



УДК 546.657+539.26+543.421/.422

К. О. Знов'як, В. А. Овчинніков, Т. Ю. Слива, О. В. Мороз,  
С. В. Шишкіна, В. М. Амірханов

### Синтез, структурні та спектральні дослідження комплексу неодиму на основі *N*-[біс(піролідин-1-іл) фосфорил]-2,2,2-трихлороацетаміду

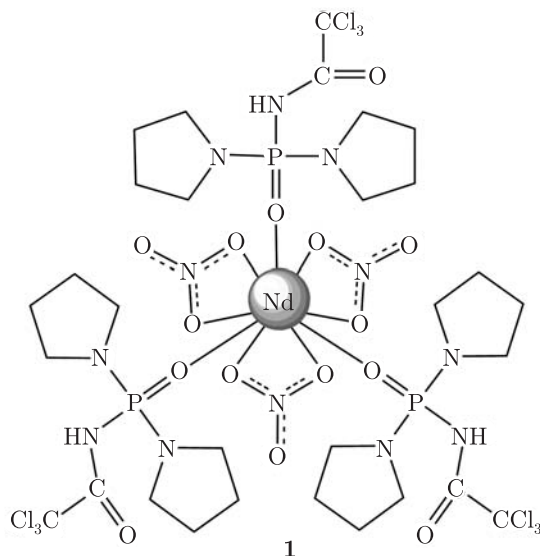
(Представлено членом-кореспондентом НАН України М. С. Слободяником)

Синтезовано та досліджено методами ІЧ й електронної спектроскопії та рентгеноструктурного аналізу нову координаційну сполуку  $\text{Nd}(\text{HL})_3(\text{NO}_3)_3$  (**1**), де  $\text{HL} = \text{Cl}_3\text{CC}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})(\text{N}(\text{CH}_2)_4)_2$ , *N*-[біс(піролідин-1-іл)фосфорил]-2,2,2-трихлороацетамід. На основі структурних даних поліедр іона  $\text{Nd}^{\text{III}}$  інтерпретували як викривлену тригональну тришпаникову призму. Три ліганди HL координовані до іона неодиму монодентатно через атом оксигену фосфорильної групи, в той час як нітратні групи координовані бідентатним способом. У кристалічній структурі  $\text{NO}_3^-$ -групи додатково формують внутрішньомолекулярні водневі зв'язки  $\text{N}-\text{H} \cdots \text{ONO}_2$  з *N*-H групами HL. На підставі аналізу електронних спектрів поглинання та дифузного відбиття зроблено висновок про подібність будови найближчого оточення центрального атома в розчині бензолу та кристалічному стані.

У сучасній координаційній хімії бідентатно-хелатуючі лігандні системи з донорними атомами оксигену є найбільш широко дослідженими і утворюють численні комплекси з *s*-, *p*-, *d*- й *f*-металами. Особливий інтерес представляють координаційні сполуки з  $\beta$ -дикетонами, що зумовлено їх фізико-хімічними і біологічними властивостями та можливістю практичного застосування в сучасних технологіях і медицині [1, 2].

В останнє десятиліття інтенсивно проводяться дослідження структурних, фізико-хімічних і координаційних властивостей карбациламідфосфатів (КАФ) — структурних аналогів  $\beta$ -дикетонів, які містять у своєму складі фрагмент  $\text{C}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})$  [3–5]. Синтезований нами новий комплекс неодиму  $\text{Nd}(\text{HL})_3(\text{NO}_3)_3$  (**1**) демонструє схема

© К. О. Знов'як, В. А. Овчинніков, Т. Ю. Слива, О. В. Мороз, С. В. Шишкіна, В. М. Амірханов, 2015



**Експериментальна частина.** *Матеріали та методи.* Вихідні речовини, які використовувались для синтезу сполук, отримували з комерційних джерел.

ІЧ-спектри комплексів записували в діапазоні від 4000 до 400 см<sup>-1</sup> на фур'є спектрофотометрі FT-IR Spectrum BX-II Perkin Elmer (зразки у вигляді таблеток з KBr).

Елементний аналіз (C, H, N) проводили за допомогою приладу EL III Universal CHNOS Elemental Analyzer.

Електронні спектри поглинання та дифузного відбиття записували в діапазоні від 320 до 800 нм на спектрометрі MDR-23 "LOMO" та Specord M-40.

Рентгеноструктурний експеримент проводили на дифрактометрі "Xcalibur-3" (Mo K<sub>α</sub>, CCD детектор, графітовий монохроматор, φ- й ω-сканування, 2θ<sub>max</sub> = 50°). Масив даних складається з 30494 рефлексів, з яких 9933 незалежних (R<sub>int</sub> = 0,1186). Усі розрахунки проводилися з використанням комплексу програм SHELXTL [6]. Структуру розшифровано прямим методом і уточнено повноматричним МНК в анізотропному наближенні для всіх атомів, крім водородів. Положення атомів водороду визначали геометрично та уточнювали методом "вершника" з U<sub>ізо</sub> = nU<sub>екв</sub> атома, зв'язаного з даним атомом водороду (n = 1,2 для метиленових та амідних атомів водороду). Кристалографічні параметри та координати атомів комплексу задепоновано в Кембріджському банку структурних даних, <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html>, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; факс: (+44)1223-336-033; або e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk. (номер структури CCDC 928901).

*Ліганд HL* синтезували, згідно з описаною раніше методикою [7].

*Синтез комплексу 1.* Гідратований нітрат неодиму Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (1 ммоль) при нагріванні розчиняли в суміші ізопропілового і метилового спирту (1 : 1, 20 мл) та додавали до розчину HL (3 ммоль) в ацетоні (10 мл). Отриманий розчин залишали в ексикаторі над CaCl<sub>2</sub> при кімнатній температурі. Після двох діб спостерігали утворення кристалів, які відфільтровували, промивали холодним ізопропіловим спиртом та висувували на повітрі.

Вихід 80%. Розраховано: C 26,19%; H 3,74%; N 12,21%. Знайдено: C 26,12%; H 3,69%; N 12,18%.

ІЧ (см<sup>-1</sup>): 3270 (с, N–H), 2895, 2850, 1740 (с, C=O), 1505, 1395 (с, C–N), 1290, 1240, 1160 (с, P=O), 1100, 1040, 960, 900, 820, 680 (с, C–Cl).

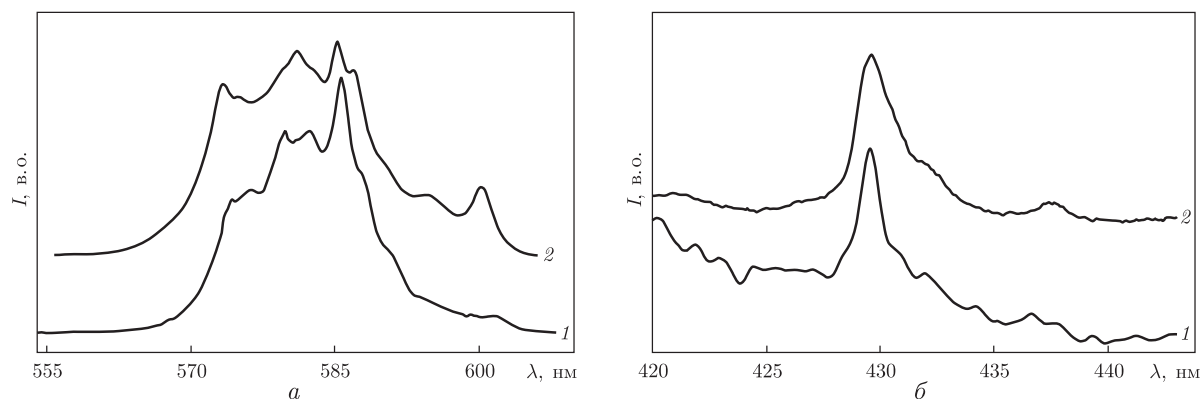


Рис. 1. Електронні спектри дифузного відбиття та спектри поглинання в бензолі в області переходу  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$  (а) і  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$  (б) для комплексу **1**: **1** – бензольний розчин; **2** – кристалічний зразок

### Результати та їх обговорення. Спектральні дослідження.

Порівняльний аналіз ІЧ спектральних даних КАФ та координаційних сполук на їх основі дозволяє зробити попередній висновок про спосіб координації лігандів до іона металу. Було показано, що в нейтральній формі КАФ координуються монодентатно через атом оксигену фосфорильної групи і показником такої координації є зсув частоти валентних коливань фосфорильної групи  $\nu(P=O)$  у низькочастотну область. При бідентатному способі координації спостерігається одночасно зсув смуг поглинання фосфорильної  $\nu(P=O)$  та карбонільної  $\nu(C=O)$  груп при порівнянні ІЧ-спектрів “вільних” лігандів і координаційних сполук на їх основі [8]. У комплексі **1** спостерігається зсув  $\nu(P=O)$  в область низьких частот від  $1230\text{ см}^{-1}$  (для некоординованого НЛ) до  $1160\text{ см}^{-1}$ ,  $\Delta = 70\text{ см}^{-1}$ , при цьому положення смуги поглинання карбонільної групи практично не змінюється:  $1740\text{ см}^{-1}$  для спектра **1** та  $1730\text{ см}^{-1}$  для НЛ. На основі цих даних можна зробити висновок, що карбонільний атом оксигену не бере участі в утворенні координаційного зв'язку в металокомплексі **1**.

Широку смугу при  $3040\text{ см}^{-1}$  у ІЧ-спектрі НЛ було віднесено до коливання N–N груп. Наявність цієї смуги в спектрі **1** ( $3270\text{ см}^{-1}$ ) свідчить про координацію лігандів у молекулярній формі.

Електронний спектр поглинання бензольного розчину та спектр дифузного відбиття в області надчутливого переходу  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$  для комплексу **1** ілюструє рис. 1, а. Положення максимумів смуг у спектрах та їх форма вказують на подібну геометрію комплексу в бензолі й кристалічному стані. Порівнюючи отримані спектри з науковими літературними даними, було зроблено висновок про дев'ятикоординаційне оточення атома неодиму [9]. Фрагменти спектрів, що відповідають переходу  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ , представлені на рис. 1, б. Верхній рівень цього переходу у відсутності магнітного поля вироджений і не розщеплюється в полях будь-якої симетрії. Тому кількість смуг в області даного переходу вказує на кількість координаційних центрів поглинання в розчині.

*Кристалічна структура комплексу 1.* Висновки про склад і будову цього комплексу, зроблено на основі аналізу ІЧ й електронних спектрів та підтверджено методом рентгеноструктурного аналізу. Кристали комплексу мають моноклінну сингонію:  $a = 2,2962(5)\text{ нм}$ ,  $b = 0,9215(5)\text{ нм}$ ,  $c = 2,6946(5)\text{ нм}$ ;  $\beta = 90,212(5)$ ;  $V = 5,702(3)\text{ нм}^3$ ;  $d_{\text{розр}} = 1,603\text{ г/см}^3$ ;  $Z = 4$ ; просторова група  $P2(1)/c$ ,  $R = 0,096$ ,  $wR = 0,2374$ ,  $S = 1,104$ . У кристалічній структурі атоми хлору та деякі атоми карбону піролідинових фрагментів розупорядковані по

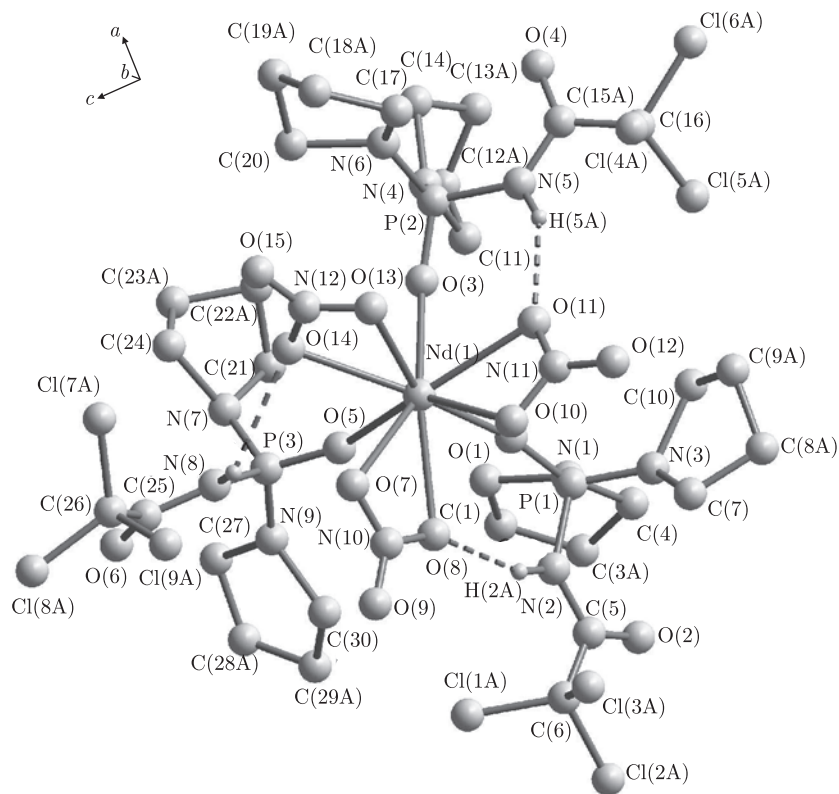


Рис. 2. Молекулярна будова комплексу **1** (для зручності на рисунку не наведено атоми гідрогену, які не беруть участі у водневих зв'язках)

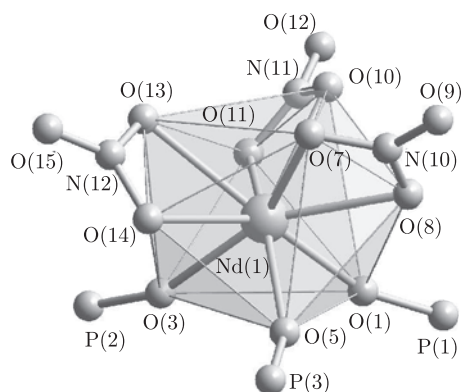


Рис. 3. Координаційний поліедр у структурі **1**

двох позиціях з 50% ступенем заповнення. Молекулярну будову комплексу **1** представлено на рис. 2.

В комплексі  $\text{Nd}(\text{HL})_3(\text{NO}_3)_3$  нітратні групи координовані бідентатно-циклічно з утворенням чотиричленних металоциклів, а HL — монодентатно через атом кисню фосфорильної групи. Будову координаційного поліедра іона неодиму можна інтерпретувати як викривлену тригональну тришпаникову призму (координаційне число 9) (рис. 3) [10]. Фосфорильні атоми кисню формують одну з основ призми (O(1), O(3), O(5)), у вершинах

другої основи лежать по одному атому оксигену від кожного з трьох нітратних іонів (O(7), O(10), O(13)). Кожний другий атом оксигену нітратних груп розташований над прямокутними гранями призми в “шарпінкових” вершинах і додатково утворює внутрішньомолекулярний водневий зв’язок з N–H групою фосфорильного ліганду (N(2)···O(8) 0,2856 нм,  $\angle$ N(2)–H(2A)···O(8) = 156,4°; N(5)···O(11) 0,2939 нм,  $\angle$ N(5)–H(5A)···O(11) = 151,8° та N(8)···O(14) 0,3049 нм,  $\angle$ N(8)–H(8A)···O(14) = 123,7°). Водневі зв’язки стабілізують саме таке розташування лігандів у координаційній сфері. В поліедри зв’язки Nd–O(NO<sub>3</sub>) дещо більші, ніж Nd–O(P).

Деякі довжини зв’язків (нм) в комплексі 1:

Nd(1)–O(1):	0,2343(6);	P(1)–O(1):	0,1490(6);
Nd(1)–O(3):	0,2372(7);	P(1)–N(2):	0,1685(8);
Nd(1)–O(5):	0,2359(7);	P(1)–N(1):	0,1533(9);
Nd(1)–O(7):	0,2548(7);	P(1)–N(3):	0,1534(8);
Nd(1)–O(8):	0,2542(7);	C(5)–O(2):	0,121(1);
Nd(1)–O(10):	0,2525(8);	C(5)–N(2):	0,1,36(1);
Nd(1)–O(11):	0,2548(7);	P(2)–O(3):	0,1475(7);
Nd(1)–O(13):	0,2537(8);	P(2)–N(5):	0,1692(9);
Nd(1)–O(14):	0,2534(8);	P(2)–N(4):	0,1502(9).

Фосфорильна і карбонільна групи в координуваних НЛ лігандах знаходяться в *анти*-положенні одна до одної. Така конформація молекул спостерігається і в структурі вільного ліганду [11].

У площинних чотиричленних металоциклах NdO<sub>2</sub>NO значення кутів O–N–O з координуваними атомами оксигену (114,7(9)–116,6(9)°) менші в порівнянні з іншими O–N–O кутами (120,0(1)–124,0(1)°). Довжини зв’язків N–O (координовані) лежать у межах 0,124(1)–0,128(1) нм, що дещо більше, ніж значення для N–O (некоординовані) (0,120(1)–0,121(1) нм).

При координації ліганду НЛ довжини зв’язків у функціональному фрагменті C(O)NHP(O) істотно не змінюються. Відстані P=O й C=O знаходяться в межах 0,1471(7)–0,1490(6) нм та 0,115(1)–0,123(1) нм відповідно. В кристалічній структурі некоординованого НЛ, який є димером, ці довжини відповідно дорівнюють 0,1479(3), 0,1469(3) нм та 0,1192(3), 0,1211(3) нм. Зв’язки C–N й P–N у НЛ становлять 0,1345(5) нм, 0,1347(5) нм, 0,1697(4) нм, 0,1707(3) нм відповідно, а у випадку комплексу ці значення лежать в межах 0,134(1)–0,136(1) нм та 0,1685(8)–0,1692(9) нм. Спостерігається укорочення довжин зв’язків між атомами фосфору і піролідіновими атомами нітрогену (0,1502(9)–0,156(1) нм для комплексу та 0,1613(4)–0,1625(4) нм для вільного ліганду).

Таким чином, було синтезовано та структурно схарактеризовано новий комплекс неодиму Nd(НЛ)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Ліганди НЛ координуються до іона неодиму монодентатно через атом оксигену фосфорильної групи, в той час як для нітратних груп спостерігається бідентатна координація. Додатково нітратні групи утворюють внутрішньомолекулярні водневі зв’язки з N–H групами лігандів НЛ. На підставі електронних спектрів поглинання та дифузного відбиття було зроблено висновок про дев’ятикоординаційне оточення іона неодиму в розчині бензолу та в кристалічному стані.

1. Gallardo H., Conte G., Tuzimoto P. et al. Synthesis, crystal structure and luminescent properties of new tris-β-diketonate Eu(III) complex with thiadiazolophenanthroline derivative ligand // Inorg. Chem. Communic. – 2008. – 11. – P. 1292–1296.

2. De Silva C. R., Maeyer J. R., Dawson A. et al. Adducts of lanthanide  $\beta$ -diketonates with 2, 4, 6-tri(2-pyridyl) – 1, 3, 5-triazine: Synthesis, structural characterization, and photoluminescence studies // Polyhedron. – 2007. – **26**. – P. 1229–1238.
3. Gholivand K., Mahzouni H. R., Esrafil M. D. Structure, bonding, electronic and energy aspects of a new family of early lanthanide (La, Ce and Nd) complexes with phosphoric triamides: Insights from experimental and DFT studies // Dalton Transactions. – 2012. – **41**. – P. 1597–1608.
4. Oczko G., Legendziewicz J., Trush V. et al. X-Ray analysis and excited state dynamics in a new class of lanthanide mixed chelates of the type LnPh  $\beta_3$ Phen (Ln = Sm, Eu, Gd, Tb) // New J. Chem. – 2003. – **27**. – P. 948–956.
5. Gawryszewska P., Moroz O. V., Trush V. A. et al. Structure and sensitized near-infrared luminescence of Yb(III) complexes with sulfonylamidophosphate type ligand // J. Photochem. and Photobiol. A: Chem. – 2011. – **217**. – P. 1–9.
6. Sheldrick G. M. A shot history of SHELX // Acta Crystallogr. – 2008. – **A64**. – P. 112–122.
7. Znoviyak K., Moroz O., Ovchinnikov V. et al. Synthesis and investigations of mixed ligand lanthanide complexes with N,N'-dipyrrolidine-N''-trichloroacetylphosphortriamide, dimethyl-N-trichloroacetylamidophosphate, 1,10-phenanthroline and 2,2'-bipyrimidine // Polyhedron. – 2009. – **28**. – P. 3731–3738.
8. Скопенко В. В., Амирханов В. М., Слива Т. Ю. и др. Различные типы металлокомплексов на основе хелатообразующих  $\beta$ -дикетонов и их структурных аналогов // Успехи химии. – 2004. – **73**, № 8. – С. 797–810.
9. Амирханов В. М., Овчинников В. А., Туров А. В. и др. Синтез и исследование координационных соединений нитратов редкоземельных элементов с N,N'-тетраэтил-N''-(трихлорацетил)фосфортриамидом // Координац. химия. – 1997. – **23**, № 2. – С. 139–142.
10. Guggenberger L. J., Muetterties E. L. Reaction Path Analysis. 2. The Nine-Atom Family // J. Am. Chem. Soc. – 1976. – **98**, No 10. – P. 7221–7225.
11. Gholivand K., Alizadehgan A., Arshadi S. A. et al. Conformational, structural analysis and vibrational spectra of a new carbacylamidophosphate compound: Experimental and theoretical study // J. Molec. Struct. – 2006. – **791**. – P. 193–200.

Київський національний університет  
ім. Тараса Шевченка  
НТК "Інститут монокристалів"  
НАН України, Харків

Надійшло до редакції 18.06.2014

**Е. А. Зновьяк, В. А. Овчинников, Т. Ю. Слива, О. В. Мороз,  
С. В. Шишкина, В. М. Амирханов**

### **Синтез, структурные и спектральные исследования комплекса неодима на основе N-[бис(пирролидин-1-ил)фосфорил]- 2,2,2-трихлороацетамида**

Синтезировано и исследовано методами ИЧ и электронной спектроскопии и рентгеноструктурного анализа новое координационное соединение  $\text{Nd}(\text{HL})_3(\text{NO}_3)_3$  (**1**), где  $\text{HL} = \text{Cl}_3\text{CC}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})(\text{N}(\text{CH}_2)_4)_2$ , N-[бис(пирролидин-1-ил)фосфорил]-2,2,2-трихлороацетамид. На основании структурных данных полиэдр иона  $\text{Nd}^{\text{III}}$  интерпретировали как искаженную тригональную тришпичную призму. Три лиганда HL координированы к иону неодима монодентатно через атом кислорода фосфорильной группы, в то время как нитратные группы координированы бидентатным способом. В кристаллической структуре  $\text{NO}_3^-$ -группы дополнительно формируют внутримолекулярные водородные связи  $\text{N}-\text{H} \cdots \text{ONO}_2$  с N–H группами HL. На основании анализа электронных спектров поглощения и диффузного отражения был сделан вывод о аналогичности строения ближайшего окружения центрального атома в растворе бензола и кристаллическом состоянии.

K. O. Znovjyak, V. A. Ovchynnikov, T. Yu. Sliva, O. V. Moroz,  
S. V. Shishkina, V. M. Amirkhanov

**Synthesis and structural and spectral studies of a neodymium complex  
on the basis of *N*-[bis(pyrrolidint-1-yl)phosphoryl]-  
2,2,2-trichloroacetamide**

*A new coordination compound with formula  $\text{Nd}(\text{HL})_3(\text{NO}_3)_3$  (**1**), where  $\text{HL} = \text{Cl}_3\text{CCONHP}(\text{O})(\text{N}(\text{CH}_2)_4)_2$ , *N*-[bis(pyrrolidine-1-yl)phosphoryl]-2,2,2-trichloroacetamide, has been synthesized and characterized by means of IR and UV-VIS spectroscopy. Crystal structure of **1** has been determined by single-crystal X-ray diffraction. The coordination environment of the  $\text{Nd}^{\text{III}}$  ion is a distorted tricapped trigonal prism. Three ligand molecules HL coordinate to the neodymium ion in a monodentate manner via oxygen atoms of the phosphoryl groups, while the nitrate groups coordinate in a bidentate manner. In the crystal structure,  $\text{NO}_3^-$ -groups are additionally involved in the intramolecular  $\text{N}-\text{H} \cdots \text{ONO}_2$  hydrogen bonding with the N-H groups of HL. On the basis of UV-VIS spectroscopic investigations, a conclusion is made about similar geometries of the coordination polyhedron in the crystalline state and in a benzene solution.*