

**РІЗНОЛІГАНДНІ КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ ЛАНТАНОЇДІВ НА ОСНОВІ 2, 2, 2 - ТРИХЛОР - N - ( ДИПІПЕРИДИН - 1 - ІЛ - ФОСФОРИЛ ) АЦЕТАМІДУ**

На основі 2,2,2-трихлор-N-(дипіперидин-1-іл-фосфорил)ацетаміду (HL) синтезовано два ряди координаційних сполук загального складу  $LnL_3\alpha,\alpha'$ -Dipy та  $LnL_3Phen$  ( $Ln = La, Ce-Nd, Sm-Lu, Y$ ;  $\alpha,\alpha'$ -Dipy- $\alpha,\alpha'$ -дипіридил, Phen-1.10 фенантролін). Всі одержані речовини досліджено методами ІЧ-,  $^1H$ ,  $^{31}P$  ЯМР, електронної спектроскопії та рентгенографічно. Ліганд (HL) та сполуку  $TbL_3Phen$  досліджено методом рентгеноструктурного аналізу. Встановлено, що ліганд входить до складу координаційної сфери у депротонованій формі і координується бідентатно циклічно через атоми оксигену карбонільної та фосфорильної груп.

On the base of 2,2,2-trichloro-N-(dipiperidin-1-yl-phosphoryl)acetamide (HL) two rows of the coordination compounds  $LnL_3\alpha,\alpha'$ -Dipy and  $LnL_3Phen$  ( $Ln = La, Ce-Nd, Sm-Lu, Y$ ) have been synthesized and characterized by means of IR, UV-VIS,  $^1H$ ,  $^{31}P$  NMR spectroscopy. The ligand HL and the compound  $TbL_3Phen$  were investigated by X-Ray analyses. It was determined, that deprotonated ligand is coordinated in a bidentate-cyclic manner via the oxygen atoms of the carbonyl and phosphoryl groups.

**Вступ.** Координаційно-хімічна поведінка лігандів карбациламідфосфатного типу (КАФ-сполук, які містять у своєму складі функціональний фрагмент –  $C(O)NHP(O)<$ ) залежить від умов синтезу комплексів. Знаходячись у нейтральній формі, ліганди координуються аналогічно до гексаметилфосфортриаміду (НМРА) – монодентатно через оксиген фосфорильної групи [2; 3]; в депротонованій формі – подібно  $\beta$ -дикетонам – бідентатно циклічно через атоми оксигену  $P=O$  та  $C=O$  груп [1; 12]. Легкість утворення координаційних сполук з цими лігандами як в нейтральній, так і в депротонованій формі дає змогу використовувати КАФ у якості потенційних екстрагентів, здатних проявляти високу селективність по відношенню до іонів РЗЕ. Крім того, координаційним сполукам лантаноїдів на основі КАФ притаманні фото- та електролюмінісцентні властивості, які можуть застосовуватися при розробці нових фото- та електролюмінофорних матеріалів.

Раніше повідо млялося про дослідження координаційних сполук РЗЕ з фосфортриамідними лігандами, в тому числі і на основі 2,2,2-трихлор-N-(дипіперидин-1-іл-фосфорил)ацетаміду (HL) [6]. Дана робота присвячена синтезу та вивченню спектральних та структурних характеристик двох рядів різнолігандних комплексів лантаноїдів на основі HL в депротонованій формі ( $L^-$ ) та з додатковими N-донорними лігандами:  $\alpha,\alpha'$ -дипіридилом та фенантроліном.

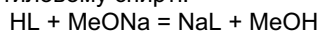
**Об'єкти та методи дослідження.** Синтез. Синтез 2,2,2-трихлор-N-(дипіперидин-1-іл-фосфорил)ацетаміду проводили, використовуючи дихлорангідрид N-трихлорацетиламідфосфорної кислоти, одержаний за попередньо описаною методикою [5].

До тригорлого реактора з краплинною лійкою, механічним перемішувачем та хлоркальцієвою трубкою поміщали розчин 0,32 моль піперидину  $C_5H_{11}N$  та 0,32 моль триетиламіну  $Et_3N$  в діоксані. При інтенсивному перемішуванні та охолодженні до цієї суміші по краплинам додавали розчин дихлорангідриду N-трихлорацетиламідфосфорної кислоти (0,16 моль) в діоксані (швидкість додавання регулювали таким чином, щоб температура не перевищувала 10 °С). Перемішування розчину продовжували протягом 1 години. Потім залишали реакційну суміш на добу і випаровували на роторному випаровувачі досуха. Одержану кристалічну масу обробляли водою для очищення від гідрохлориду триетиламіну до одержання слабо-кислої реакції середовища. Твердий продукт, що залишився, перекристалізували з ізопропанолу.

Одержаний ліганд HL являє собою безбарвну кристалічну речовину стійку на повітрі. Він добре розчинний у більшості полярних сольватуючих розчинників, в диетилвому етері, погано розчинний у гексані і практично

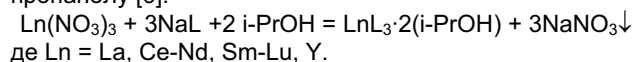
нерозчинний у воді. Кристали 2,2,2-трихлор-N-(дипіперидин-1-іл-фосфорил)ацетаміду для структурних досліджень було одержано повільною кристалізацією з ізопропілового спирту.

Натрієва сіль ліганду отримана за реакцією обміну в метиловому спирті:

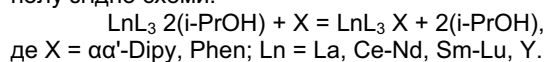


Наважку 0,001 моль ліганду розчиняли при нагріванні в 15 мл метанолу і додавали стехіометричну кількість метилату натрію. Через деякий час утворювалась кристалічна речовина білого кольору  $NaL$ , розчинна в полярних органічних розчинниках і не розчинна у гексані та воді.

Координаційні сполуки з лігандом в депротонованому стані синтезували за реакцією обміну в розчині ізопропанолу [6]:



Комплекси з фенантроліном та  $\alpha,\alpha'$ -дипіридилом одержували за реакцією заміщення в розчині ізопропанолу згідно схеми:



0,001 моль комплексу лантаноїду при нагріванні розчиняли в 15 мл ізопропілового спирту та приливали до розчину 0,001 моль  $\alpha,\alpha'$ -дипіридилу (або ж фенантроліну) в 10 мл ізопропанолу. Отриманий після зливання прозорий розчин ставили у вакуум-ексикатор над  $CaCl_2$ , з якого через деякий час виділялись кристали. Їх відфільтровували, промивали ізопропіловим спиртом та висушували на повітрі.

Одержані координаційні сполуки являють собою кристалічні, стійкі на повітрі речовини, забарвлені у колір відповідного акваіону  $Ln(III)$ . Вони добре розчинні в етиловому, метиловому, ізопропіловому спиртах, в ацетоні; практично нерозчинні у гексані та воді.

**Аналіз і фізико-хімічні методи дослідження.** Усі комплекси було проаналізовано на вміст металу методом трилонометричного титрування з індикатором ксиленоловим помаранчевим [10]. За результатами аналізу склад сполук відповідає формулам  $LnL_3\alpha,\alpha'$ -Dipy та  $LnL_3Phen$ . ІЧ-спектри поглинання (таблетки з  $KBr$ ) всіх синтезованих сполук записували на спектрометрі UR-20 у діапазоні 400-4000  $cm^{-1}$ . Електронні спектри поглинання (ЕСП) ацетонових розчинів в області 320-800 нм реєстрували при кімнатній температурі на спектрометрі КСВУ-23 "ЛОМО", адаптованому для IBM PC.

Зйомку спектрів ЯМР  $^1H$  та  $^{31}P$  здійснювали при кімнатній температурі на імпульсному радіоспектрометрі WR-400 ("Bruker"); як стандарт використовували ТМС (внутрішній стандарт) та  $H_3PO_4$  (зовнішній стандарт), відповідно. В якості розчинників були використані ацетон-D6 і  $D_2O$ .

Експериментальний матеріал для розшифровки кристалічних структур було отримано на дифрактометрі "Xcalibur-3" (MoK $\alpha$  випромінювання, графітовий монохроматор, CCD-детектор,  $\omega$ -сканування,  $2\theta_{\text{макс}} = 55^\circ$ ). Усі розрахунки виконано з використанням програм SHELXTL та SHELXL-97 [11].

**Результати та їх обговорення.** Проведено порівняльний аналіз ІЧ-спектрів вихідних сполук і одержаних комплексів. Частоти характеристичних смуг поглинання в ІЧ-спектрах синтезованих сполук наведені в таблиці (при віднесенні смуг поглинання в області 4000-1800  $\text{см}^{-1}$  було використано літературні дані [4]).

В спектрі 2,2,2-трихлор-N-(дипіперидин-1-іл-фосфорил)ацетаміду спостерігається широка смуга поглинання в області 3030  $\text{см}^{-1}$ , що пов'язана з валентними коливаннями N-H - груп, залучених у водневі зв'язки з атомом кисню фосфорильної групи сусідньої молекули HL. У спектрах NaL та комплексних сполук смуга поглинання  $\nu(\text{NH})$  в цій області відсутня, що вказує на входження ліганду в координаційну сферу в депротоно-

ваній формі. Тип координації L<sup>-</sup> встановлювали шляхом порівняння ІЧ-спектрів одержаних комплексних сполук зі спектром NaL. При депротонуванні ліганду кратність зв'язків C=O та P=O зменшується в ряду: нейтральний ліганд – натрієва сіль – координаційна сполука. Це відображається у зниженні частот відповідних коливань  $\nu(\text{C}=\text{O})$  та  $\nu(\text{P}=\text{O})$ . Величина  $\Delta \nu(\text{C}=\text{O})$  для комплексів у порівнянні зі спектром NaL становить 5 - 15  $\text{см}^{-1}$ , а  $\Delta \nu(\text{P}=\text{O}) = 20\text{-}50 \text{ см}^{-1}$  (див. табл.), що свідчить про бідентатну координацію ліганду через атоми кисню карбонільної та фосфорильної груп. Депротонування ліганду також призводить і до збільшення кратності зв'язків C-N та P-N. Це проявляється у вигляді височастотного зсуву смуг відповідних валентних коливань при порівнянні ІЧ спектрів NaL та координаційних сполук. Смуги валентних коливань C-C зв'язків ароматичних кілець додаткових лігандів дипіридилу та фенатроліну в ІЧ-спектрах синтезованих сполук є мало інтенсивними і, крім того, частково перекриваються смугами валентних коливань ліганду, тому є малоінформативними.

Таблиця

Основні смуги поглинання в ІЧ спектрах,  $\text{см}^{-1}$ , величини хімічних зсувів у спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  та  $^{31}\text{P}$  (м. ч.) та значення деяких довжин зв'язків у синтезованих сполуках (А)

Сполука	Частота поглинання			Хімічний зсув					
	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{P}=\text{O})$	$\rho(\text{PNC})$	$^1\text{H}$	$^{31}\text{P}$				
HL	1720	1230	523	1,53 (м, 8H, $\beta$ -CH <sub>2</sub> ) 1,59 (м, 4H, $\gamma$ -CH <sub>2</sub> ) 3,18 (м, 8H, $\alpha$ -CH <sub>2</sub> ) 9,36 (с, 1H, NH)	9,37, м				
NaL	1630	1130	523	1,40 (м, 8H, $\beta$ -CH <sub>2</sub> ) 1,54 (м, 4H, $\gamma$ -CH <sub>2</sub> ) 2,93 (м, 8H, $\alpha$ -CH <sub>2</sub> )	18,32, м				
LaL <sub>3</sub> $\alpha,\alpha'$ -Dipy	1610	1110	535	1,51 (м, 8H, $\beta$ -CH <sub>2</sub> ) 1,54 (м, 4H, $\gamma$ -CH <sub>2</sub> ) 3,11 (м, 8H, $\alpha$ -CH <sub>2</sub> ) 7,28 (м, 2H, 5 та 5'-CH) 7,84 (м, 2H, 4 та 4'-CH) 8,72 (м, 2H, 3 та 3'-CH) 8,84 (м, 2H, 6 та 6'-CH)	18,47, м				
LuL <sub>3</sub> $\alpha,\alpha'$ -Dipy	1610	1110	536	1,54 (м, 8H, $\beta$ -CH <sub>2</sub> ) 1,55 (м, 4H, $\gamma$ -CH <sub>2</sub> ) 3,14 (м, 8H, $\alpha$ -CH <sub>2</sub> ) 7,31 (м, 2H, 5 та 5'-CH) 7,87 (м, 2H, 4 та 4'-CH) 8,91 (м, 2H, 3 та 3'-CH)	21,61, м				
LaL <sub>3</sub> ·Phen	1610	1098	538	8,89 (м, 2H, 6 та 6'-CH) 1,45 (м, 24H, $\beta$ -CH <sub>2</sub> ) 1,51 (м, 12H, $\gamma$ -CH <sub>2</sub> ) 2,98 (м, 24H, $\alpha$ -CH <sub>2</sub> ) 7,80 (дд, 2H, 3- та 8-CH) 8,01 (с, 2H, 5- та 6-CH) 8,51 (дд, 2H, 4- та 7-CH) 9,15 (с, 2H, 2- та 9-CH)	18,18, м				
LuL <sub>3</sub> ·Phen	1610	1085	540	1,46 (м, 24H, $\beta$ -CH <sub>2</sub> ) 1,51 (м, 12H, $\gamma$ -CH <sub>2</sub> ) 3,02 (м, 24H, $\alpha$ -CH <sub>2</sub> ) 7,92 (дд, 2H, 3- та 8-CH) 8,40 (с, 2H, 5- та 6-CH) 8,52 (дд, 2H, 4- та 7-CH) 9,15 (с, 2H, 2- та 9-CH)	21,93				
LnL <sub>3</sub> ·2(iPrOH)			LnL <sub>3</sub> ·Phen			LnL <sub>3</sub> · $\alpha,\alpha'$ -Dipy			
Ln	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{PO})$	$\rho(\text{PNC})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{P}=\text{O})$	$\rho(\text{PNC})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{P}=\text{O})$	$\rho(\text{PNC})$
La	1720	1142	538	1610	1098	538	1610	1110	535
Ce	1735	1145	525	1610	1080	525	1608	1108	535
Pr	1737	1145	520	1610	1080	520	1608	1108	537
Nd	1730	1150	520	1610	1080	520	1610	1108	536
Sm	1735	1135	520	1605	1080	520	1610	1110	535
Eu	1733	1145	520	1610	1080	520	1612	1110	537
Gd	1735	1145	525	1610	1080	525	1610	1108	537
Tb	1740	1145	530	1610	1085	530	1610	1110	536
Dy	1740	1145	520	1610	1080	520	1612	1110	536
Ho	1735	1145	535	1611	1090	535	1610	1108	535

Er	1735	1146	530	1606	1086	530	1610	1108	536
Tm	1740	1150	546	1610	1090	546	1608	1108	537
Yb	1740	1142	548	1606	1088	548	1610	1108	535
Lu	1740	1150	540	1610	1085	540	1610	1110	536
Сполука	Довжина зв'язку [Å]								
	C(1)=O(2)	C(1)-N(1)	N(1)-P(1)	P(1)=O(1)					
HL	1,200(2)	1,348(2)	1,7019(17)	1,4738(15)					
EuL <sub>3</sub> ·2(iPrOH)*	1,267	1,274	1,625	1,528					
NdL <sub>3</sub> ·α,α'-Dipy*	1,259	1,281	1,629	1,495					
TbL <sub>3</sub> ·Phen	1,255	1,289	1,632	1,499					

\* Структури сполук описані в [6].

Нами були записані електронні спектри поглинання (ЕСП) ацетонових розчинів та електронні спектри дифузного відбиття (ЕСДВ) для кристалічних зразків комплексів неодиму. Найбільш інформативними при інтерпретації є спектри в області надчутливого переходу  $^4I_{9/2} - ^4G_{5/2}, ^2G_{7/2}$  (560-620 нм). Порівняння положення смуг та

співвідношення їх інтенсивностей у ЕСДВ та ЕСП комплексів неодиму свідчить про подібність координаційного оточення катіону неодиму як у кристалічному стані, так і в розчині. Вигляд тонкої структури надчутливих переходів є характерним для координаційного числа 8 центрального атому [7; 9].

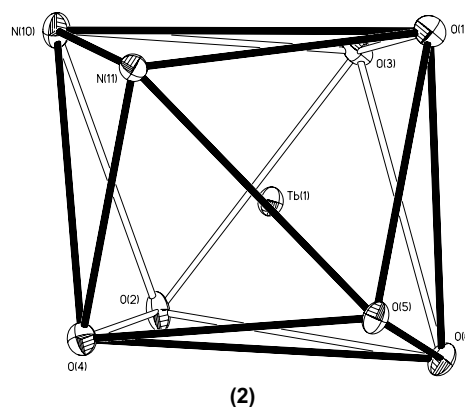
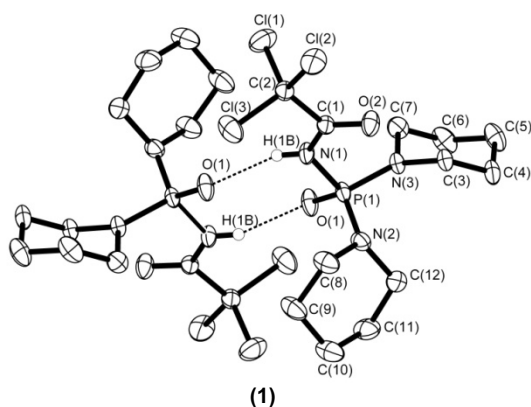


Рис. Будова молекули 2,2,2-трихлор-N-(дипіперидин-1-іл-фосфорил)ацетаміду (1) та координаційного поліедру тербію в TbL<sub>3</sub>·Phen (2)

2,2,2-трихлор-N-(дипіперидин-1-іл-фосфорил)ацетамід та діамантні комплекси (Ln = La, Lu) на його основі були досліджені за допомогою  $^1H$  та  $^{31}P$  ЯМР-спектроскопії. В ПМР спектрах NaL спостерігається зсув сигналів у сильне поле в порівнянні зі спектром HL. Такий зсув можна пояснити перерозподілом електронної густини в молекулі 2,2,2-трихлор-N-(дипіперидин-1-іл-фосфорил)ацетаміду при її депротонуванні. При порівнянні ПМР спектрів комплексів LnL<sub>3</sub>·α,α'-Dipy та LnL<sub>3</sub>·Phen (Ln = La, Lu) зі спектрами HL та NaL спостерігається зсув сигналів CH<sub>2</sub>-протонів у сильне поле, причому величина зсуву поступово зростає в ряду HL – NaL – комплекс. Це свідчить про те, що ковалентність зв'язування Ln-L у комплексі є більшою, ніж для NaL. Аналіз інтегральних інтенсивностей у спектрах ПМР для NaL, HL та сполук LnL<sub>3</sub>·Phen показав, що утворюються комплекси із співвідношенням Phen : L = 1 : 3.

У спектрах ЯМР- $^{31}P$  NaL внаслідок депротонування сигнал ядра фосфору зсувається на 8.95 м.ч. у сильне поле відносно спектру HL. Це пояснюється виникненням супряження в хелатному вузлі OCNPO, внаслідок чого електронна густина з ядра  $^{31}P$  перерозподіляється по циклу. У спектрах координаційних сполук LnL<sub>3</sub>·α,α'-Dipy та LnL<sub>3</sub>·Phen (де Ln = La, Lu) сигнал сильно зміщений, порівняно зі спектрами HL та NaL, в сильне поле, що свідчить про участь фосфорильних груп в утворенні зв'язків у комплексах. Збільшення величини хімічного зсуву для ядра  $^{31}P$  у ряду HL – NaL – комплекс також вказує на зростання ступеня ковалентності зв'язку Ln-L у цьому ряду. В спектрах  $^{31}P$ -ЯМР досліджуваних сполук спостерігається один сигнал, що вказує на магнітну еквівалентність всіх атомів фосфору в кожній молекулі.

Методом рентгенофазового аналізу встановлено ізоструктурність комплексів у рядах LnL<sub>3</sub>·α,α'-Dipy та LnL<sub>3</sub>·Phen (Ln = La, Ce-Nd, Sm-Lu, Y).

За допомогою рентгеноструктурного аналізу (РСТА) було досліджено будову 2,2,2-трихлор-N-(дипіперидин-1-іл-фосфорил)ацетаміду та координаційної сполуки TbL<sub>3</sub>·Phen на його основі.

Для рентгеноструктурних досліджень ліганду був використаний зразок з лінійними розмірами 0,15x0,15x0,20 мм. Кристали ліганду триклинні, C12 H21 Cl3 N3 O2 P, при 20 °C a = 9,341, b = 10,071, c = 10,726 Å, α = 78,39, β = 75,34, γ = 63,30 °, V = 867,6 Å<sup>3</sup>, M<sub>r</sub> = 376,64, Z=2, просторова група P-1, d<sub>розр</sub> = 1.442 г/см<sup>3</sup>, μ (MoKα) = 0,627 мм<sup>-1</sup>, F(000) = 392. Атоми водороду задані геометрично та уточнені по моделі "raider" з фіксованими тепловими параметрами. Структура уточнена по F<sup>2</sup> повноматричним мНК в анізотропному наближенні для неводневих атомів до wR<sub>2</sub>=0,1187 по 7801 відбиттям (R<sub>1</sub> = 0,0416, wR<sub>2</sub> = 0,1086 по 3868 відбиттям з F>4σ (I), S = 1.007).

Рентгеноструктурні дослідження координаційної сполуки TbL<sub>3</sub>·Phen проводили, використовуючи зразок з лінійними параметрами 0,40x0,20x0,20 мм. Кристали моноклінні, C48 H68 Cl9 N11 O6 P3 Tb, при 20 °C a = 11.149, b = 43.372, c = 13.963 Å, β = 107.32 °, V = 6445.6 Å<sup>3</sup>, M<sub>r</sub> = 1466.01, Z=4, просторова група P2(1)/n, d<sub>розр</sub> = 1.511 г/см<sup>3</sup>, F(000) = 2976. Атоми водороду задані геометрично та уточнені по моделі "raider" з фіксованими тепловими параметрами. Структура уточнена по F<sup>2</sup> повноматричним мНК в анізотропному наближенні для неводневих атомів до wR<sub>2</sub> = 0.3244 по 83314 відбиттям (R<sub>1</sub> = 0.1003, wR<sub>2</sub> = 0.2716 по 18416 відбиттям з F>2σ (I), S = 1.051).

Кристали сполуки HL побудовані з центросиметричних димерів  $(HL)_2$  (мал.). молекули зв'язані в димери водневими зв'язками  $P=O \cdots N-H$  між фосфорильними атомами оксигену та атомами гідрогену амідних груп. Атоми фосфору знаходяться у дещо викривленому тетраедричному оточенні. Фосфорильні групи формують кут  $OPN_{амід}$   $105.60(9)^\circ$  з атомом нітрогену трихлорацетамідної групи. Зменшене значення цього кута та завищене значення кутів  $OPN_{піперид}$  ( $111.22(9)$  та  $119.44(10)^\circ$ ) в порівнянні з тетраедричним може бути зумовлене формуванням водневих зв'язків.

За даними РСТА встановлено будову  $TbL_3 \cdot Phen$ . Фосфорильні ліганди  $L^-$  координуються бідентатно циклічно через атоми оксигену карбонільної та фосфорильної груп з утворенням плоских шестичленних металоциклів. Координаційне число центрального атому тербію дорівнює восьми. Довжини зв'язків  $Ln-O_{(фосфорил)}$  ( $2,409(4)$ - $2,424(4)$  Å) в молекулі комплексу більші, ніж зв'язки  $Ln-O_{(карбоніл)}$  ( $2,270(4)$ - $2,316(4)$  Å), що обумовлено значною спорідненістю атому оксигену фосфорильної групи до іонів лантанію. Депротонування ліганду призводить до подовження зв'язків  $PO$  та  $CO$  та до незначного зменшення довжини зв'язків  $NP$  і  $CN$  у комплексних сполуках (див. табл.). Карбонільні атоми вуглецю знаходяться в  $sp^2$ -гібридному стані.

На основі аналізу двограних кутів [8] координаційний поліедр іона тербію в  $TbL_3 \cdot Phen$  можна інтерпретувати як проміжний між додекаедром та квадратною антипризмою. Аналіз додаткових параметрів  $\phi$  та  $\omega$  [8] дозволяє стверджувати, що даний поліедр є сильно викривленим додекаедром, який існує у вигляді  $mtm+m$  ізомеру. Вершини його формують 6 атомів оксигену від фосфорильної та карбонільної груп лігандів, а також 2 атоми нітрогену фенантроліну. За своєю геометрією він подібний до координаційного поліедру неодиму в  $NdL_3 \cdot \alpha, \alpha'-Dipr$  [6] на відміну від такого (викривлена двощапков тригональна призма) для Європію в  $EuL_3 \cdot 2(iPrOH)$ . Порівняння довжин зв'язків (табл.) та величин кутів у цих сполуках також вказує на схожість їх будови.

**Висновки.** Виділено в кристалічному стані і досліджено спектральні та структурні характеристики різно-

лігандних координаційних сполук лантанію на основі 2,2,2-трихлор-N-(дипіперидин-1-іл-фосфорил)ацетаміду (HL). Через координаційну не насиченість трис-комплексів  $LnL_3$  виділити їх у кристалічному стані не вдалося. Тому два ряди координаційних сполук з додатковими N-донорними лігандами – дипіридиллом та фенантроліном було синтезовано виходячи з комплексу  $LnL_3 \cdot 2(iPrOH)$ . Розширено структуру HL і  $TbL_3 \cdot Phen$  та доведено ізоструктурність комплексів такого складу для  $Ln = La, Ce-Nd, Sm-Lu, Y$ .

*Робота виконана за підтримки Державного фонду фундаментальних досліджень МОН України (проект Ф 25/560-2007).*

1. Амирханов, В.М., Овчинников, В.А., Туров, А.В., Скопенко, В.В. Синтез и исследование координационных соединений нитратов редкоземельных элементов с N,N'-тетраэтил-N'-трихлорацетилфосфортриамидом // Координационная химия. – 1997. – Т. 23, №2. – С. 139-142.
2. Амирханов, В.М., Овчинников, В.А., Рехта, А.Н. и др. Синтез и исследование разнолигандных комплексов редкоземельных элементов, содержащих N,N' - тетраэтил- N' - (трихлорацетил) фосфортриамид и гексаметилфосфортриамид // Коорд. хим. -1998. – Т. 24, №5. – С. 368-372.
3. Амирханов, В.М., Овчинников, В.А., Капшук, А.А. и др. Синтез и исследование координационных соединений хлоридов РЗЭ с бис-(диэтиламино)-трихлорацетиламидофосфорной кислотой // Журн. неорг. химии. – 1995. – Т. 40, №11. – С. 1869-1873.
4. Гордон, А., Форд, Р. Спутник химика. – М., 1976.
5. Кирсанов, А.В. Фосфазосоединения. – К., 1965.
6. Ліцис, О., Овчинников, В., Амирханов, В., Слива, Т. Синтез і дослідження координаційних сполук лантанію з N,N'-дипіперидин- N'-трихлорацетилфосфортриамідом // Вісн. Київ. ун-ту ім. Т. Шевченка. – 2006. – Т. 43. – С. 44.
7. Мищенко, В.Т., Александрова, Н.Н., Полуэктов, Н.С. Спектрометрическое исследование смешаннолигандных комплексов некоторых редкоземельных элементов с этилендиаминтетрауксусной и щавелевой кислотами // Коорд. химия. – 1977. – Т. 3. – С. 707.
8. Порай-Кошиц, М.А., Асланов, Л.А. Некоторые аспекты стереохимии восьмикординационных комплексов // Журн. Структурной химии. -1972, Т. 13, №2. – С. 266.
9. Романенко, Е.Д., Костромина, Н.А., Терновая, Т.В. Определение состава и устойчивости сольватов неодима в водно-метанольных растворах // Журн. Неорг. химии. – 1967. – Т.12. – С. 701-706.
10. Шварценбах, Г., Флашка, Г. Комплексометрическое титрование. Пер. с нем. Ю. И. Вайнштейн м. "Химия", 1970.
11. Sheldrick, G.M. SHELXL-97, a system of computer programs for X-ray structure determination. University of Göttingen - Göttingen, (Germany), 1997.
12. Trush, E.A., Amirkhanov, V.M., Ovchinnikov, V.A., Swiatek-Kozłowska, J., Lanikina, K. A., Domasevitch, K. V. Metal carbonylamidophosphates: ability of coordination patterns to di- and polymerization // Polyhedron. – 2003. – Vol. 22. – P. 1221-1229.

Надійшла до редколегії 23.02.08

УДК 546.05+546.18+546.22

Ю. Шатрава, асп., В. Овчинников, канд. хім. наук,  
Т. Слива, канд. хім. наук, В. Амирханов, д-р хім. наук

## ФОСФОРИЛВМІСНІ ЛІГАНДИ СУЛЬФАМІДНОГО ТИПУ.

### СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ N-[БІС(ДИЕТИЛАМІНО)ФОСФОРІЛ]БЕНЗОЛСУЛЬФОНАМІДУ І N-(ДИМОРФОЛІН-4-ІЛФОСФОРІЛ)БЕНЗОЛСУЛЬФОНАМІДУ ТА ДЕЯКИХ СОЛЕЙ НА ЇХ ОСНОВІ

Синтезовано нові ліганди бензолсульфонамідного типу:  $HL^1 = C_6H_5S(O)_2N(H)P(O)(N(C_2H_5)_2)_2$  і  $HL^2 = C_6H_5S(O)_2N(H)P(O)(N(CH_2CH_2)_2O)_2$  та натрієві (NaL) і срібні (AgL) солі на їх основі. Сполуки досліджено методами ІЧ-, ЯМР ( $^1H$ ,  $^{31}P$ ) - спектроскопії.

The new benzenesulfonamide type ligands:  $HL^1 = N$ -[bis(diethylamino)phosphoryl]benzenesulfonamide and  $HL^2 = N$ -(dimorpholin-4-ylphosphoryl)benzenesulfonamide and their sodium (NaL) and silver (AgL) salts have been synthesized. All compounds were investigated by means IR-, NMR ( $^1H$ ,  $^{31}P$ ) - spectroscopy.

**Вступ.** Діаміди алкіл та арилсульфонамідофосфорних кислот - сполук, що включають фрагмент  $RS(O)_2NHP(O)(NR_2)_2$  - почали вивчати починаючи з 60-тих років минулого століття. О.В. Кірсановим та його співробітниками були синтезовані деякі представники арилсульфонамідофосфорних кислот та їх калієві і амонійні солі [1; 2; 4]. Наявність у складі згаданих сполук рухливого протону NH-групи, що може брати участь в кислотно-основній рівновазі, передбачає можливість отримання комплексів з цими лігандами як в нейтральній, так і в депротонованій формі. Крім того, дані сполу-

ки можна розглядати як SNP- гетерозаміщені  $\beta$ -дикетони, присутність кількох центрів координації в складі яких дає можливість отримання бі- та поліядерних координаційних сполук.

В процесі пошуку нових ефективних лігандних систем нами було синтезовано два нових представника діамідів арилсульфонамідофосфорних кислот: N-[біс(диетиламіно)фосфорил]бензолсульфонамід -  $HL^1$ , N-(диморфолін-4-ілфосфорил)бензолсульфонамід -  $HL^2$  та їх натрієві і срібні солі.