молекули [17]. Відсутність смуг поглинання в спектрах комплексів в цій області свідчить про те, що 2,2,2-трихлоро-N-(дипіперидинфосфорил)ацетамід входить до складу останніх в депротонованій формі.

В області  $1605-1608 \text{ cm}^{-1}$  спостерігаються смуги поглинання  $\nu(C=O)$  карбонільної групи. У спектрі вільного ліганду дані валентні коливання проявляються при

1729  $\text{cm}^{-1}$  [17], що є характерним для коливань карбамідного подвійного зв'язку карбон–оксиген у заміщених амідах і складних естерах карбонових кислот [18].

У спектрі НРір у області 1430  $\text{cm}^{-1}$  спостерігається інтенсивна смуга поглинання, котру ми відносимо до коливання Амід-II. Співрозмірно з  $\nu(\text{CO})$ , вона зсувається у низькі частоти у спектрах комплексів ( $\Delta \approx 100 \text{ cm}^{-1}$ ). Максимальний зсув смуги коливання фосфорильної групи у низькі частоти при переході від НРір до  $[\text{Ln}(\text{Pip})_2(\text{Ph}_3\text{PO})_3]\text{BPh}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  складає 74  $\text{cm}^{-1}$  (табл. 2). Смуга  $\nu(\text{P}=\text{O})$  від трифенілфосфіноксиду розміщена у діапазоні 1143-1146  $\text{cm}^{-1}$ , її зсув менш значний, ніж у випадку КАФ-ліганду ( $\Delta \approx 20 \text{ cm}^{-1}$ ).

Для оцінки здатності синтезованих комплексів до дисоціації було проведено кондуктометричні дослідження їх розведених ( $C = 10^{-2}$ - $10^{-4}$  М) розчинів у метанолі та ацетоні. На рис. 1 представлено графіки залежності еквівалентної електропровідності розчинів  $[\text{La}(\text{Pip})_2(\text{Ph}_3\text{PO})_3]\text{BPh}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  від їх концентрації. Прямолінійний характер залежності вказує на приналежність обох комплексів до сильних електролітів. Величини еквівалентної електропровідності  $\lambda_0$  при нескінченному розведенні свідчать про те, що комплекси є сильними електролітами складу 1:1 (для  $[\text{La}(\text{Pip})_2(\text{Ph}_3\text{PO})_3]\text{BPh}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   $\lambda_0 = 86.9 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$  у ацетоні та 68.6  $\text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$  у метанолі).

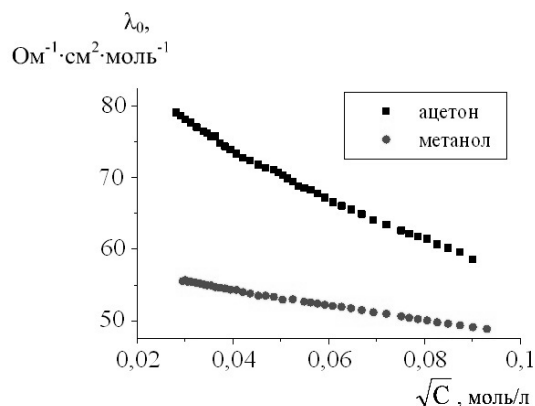


Рис. 1. Залежність еквівалентної електропровідності розчинів  $[\text{La}(\text{Pip})_2(\text{Ph}_3\text{PO})_3]\text{BPh}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  від концентрації.

Структуру синтезованих комплексів встановлено методом повного рентгеноструктурного аналізу на прикладі сполуки лантану. Комплексний катіон  $[\text{La}(\text{Pip})_2(\text{Ph}_3\text{PO})_3]^+$  зображено на рис. 2.І, взаєморозташування молекул комплексу в елементарній комірниці – на рис. 3. Як видно з рис. 2-3, комплекс складається з аніону тетрафенілборату та однозарядного катіону  $[\text{La}(\text{Pip})_2(\text{Ph}_3\text{PO})_3]^+$ . Аніони  $\text{BPh}_4^-$  мають стандартну конфігурацію та будову. Комплексний катіон (Рис. 2.І) складається з йону лантану, що оточений двома молекулами депротонованого КАФ-ліганду (Pip), координованими бідентатно-хелатним чином, та трьома молекулами  $\text{Ph}_3\text{PO}$ , що координовані монодентатно через фосфорильний оксиген. Таким чином, КЧ центрального атому = 7, а координаційне оточення лантану складається виключно з йонів оксигену.

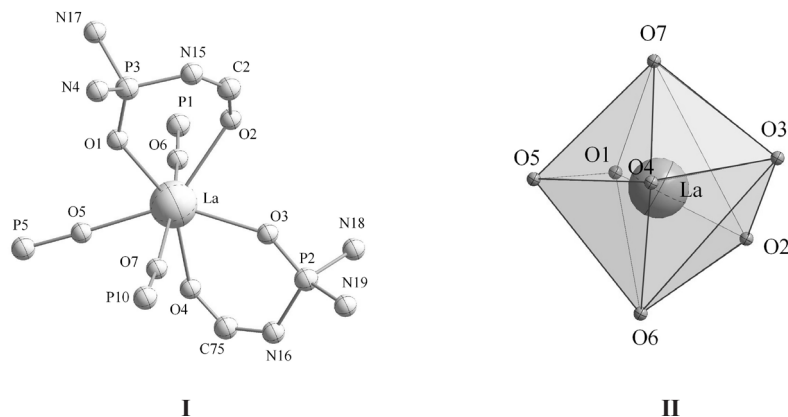


Рис. 2. **I** – Фрагмент структури комплексного катіону  $[\text{La}(\text{Pip})_2(\text{Ph}_3\text{PO})_3]^+$ . Для спрощення не показані фенільні кільця  $\text{Ph}_3\text{PO}$ ,  $\text{CCl}_3$ -групи (Pip) та  $\text{CH}_2$ -групи піперидинових замісників ( $\text{L}^1$ ); **II** – координаційний поліедр йону  $\text{La}^{3+}$ .

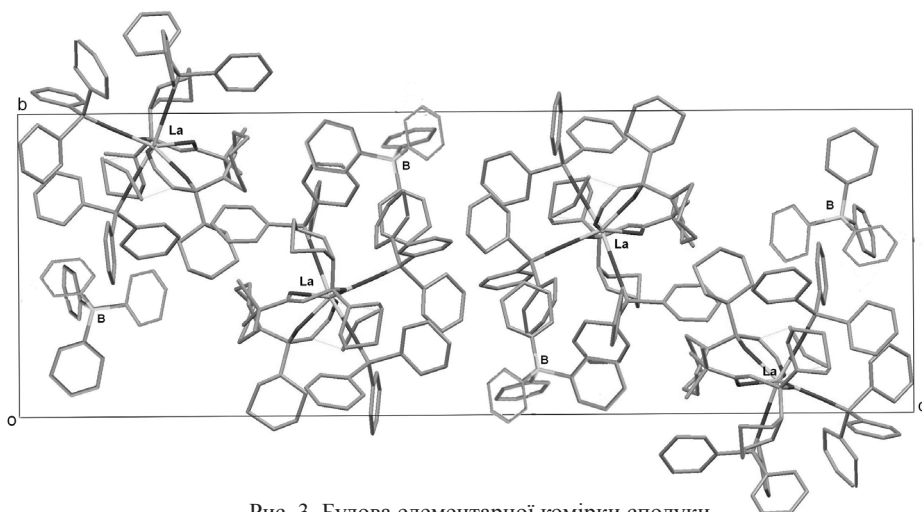


Рис. 3. Будова елементарної комірки сполуки  $[\text{La}(\text{Pip})_2(\text{Ph}_3\text{PO})_3]\text{BPh}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , проекція вздовж осі  $a$

За геометричними критеріями [19] будову координаційного поліедра йону лантану можна інтерпретувати як викривлений одношарковий октаедр (рис. 2, **II**). «Шапку» формує атом кисню  $\text{O}2$  карбонільної групи одного з КАФ-лігандів. В табл. 3 наведено значення кутів між площинами в ідеальних семивершинниках та у структурі  $[\text{La}(\text{L}^1)_2(\text{Ph}_3\text{PO})_3]\text{BPh}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Як видно з табл. 4, у всіх координаційних сполуках, що містять КАФ-ліганди у депротонаній формі, спостерігається збільшення довжин зв'язків  $\text{C}=\text{O}$  та  $\text{P}=\text{O}$  у порівнянні з вільним КАФ-лігандом (в середньому на  $0.025 \text{ \AA}$  для фосфорильної групи та на  $0.06 \text{ \AA}$  для карбонільної групи).

Таблиця 3

Критерії визначення форми поліедра для координаційного числа 7

Поліедр	$\delta_1$ [°]	$\delta_2$ [°]	$\delta_3$ [°]
Пентагональна біпіраміда, $D_{5h}$	54.4	54.4	-72.8
Одношарпковий октаедр, $C_{3v}$	24.2	24.2	24.2
Одношарпкова тригональна призма, $C_{2v}$	41.5	0.0	0.0
$[\text{La}(\text{Pip})_2(\text{Ph}_3\text{PO})_3]\text{BPh}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	24.2	34.6	11.6

Таблиця 4

Деякі геометричні параметри сполуки  $[\text{La}(\text{Pip})_2(\text{Ph}_3\text{PO})_3]\text{BPh}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Сполука	Довжина зв'язку [Å]						
	$\text{C}_1\text{-C}_2$	$\text{C}_1\text{-O}_2$	$\text{C}_1\text{-N}_1$	$\text{P-O}_1$	$\text{P-N}_1$	$\text{P-N}_{2,3}$	
HL <sup>1</sup>	1.561(3)	1.200(2)	1.349(2)	1.474(9)	1.702(9)	1.633	
$[\text{La}(\text{Pip})_2(\text{Ph}_3\text{PO})_3]\text{BPh}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^*$	1.536	1.284	1.25	1.504	1.63	1.624	
Сполука	Кути [°]						
	$\text{O}_2\text{C}_1\text{N}_1$	$\text{O}_2\text{C}_1\text{C}_2$	$\text{C}_1\text{N}_1\text{P}$	$\text{O}_1\text{PN}_1$	$\text{O}_1\text{PN}_{2,3}$	MOF	MOC
HL <sup>1</sup>	125.9(9)	118.9(9)	125.1(9)	105.6(8)	115.32	-	-
$[\text{La}(\text{Pip})_2(\text{Ph}_3\text{PO})_3]\text{BPh}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^*$	129.4	114.8	122.4	114.6	108.7	136.5	135.16

\* приведено усереднені дані для двох координуваних молекул (Pip)

Це зумовлено виникненням у хелатному циклі  $\text{LaC}(\text{O})\text{NP}(\text{O})$   $\pi$ -спряження внаслідок координації, що веде до зменшення порядку подвійних зв'язків. З цієї ж причини при комплексоутворенні підвищується кратність зв'язків фосфору та карбонільного карбону з амідним нітрогеном і, як наслідок, ці зв'язки скорочуються щонайменше на 0.05 Å. Кінцеві зв'язки  $\text{P-N}_{2,3}$  дещо подовжуються через зменшення ступеня  $p_\pi\text{-}d_\pi$  спряження між атомами фосфору та нітрогену аміно-замісників.

## ВИСНОВКИ

Аналіз результатів даної роботи дозволяє зробити наступні висновки:

1) Встановлено здатність 2,2,2-трихлоро-N-(дипіперидин-1-іл-фосфорил)-ацетаміду (HPip) утворювати катіонні комплекси  $[\text{Ln}(\text{Pip})_2(\text{Ph}_3\text{PO})_3]\text{BPh}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  з лантанноїдами та розроблено методику синтезу цих сполук.

2) Склад та будову координаційних сполук охарактеризовано методами елементного аналізу та ІЧ-спектроскопії. Для комплексу лантану проведено повний рентгеноструктурний аналіз.

3) За даними кондуктометричних досліджень встановлено, що одержані комплекси у розведених ( $C = 10^{-4}$  М) ацетонових та метанольних розчинах є сильними електролітами типу 1:1.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Bünzli J.-C. G., Piguet C. Taking advantage of luminescent lanthanide ions. // Chem. Soc. Rev. – 2005. – Vol. 34, No. 12. – P. 1048 – 1077. <http://dx.doi.org/10.1039/B406082M>
2. Kuzmina N.P., Martynenko L.I., Chugarov N.V. Synergism by sublimation of volatile lanthanide  $\beta$ -diketonates. // J. Alloys Compounds. – 2000. – Vol. 308. – P. 158 – 162. [http://dx.doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)01047-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01047-1)
3. Cotton S. Lanthanide and Actinide Chemistry. John Wiley & Sons, Ltd., 2006. – 232 p.
4. Каткова М.А., Витухновский А.Г., Бочкарев М.Н. Координационные соединения редкоземельных металлов с органическими лигандами для электролюминесцентных диодов. // Успехи химии. – 2005. – Т. 74, № 12. – С. 1193 – 1215. <http://dx.doi.org/10.1070/RC2005v074n12ABEH002481>
5. Eliseeva S.V., Bünzli J.-C.G. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences. // Chem. Soc. Rev. – 2010. – Vol. 39, N 1. – P. 189 – 227. <http://dx.doi.org/10.1039/B905604C>
6. Gusev A.N., Hasegawa M., Shimizu T., Fukawa T., Sakurai S., Nishchymenko G.A., Shul'gin V.F., Meshkova S.B., Linert W. Synthesis, structure and luminescence studies of Eu(III), Tb(III), Sm(III), Dy(III) cationic complexes with acetylacetone and bis(5-(pyridine-2-yl)-1, 2, 4-triazol-3-yl)propane. // Inorg. Chim. Acta. – 2013. – Vol. 406. – P. 279-284. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2013.04.006>
7. Vuojola J., Soukka T. Luminescent lanthanide reporters: new concepts for use in bioanalytical applications. // Methods Appl. Fluoresc. – 2014. – Vol. 2, N 1. – P. 012001. <http://dx.doi.org/10.1088/2050-6120/2/1/012001>
8. Litsis O.O., Shatrava I.O., Amirkhanov O.V., Ovchynnikov V.A., Sliva T.Y., 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, N 1. – P. 341-355. <http://dx.doi.org/10.1007/s11224-015-0701-x>
9. Litsis O.O., Ovchynnikov V.A., Sliva T.Y., Konovalova I.S., Amirkhanov V.M. Catena-Poly[sodium-di- $\mu$ -aqua-sodium-bis[ $\mu$ -2,2,2-trichloro-N-(dimorpholinophosphoryl)acetamide]]. // Acta Cryst. E: Structure Reports Online. – 2010. – Vol. 66, N 4. – P. m426-m427. <http://dx.doi.org/10.1107/S1600536810009670>
10. Trush V.A., Gubina K.E., Amirkhanov V.M., Swiatek-Kozłowska J., Domasevitch K.V. Spectroscopic and crystal structure data of the alkali-, thallium (I) and onic-salts of dimethyl-N-trichloroacetylamidophosphate. // Polyhedron. – 2005. – Vol. 24, N 9. – P. 1007-1014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2005.01.023>
11. Каряка Н.С., Труш В.А., Слива Т.Ю., Трачевський В.В., Амірханов В.М. Фотолумінесценція деяких карбациламідофосфатних комплексів європію, сенсibilізована кетоном Міхлера. // Укр. хим. журн. – 2013. – Т. 79, № 8. – С. 77 – 84.
12. Gubina K.E., Ovchynnikov V.A., Amirkhanov V.M., Fischer H., Stumpf R., Skopenko V.V. Lanthanide complexes with carbacylamidophosphates: The first registration of chelate coordination of the neutral ligand form in the structure of Di-(N,N'-tetramethyl-N''-benzoylphosphoryl-triamide)cerium(III) nitrate. // Zeitschrift für Naturforschung – Sect. B. – 2000. – Vol. 55, N 7. – P. 576-582. <http://dx.doi.org/10.1515/znb-2000-0704>
13. Rajabi M., Gholivand K., Salami R., Molaie F., Thibonnet J., Zare K., Tirani F.F., Schenk K.J. Synthesis, structural determination, theoretical studies and catalytic activity of Mn(II) complex of N-isonicotinyl phosphoric triamide ligand. // Inorganica Chimica Acta. – 2015. – Vol. 432. – P. 149-157. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2015.04.005>
14. Litsis O.O., Ovchynnikov V.A., Shishkina S.V., Sliva T.Y., Amirkhanov V.M. Dinuclear 3D metal complexes based on a carbacylamidophosphate ligand: Redetermination of the ligand crystal structure // Transition Metal Chemistry. – 2013. – Vol. 38, N 4. – P. 473-479. <http://dx.doi.org/10.1007/s11243-013-9713-9>
15. Lyle S.J., Rahman Md.M. Complexometric titration of yttrium and lanthanoids. // Talanta. – 1963. – Vol. 10, No. 6. – P. 1177-1182.
16. Беккер Г., Бергер В., Домике Г. Органикум. Практикум по органической химии. – М.: Мир, 1992. – Т. 2, 474с.
17. Litsis O.O., Ovchynnikov V.A., Scherbatskii V.P., Nedilko S.G., Sliva T.Yu., Dyakonenko V.V., Shishkin O.V., Davydov V.I., Gawryszewska P., Amirkhanov V.M. Lanthanide Mixed-Ligand Complexes of the  $[Ln(CAPH)_3(Phen)]$  and  $[La_xEu_{1-x}(CAPH)_3(Phen)]$  (CAPH = carbacyl-amidophosphate) type. Comparative Study of Their Spectral Properties. // Dalton Transactions. – 2015. Vol. 44. – P. 15508-15522. <http://dx.doi.org/10.1039/C5DT02557E>

18. Деркач Г.И., Губницкая Е.С., Шokol В.А., Кисиленко А.А. ИК-спектры трихлорфосфазоацилов и их производных. // Журн. общ. химии. – 1964. – Т. 34, № 1. – С. 82-85.
19. Kouba J.K., Wreford S.S. Distortions in Seven-Coordinate Complexes. Extension of the Dihedral Angle Method to Inequivalent Ligand Systems. // Inorg. Chem. – 1976. – Vol. 15, N 6. – P. 1463-1465. <http://dx.doi.org/10.1021/ic50160a047>

Стаття надійшла до редакції 12.05.2016

**Е. О. Літис<sup>1</sup>, Т. Ю. Слива<sup>1</sup>, С. В. Шишкіна<sup>2</sup>, В. М. Амірханов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>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  
<sup>2</sup>НТК «Институт монокристалів» НАН України, пр. Леніна, 60, Харків, Україна, 61001

### **КАТИОННЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ [Ln(Pip)<sub>2</sub>(Ph<sub>3</sub>PO)<sub>3</sub>]B(Ph)<sub>4</sub> НА ОСНОВАНИИ 2,2,2-ТРИХЛОР-N- (ДИПИПЕРИДИНФОСФОРИЛ)АЦЕТАМИДА**

Синтезированы новые координационные соединения с лигандом карбациламинодифосфатного (КАФ) типа 2,2,2-трихлор-N-(дипиперидинфосфорил)ацетамидом (HPip) состава [Ln(Pip)<sub>2</sub>(Ph<sub>3</sub>PO)<sub>3</sub>]B(Ph)<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (где Ln = La, Nd, Eu, Lu). Их строение подтверждено методами элементного анализа, FT-IR спектроскопии и рентгеноструктурно для соединения лантана. Для [La(Pip)<sub>2</sub>(Ph<sub>3</sub>PO)<sub>3</sub>]B(Ph)<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O была измерена эквивалентная электропроводность и предложены схемы диссоциации комплексов в разбавленных неводных растворах.

**Ключевые слова:** карбациламинодифосфат, хелатирующий O,O'-лиганд, лантаноид, катионный комплекс.

**О. О. Litsis<sup>1</sup>, T. Yu. Sliva<sup>1</sup>, S. V. Shishkina<sup>2</sup>, V. M. Amirkhanov<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Taras Shevchenko National University of Kyiv, Inorganic Chemistry Department, 64/13, Volodymyrska Str., Kyiv 01601, Ukraine  
E-mail: olena\_litsis@mail.univ.kiev.ua  
<sup>2</sup>SSI «Institute for Single Crystals», National Academy of Science of Ukraine, Lenina ave. 60, 61001 Khar'kov, Ukraine

### **CATIONIC COORDINATION COMPOUNDS [Ln(Pip)<sub>2</sub>(Ph<sub>3</sub>PO)<sub>3</sub>]B(Ph)<sub>4</sub> BASED ON 2,2,2-TRICHLORO-N- (DIPIPERIDIN-1-YL-PHOSPHORYL)ACETAMIDE**

A series of cationic complexes [Ln(Pip)<sub>2</sub>(Ph<sub>3</sub>PO)<sub>3</sub>]B(Ph)<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (Ln(III) = La, Nd, Eu, Lu; HPip (CAPH type ligand) = 2,2,2-trichloro-N-(dipiperidin-1-yl-phosphoryl)acetamide) has been synthesized. **The complexes have been characterized by means of the X-ray diffraction**, FT-IR spectroscopy and elemental analyse. Crystal structure of [La(Pip)<sub>2</sub>(Ph<sub>3</sub>PO)<sub>3</sub>]B(Ph)<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O has been determined. Cell edge parameters:  $a = 15.3820 \text{ \AA}$ ,  $b = 15.2050 \text{ \AA}$ ,  $c = 44.8980 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 92.98^\circ$ ,  $V = 10486.7 \text{ \AA}^3$ , space group P 2<sub>1</sub>/c. Two CAPH ligands are coordinated *via* oxygen atoms of phosphoryl and carbonyl groups, forming six-membered cycles Schemes of [La(Pip)<sub>2</sub>(Ph<sub>3</sub>PO)<sub>3</sub>]BPh<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O dissociation in nonaqueous solvents: acetone and methanol has been investigated. To determine the type of electrolyte value of electric conductivity at infinite dilution ( $\lambda_0$ ) was calculated.

**Keywords:** carbacylamidophosphate, chelating O,O'-ligand, lanthanide, cationic complex.



## REFERENCES

1. Bünzli J.-C. G., Piguet C. *Taking advantage of luminescent lanthanide ions*. Chem. Soc. Rev., 2005, vol. 34, no. 12, pp. 1048 – 1077. <http://dx.doi.org/10.1039/B406082M>
2. Kuzmina N.P., Martynenko L.I., Chugarov N.V. *Synergism by sublimation of volatile lanthanide  $\beta$ -diketonates*. J. Alloys and Compounds., 2000, vol. 308, pp. 158 –162. [http://dx.doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)01047-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01047-1)
3. Cotton S. *Lanthanide and Actinide Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd., 2006, 232 p.
4. Katkova M.A., Vitukhnovskii A.G., Bochkarev M.N. *Coordination compounds of rare-earth metals with organic ligands for electroluminescent diodes*. Russ. Chem. Rev., 2005, vol. 74, no 12, pp. 1089–1109. <http://dx.doi.org/10.1070/RC2005v074n12ABEH002481>
5. Eliseeva S.V., Bünzli J.-C.G. *Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences*. Chem. Soc. Rev., 2010, vol. 39, no 1, pp. 189 – 227. <http://dx.doi.org/10.1039/B905604C>
6. Gusev A.N., Hasegawa M., Shimizu T., Fukawa T., Sakurai S., Nishchymenko G.A., Shul'gin V.F., Meshkova S.B., Linert W. *Synthesis, structure and luminescence studies of Eu(III), Tb(III), Sm(III), Dy(III) cationic complexes with acetylacetone and bis(5-(pyridine-2-yl)-1, 2, 4-triazol-3-yl)propane*. Inorg. Chim. Acta., 2013, vol. 406, pp. 279-284. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2013.04.006>
7. Vuojola J., Soukka T. *Luminescent lanthanide reporters: new concepts for use in bioanalytical applications*. Methods Appl. Fluoresc., 2014, vol. 2, no 1, pp. 012001. <http://dx.doi.org/10.1088/2050-6120/2/1/012001>
8. Litsis O.O., Shatrava I.O., Amirkhanov O.V., Ovchinnikov V.A., Sliva T.Y., 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, no 1, pp. 341-355. <http://dx.doi.org/10.1007/s11224-015-0701-x>
9. Litsis O.O., Ovchinnikov V.A., Sliva T.Y., Konovalova I.S., Amirkhanov V.M. *Catena-Poly[sodium-di- $\mu$ -aqua-sodium-bis[ $\mu$ -2,2,2-trichloro-N-(dimorpholinophosphoryl)acetamide]]*. Acta Cryst. E: Structure Reports Online., 2010, vol. 66, no 4, pp. m426-m427. <http://dx.doi.org/10.1107/S1600536810009670>
10. Trush V.A., Gubina K.E., Amirkhanov V.M., Swiatek-Kozłowska J., Domasevitch K.V. *Spectroscopic and crystal structure data of the alkali-, thallium (I) and onic-salts of dimethyl-N-trichloroacetylamidophosphate*. Polyhedron, 2005, vol. 24, no 9, pp. 1007-1014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2005.01.023>
11. Kariaka N.S., Trush V.A., Sliva T.Yu., Trachevskii V.V., Amirkhanov V.M. *Photoluminescence of some carbacylamidophosphate europium complexes sensitised by Michler's ketone*. Ukr. Chem. J., 2013, vol. 79, pp. 77 – 84. (in Ukrainian)
12. Gubina K.E., Ovchinnikov V.A., Amirkhanov V.M., Fischer H., Stumpf R., Skopenko V.V. *Lanthanide complexes with carbacylamidophosphates: The first registration of chelate coordination of the neutral ligand form in the structure of Di-(N,N'-tetramethyl-N''-benzoylphosphoryl-triamide)cerium(III) nitrate*. Zeitschrift für Naturforschung, Sect. B., 2000, vol. 55, no 7, pp. 576-582. <http://dx.doi.org/10.1515/znB-2000-0704>
13. Rajabi M., Gholivand K., Salami R., Molaei F., Thibonnet J., Zare K., Tirani F.F., Schenk K.J. *Synthesis, structural determination, theoretical studies and catalytic activity of Mn(II) complex of N-isonicotinyl phosphoric triamide ligand*. Inorganica Chimica Acta., 2015, vol. 432, pp. 149-157. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2015.04.005>
14. Litsis O.O., Ovchinnikov V.A., Shishkina S.V., Sliva T.Y., Amirkhanov V.M. *Dinuclear 3D metal complexes based on a carbacylamidophosphate ligand: Redetermination of the ligand crystal structure*. Transition Metal Chemistry, 2013, vol. 38, no 4, pp. 473-479. <http://dx.doi.org/10.1007/s11243-013-9713-9>
15. Lyle S.J., Rahman Md.M. *Complexometric titration of yttrium and lanthanoids*. Talanta., 1963, vol. 10, no 6, pp. 1177-1182.
16. Bekker G., Berger V., Domshke G. *Organikum. Workshop on organic chemistry [Organikum. Praktikum po organicheskoj himii]*. Moscow, Mir, 1992, vol. 2, 474p. (in Russian)
17. Litsis O.O., Ovchinnikov V.A., Scherbatskii V.P., Nedilko S.G., Sliva T.Yu., Dyakonenko V.V., Shishkin O.V., Davydov V.I., Gawryszewska P., Amirkhanov V.M. *Lanthanide Mixed-Ligand Complexes of the  $[Ln(CAPH)_3(Phen)]$  and  $[LaEu_{1-x}(CAPH)_3(Phen)]$  (CAPH = carbacyl-amidophosphate) type. Comparative Study of Their Spectral Properties*. Dalton Transactions., 2015, vol. 44, pp. 15508-15522. <http://dx.doi.org/10.1039/C5DT02557E>
18. Derkach G.I., Gubnickaja E.S., Shokol V.A., Kisilenko A.A. *IR-spectra of trichlorophosphazociles and their derivatives [IK-spektry trihlorofosfazoacilov i ih proizvodnyh]*. J. General Chem. (Russ.), 1964, vol. 34, no 1, pp. 82-85. (in Russian)
19. Kouba J.K., Wreford S.S. *Distortions in Seven-Coordinate Complexes. Extension of the Dihedral Angle Method to Inequivalent Ligand Systems*. Inorganic Chemistry., 1976, vol. 15, no 6, pp. 1463-1465. <http://dx.doi.org/10.1021/ic50160a047>