

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 кисню 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 кисню 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 кисню 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 ϕ та ω [8] дозволяє стверджувати, що даний поліедр є сильно викривленим додекаедром, який існує у вигляді $mtm+m$ ізомеру. Вершини його формують 6 атомів кисню 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)-трихлорацетиламинофосфорной 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 carbonylphosphates: 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

ФОСФОРИЛВІСНІ 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.

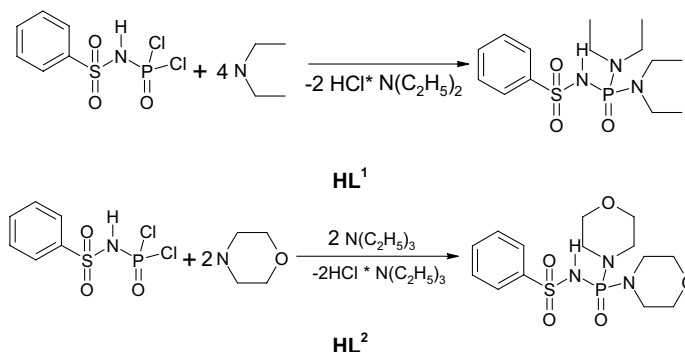
Вступ. Діаміди алкіл та арилсульфонамідофосфорних кислот - сполук, що включають фрагмент $RS(O)_2NHP(O)(NR_2)_2$ - почали вивчати починаючи з 60-тих років минулого століття. О.В. Кірсановим та його співробітниками були синтезовані деякі представники арилсульфонамідофосфорних кислот та їх калієві і амонійні 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 β -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(діетиламіно)фосфорил]бензолсульфонамід - HL^1 , N-(диморфолін-4-ілфосфорил)бензолсульфонамід - HL^2 та їх натрієві і срібні солі.

Об'єкти та методи дослідження. Синтез вихідного дихлорангідриду фенілсульфонамідофосфорної кисло-

ти описано в [3]. Сполуки, досліджені в даній роботі, синтезували за схемою:



Синтез HL¹. До трьохгорлого реактора об'ємом 500 мл з крапельною лійкою, термометром та хлоркальцієвою трубкою поміщали розчин 53.4 мл (1.035 моль) диетиламіну в 100 мл діоксану. До цього розчину при інтенсивному перемішуванні і охолодженні (температура приблизно 10°C) по краплинах додавали розчин 63.5 г (0.23 моль) дихлорангідриду фенілсульфонамідофосфорної кислоти в 100 мл діоксану, регулюючи швидкість додавання таким чином, щоб температура в реакційній суміші не перевищувала 10 °С. Після додавання всього розчину, перемішування продовжували протягом 1 год і залишали суміш на 3 год. Потім розчинник відокремлювали на роторному випаровувачі та одержаний осад висушували у вакуумі. Сухий залишок розчиняли у воді, додавали концентровану соляну кислоту до кислої реакції (за універсальним лакмусовим папером). Отриманий твердий залишок перекристалізували з етилового спирту. Вихід становив 90 г (80 %), T_{топл.} = 120 °С. Одержана сполука розчинна в спиртах.

Синтез HL². До трьохгорлого реактора об'ємом 500 мл з крапельною лійкою, термометром та хлоркальцієвою трубкою поміщали розчин 42.4 мл (0.4 моль) морфоліну та 66.4 мл (0.4 моль) триетиламіну в 100 мл бензолу. До отриманого розчину при інтенсивному перемішуванні і охолодженні (температура приблизно 10 °С) по краплинах додавали розчин 60.0 г (0.2 моль) дихлорангідриду фенілсульфонамідофосфорної кислоти в 100 мл діоксану, регулюючи швидкість додавання таким чином, щоб температура в реакційній суміші не перевищувала 10°C. Після додавання всього розчину, перемішування продовжували протягом 1 год та залишали суміш на 3 год. Потім розчинник відокремлювали на роторному випаровувачі та одержаний осад висушували у вакуумі. Сухий залишок розчиняли у воді, додавали концентровану соляну кислоту до кислої реакції (за універсальним лакмусовим папером). З розчину викристалізувалася речовина, яку промивали невеликою кількістю води. Вихід становив 75 г (75 %). T_{топл.} = 180 °С. Сполука розчинна в спиртах, ацетоні, воді.

Сполуки HL¹ та HL² було використано для одержання натрієвих та срібних солей (за реакціями {I} і {II}, відповідно):



0.2 г (0.001 моль) натрію розчиняли в 10 мл метанолу та до цього розчину додавали 3.0 г (0.001 моль) HL в 20 мл ізопропанолу. Розчин NaL¹ упарювали у вакуумі досуха. З розчину NaL² через 2 хв кристалізувався осад, який відфільтрували та ідентифікували як індивідуальну речовину за спектральними даними. T_{топл.} для NaL¹ = 195 °С, для NaL² - T_{топл.} > 250 °С з подальшим розкладом. Сполуки розчинні в спиртах (NaL² – тільки в метанолі), ацетоні, воді.



До 0.2 г (0.5 ммоль) натрієвої солі ліганду в 15 мл ізопропанолу додавали розчин 0.1 г (0.5 ммоль) нітрату срібла в 10 мл ацетонітрилу, відфільтрували нітрат натрію. Отримані розчини ставили в вакуум-ексикатор над безводним CaCl₂. У випадку AgL¹ через тиждень з розчину виділилися кристали. Їх відфільтрували, промивали ацетонітрилом та висушували на повітрі, вихід – 80-90 %. У випадку AgL² спостерігали утворення дрібнокристалічного осаду.

ІЧ-спектри синтезованих сполук в області 400-4000 см⁻¹ записували на приладі "Specord" UR - 20 (зразки HL¹ і HL², їх натрієві солі у вигляді таблеток в KBr, зразки срібних солей - у вигляді суспензії в нуйолі).

Зйомку спектрів ЯМР ¹H (TMS внутрішній стандарт; робоча частота 400 МГц) та ³¹P (H₃PO₄ зовнішній стандарт; робоча частота 162,1 МГц) здійснювали на імпульсному спектрометрі "Mercury 400" фірми Varian при кімнатній температурі для розчинів лігандів, їх натрієвих солей в ДМСО-*d*₆. Для розчинів срібних солей – в CD₃CN.

Результати та їх обговорення. При віднесенні смуг поглинання в ІЧ-спектрах лігандів та їх натрієвих і срібних солей були використані літературні дані [5] та проведений порівняльний аналіз спектрів. В таблиці представлені положення основних смуг поглинання в ІЧ-спектрах синтезованих сполук.

В ІЧ-спектрах лігандів в депротонованій формі фіксується зсув смуги поглинання ν(S=O) на Δ_{ν,S=O} 60-120 см⁻¹ (по відношенню до такої смуги в спектрі "вільного" ліганду). Для Р=O групи смуги поглинання при депротонуванні зміщуються у більш низькочастотну область спектра на Δ_{ν,P=O} 20-55 см⁻¹. Це пов'язано з виникненням π-спряження на хелатному фрагменті S(O)N(H)P(O).

В ІЧ-спектрах вільних лігандів HL¹ та HL² спостерігаються широкі смуги поглинання в області 2980 см⁻¹ та 2930 см⁻¹, відповідно, які віднесені до валентних коливань ν(N-H). В ІЧ-спектрах натрієвих та срібних солей в області 2700-4000 см⁻¹ не спостерігається смуг поглинання ν(OH) та ν(NH). Цей факт свідчить про депротонований стан лігандів та відсутність у складі солей молекул розчинника та води.

Значення хімічних зсувів в ЯМР ¹H та ³¹P спектрах лігандів і їх солей також представлені в таблиці. При порівнянні ПМР спектрів натрієвих солей з відповідними спектрами лігандів HL¹ та HL² спостерігається зсув сигналів метильних і метиленових протонів в більш сильне поле (Δδ = 0.14 м.ч. та Δδ = 0.11 м.ч., відповідно). Цей факт можна пояснити збільшенням порядку зв'язку Р-N з кінцевими замісниками та збільшенням електронної густини на атомах водню метиленових груп, зв'язаних з кінцевим атомом азоту. В спектрах срібних солей AgL¹ та AgL² аналогічний зсув

ще більший ($\Delta\delta = 0.38$ м.ч. та $\Delta\delta = 0.28$ м.ч., відповідно), що можна пояснити більш ковалентним характе-

ром зв'язку метал-ліганд в срібних солях у порівнянні з натрієвими солями.

Таблиця

Положення деяких характеристичних смуг поглинання в ІЧ спектрах та значення хімічних зсувів в ЯМР ^1H та ^{31}P спектрах лігандів і їх солей

Сполука	Частота коливання (cm^{-1})				Хімічний зсув (δ , м.ч.)	
	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{S=O})$	$\delta(\text{S=O})$	$\nu(\text{P=O})$	^1H	^{31}P
HL ¹	2980	1330	1100	1185	CH ₂ : (8H) 2.92 CH ₃ : (12H) 1.02 ($J_{\text{P-H}} = 7.2$ Гц) C ₆ H ₅ : (H _β) 7.95 ($J_{\text{H-H}} = 8$ Гц) (H _{α,γ}) 7.55	м 6.66 ($^3J_{\text{P-H}} = 6.5$ Гц)
NaL ¹	-	1210 ($\Delta = 120$)	1040 1075	1130 ($\Delta = 55$)	CH ₂ : (8H) 2.86 CH ₃ : (12H) 0.88 ($J_{\text{P-H}} = 6.8$ Гц) C ₆ H ₅ : (H _β) 7.77 (H _{α,γ}) 7.33	м 10.16 ($^3J_{\text{P-H}} = 11,3$ Гц)
AgL ¹	-	1270 ($\Delta = 60$)	1090 1060	1150 ($\Delta = 35$)	CH ₂ : (8H) 2.65 CH ₃ : (12H) 0.64 ($J_{\text{P-H}} = 8.0$ Гц) C ₆ H ₅ : (H _β) 7.56 (H _{α,γ}) 7.05	м 14.94
HL ²	2930	1330	1140 1120	1200	CH ₂ : (8H) 2.99 CH ₂ : (8H) 3.48 C ₆ H ₅ : (H _β) 7.94 ($J_{\text{H-H}} = 7.2$ Гц) (H _{α,γ}) 7.57	п 6.65 ($^3J_{\text{P-H}} = 6.5$ Гц)
NaL ²	-	1230 ($\Delta = 100$)	1120 1140	1170 ($\Delta = 30$)	CH ₂ : (8H) 2.84 CH ₂ : (8H) 3.37 C ₆ H ₅ : (H _β) 7.8 (H _{α,γ}) 7.37	ушир. сигнал 7.25
AgL ²	-	1260 ($\Delta = 70$)	1110	1180 ($\Delta = 20$)	CH ₂ : (8H) 2.60 CH ₂ : (8H) 3.10 C ₆ H ₅ : (H _β) 7.55 (H _{α,γ}) 7.08	м 10.19

Зсув сигналів фосфору в спектрах ^{31}P натрієвих солей NaL¹ та NaL² в порівнянні з спектрами нейтральних лігандів у більш слабке поле ($\Delta\delta = 3.5$ м.ч. та $\Delta\delta = 0.6$ м.ч., відповідно) може обумовлюватися перерозподілом електронної густини в хелатному вузлі при депротонуванні та її зменшенням на атомах фосфору. В спектрах срібних солей AgL¹ та AgL² зсув сигналів фосфору в слабке поле ще більший ($\Delta\delta = 8.28$ м.ч. та $\Delta\delta = 3.54$ м.ч., відповідно). Даний факт свідчить про більший ковалентний зв'язок в Ag-L ніж в Na-L.

Висновки. Синтезовано два нових представника сполук бензолсульфонамідного типу *N*-[біс(диетил-аміно)фосфорил]-бензолсульфонамід та *N*-(диморфолін-4-ілфосфорил)бензолсульфонамід, їх натрієві та срібні солі. Останні можуть бути використані для синтезу нових координаційних сполук, а присутність кількох

координаційних центрів в потенційних лігандах дозволяє очікувати утворення бі- та поліядерних комплексів.

Робота виконана за підтримки Державного фонду фундаментальних досліджень (ДФФД) МОН України (проект F25/560-2007).

1. Курсанов, А.В., Егорова, Н.П. Анилиды алкилсульфонамидофосфорных кислот // Журн. общей хим. – 1959. - №29. – С. 1587-1589. 2. Курсанов, А.В., Фещенко, Н.Г. Производные N-фосфорных кислот нитробензолсульфамидов // Журн. общей хим. – 1959. - №29. – С. 4085-4088. 3. Курсанов, А.В., Шевченко, В.И. Диалкильные эфиры арилсульфонамидофосфорных кислот // Журн. общ. хим. – 1954. - №24. – С. 882-887. 4. Оямада, К., Моримура, С. Синтез азиридиновых соединений. Синтез производных арилсульфониламины // Реф. журн. хим. – 1962. - №11Ж - С. 195. 5. Boudjabi, S., Dewynter, G., Montero J-L. Synthesis of N-phosphorylsulfates (as pyrophosphate and carbamylphosphate analogues) through an imidate-amidate rearrangement // Synlett. – 2000. - №5. – P. 716-718.

Надійшла до редколегії 12.02.08

УДК 614.7, 628.5

І. Лабунська, ст. наук. співроб., М. Слободяник, д-р. хім. наук, проф., К. Брігден, канд. хім. наук

ВИЗНАЧЕННЯ РЕЧОВИН, ЩО ПОТРАПЛЯЮТЬ ДО НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА У МІСЦЯХ ПЕРЕРОБКИ ВІДХОДІВ ЕЛЕКТРОНІКИ. ЧАСТИНА 2. ОРГАНІЧНІ СПОЛУКИ

Методом газової хроматографії-мас-спектрометрії (GC/MS) проведено ідентифікацію органічних сполук, вилучених із зразків навколишнього середовища, що зазнали впливу підприємств з переробки відходів електроніки, розташованих у Китаї та Індії. Основними групами органічних сполук антропогенного характеру, знайдених у зразках пилу, ґрунтів та донних осідань, були представники класу галогеновмісних сполук, такі як поліхлоровані біфеніли, поліхлоровані бензоли, полібромовані діфеніли ефіри та хлоровмісні пестициди. Деякі зразки також містили бромовмісні бензоли, поліхлоровані нафталіни, поліциклічні сілоксани, фталати та фосфорорганічні сполуки.

The GC/MS identification of organic compounds was performed on the environmental samples which have been affected by the processing of electronic wastes in China and India. The main groups of anthropogenic organic compounds, which were found in the samples of dust, soil and sediments, were represented by the classes of halogenated compounds including polychlorinated biphenyls, polychlorinated benzenes, polybrominated diphenyl ethers and chlorinated pesticides. Some samples also contained brominated benzenes, polychlorinated naphthalenes, polycyclic siloxanes, phthalate esters and organophosphorus compounds.

Вступ. Багато речовин, що входять до складу електронних виробів, є токсичними, тому переробка та за-

хоронення відходів електроніки (що представляють собою електронні вироби, які застаріли та вийшли з