

Н. С. Каряка, Т. Ю. Слива, В. В. Трачевський, К. О. Знов'як,  
В. М. Амірханов

## Синтез та спектральні дослідження комплексів лантаноїдів на основі диметил-N-бензоїламідодифосфату у неводних розчинах та кристалічному стані

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

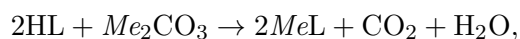
Синтезовано середні солі  $MeL$  ( $Me$  — Li, Na, Cs),  $CaL_2$  на основі ліганду карбаціламідодифосфатного типу диметил-N-бензоїламідодифосфату (HL) та координаційні сполуки лантаноїдів загальної формули  $LnL_3 \cdot xH_2O$ ,  $LnL_3Phen$  та  $LnL_3Dipy$ , де Phen = 1,10-фенантролін, Dipy = 2,2'-дипіридил. На основі ІЧ, ЯМР спектроскопії, елементного аналізу та термогравіметричних досліджень запропоновано спосіб координації лігандів та склад координаційних сполук. Проведено спектральні дослідження комплексів неодиму.

В останні десятиліття інтенсивно проводяться дослідження координаційних сполук лантаноїдів, що зумовлено перспективністю їх практичного застосування в сучасних технологіях і медицині [1–4]. Особливий інтерес викликають комплекси на основі бідентатно-хелатуючих лігандних систем, серед яких одне з лідируючих положень займають  $\beta$ -дикетони та їх структурні аналоги, що пов'язано з їх унікальними хімічними, фізико-хімічними та біологічними властивостями.

Представлена робота є продовженням досліджень координаційних сполук на основі карбаціламідодифосфатів (КАФ) — структурних аналогів  $\beta$ -дикетонів, що містять у своєму складі фрагмент  $C(O)NHR(O)$ . Попередніми дослідженнями доведено, що внутрішньоконплексні сполуки  $LnL_3$  є координаційно ненасиченими і здатними приєднувати додаткові ліганди, що може бути перспективним для їх використання у спектральному зондуванні складних хімічних систем у біологічних процесах. Тому в процесі досліджень як модельних систем основний акцент було зроблено на електронні спектри розчинів з постійною концентрацією комплексної частинки  $NdL_3$  та змінною концентрацією додаткового ліганду 1,10-фенантроліну та 2,2'-дипіридилу.

**Експериментальна частина.** Синтез ліганду HL. Диметил-N-бензоїламідодифосфат отримували та ідентифікували аналогічно методики [5].

Синтез  $LiL$ ,  $NaL$ ,  $CsL$  проводили шляхом взаємодії відповідних карбонатів з розчинами HL у суміші води та ізопропанолу за схемою:

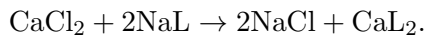


де  $Me$  — Li, Na, Cs.

До розчину 2 ммоль HL у 10–15 мл суміші вода : ізопропанол (1 : 3) при нагріванні порціями додавали 1 ммоль карбонату відповідного металу до повного розчинення останнього. Розчини залишали у вакуумному ексікаторі над  $CaCl_2$ . Через кілька діб отримували солі у вигляді дрібнокристалічних сполук. Виходи солей у всіх випадках коливаються в межах від 92 до 98%. Сполуки добре розчинні у воді, ацетоні, метанолі, гірше в ізопропанолі.

Натрієву сіль NaL також синтезували за реакцією між еквімолярними кількостями HL та метилату натрію за методикою, описаною в статті [6]. Отриманий продукт перекристалізували з ацетону або ацетонітрилу. Вихід 92%.

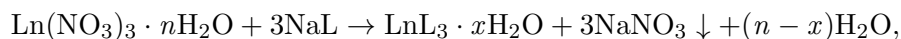
*Синтез* CaL<sub>2</sub> проводили в метанольних розчинах за реакцією



До розчину NaL (2 ммоль) у 10–15 мл метанолу додавали 10–15 мл метанольного розчину у кількості 1 ммоль безводного хлориду кальцію. Отриманий розчин випарювали на роторному випарювачі. Продукт, що залишився після випарювання, перекристалізували із ізопропанолу та отримували CaL<sub>2</sub> у вигляді дрібнокристалічної сполуки. Вихід 90%. Кальцієва сіль добре розчинна у воді, ацетоні, спиртах.

*Синтез комплексів складу* LnL<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O. Координаційні сполуки складу LnL<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O було отримано взаємодією натрієвої солі ліганду NaL з нітратом лантаноїду у водному розчині, згідно з методикою, описаною у статті [6].

Комплекси аналогічного складу синтезували з неводних розчинів за такою схемою:

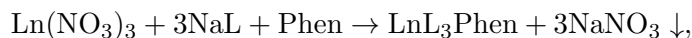


де Ln — La–Nd, Sm–Gd, Yb, Lu.

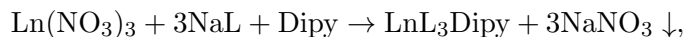
Гідратований нітрат лантаноїду у кількості 1 ммоль розчиняли при нагріванні в 5–10 мл ацетону (або ізопропанолу) та додавали 15 мл розчину NaL в ацетоні (або ізопропанолі). Охолоджували до кімнатної температури, відфільтровували від осаду нітрату натрію та залишали в ексікаторі над прожареним хлоридом кальцію. Після випарювання розчинника до олієподібного залишку додавали гексан та при затиранні отримували цільові сполуки у вигляді аморфних порошків, забарвлених у кольори відповідних акваіонів лантаноїдів.

Отримані сполуки було проаналізовано на вміст металу методом трилонометричного титрування з індикатором ксиленоловим помаранчевим [7]. За результатами титрування було запропоновано загальну формулу для комплексів LnL<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O, однак встановити точну кількість молекул води неможливо внаслідок обмеженості чутливості методу при великих молекулярних масах об'єктів титрування. Синтезовані сполуки добре розчинні у хлороформі, ацетоні, бензолі, малорозчинні у метанолі та етанолі, нерозчинні в ізопропанолі та воді.

*Синтез комплексів складу* LnL<sub>3</sub>Phen та LnL<sub>3</sub>Dipy. Комплекси з додатковими лігандами 1,10-фенантроліном і 2,2'-дипіридиллом отримували із ацетонових розчинів за такими схемами:



де Ln — La, Pr, Nd, Eu, Gd, Yb;



де Ln — Ce–Nd, Eu.

До розчину гідратованого нітрату лантаноїду (1 ммоль) у 10–15 мл ізопропанолу додавали при нагріванні до температури кипіння як дегідратуючий реагент еквімолярну кристалізаційній воді кількість триетилортоформіату. До отриманого розчину доливали розчин 3 ммоль NaL у 15 мл ацетону та 1 ммоль сухого 2,2'-дипіридилу або 1,10-фенантроліну. Охолоджували до кімнатної температури, відфільтровували осад NaNO<sub>3</sub> та залишали фільтрат

для кристалізації у вакуум-ексикаторі над  $\text{CaCl}_2$ . Через кілька діб із розчину виділялися прозорі, добре огранені кристали комплексів. Їх відфільтровували, промивали холодним ізопропанолом та висушували на повітрі. Вихід комплексів 65–75%. Результати титрування на вміст металу відповідають загальним формулам  $\text{LnL}_3\text{Phen}$  та  $\text{LnL}_3\text{Dipy}$ .

На підставі зіставлення положення і співвідношення інтенсивностей рефлексів на дифрактограмах для синтезованих комплексів  $\text{LnL}_3\text{Phen}$  та  $\text{LnL}_3\text{Dipy}$  було зроблено висновок про ізоструктурність сполук для кожного типу в межах рядів лантаноїдів. Отримані координаційні сполуки стійкі на повітрі та забарвлені в кольори відповідних акваіонів лантаноїдів, розчинні в ацетоні, ацетонітрилі, бензолі, погано розчинні в ізопропанолі та нерозчинні у воді.

Синтезовані сполуки було схарактеризовано методами ІЧ,  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектроскопії та електронної спектроскопії. Комплекси  $\text{NdL}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{PrL}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  досліджено термогравіметричним методом.

ІЧ-спектри синтезованих сполук записані в діапазоні від 4000 до  $400\text{ см}^{-1}$  на фур'є-спектрофотометрі FT-IR Spectrum BX-II Perkin Elmer ІК (зразки у вигляді таблеток з  $\text{KBr}$ ).

Спектри  $^1\text{H}$  ЯМР (стандарт ТМС) реєстрували при кімнатній температурі на імпульсному радіоспектрометрі Varian Mercury 400 з робочою частотою 400 МГц. Для запису спектрів використовували розчини сполук у  $\text{DMSO-d}_6$ . Хімічні зсуви виміряні в м. ч. по шкалі  $\delta$  відносно ТМС. Зйомку спектрів  $^{31}\text{P}$  ЯМР ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  зовнішній стандарт) здійснювали на спектрометрі AVANCE 400 фірми "Bruker".

Електронні спектри поглинання (ЕСП) розчинів координаційних сполук в області 320–800 нм записували на приладі КСВУ-23 "ЛОМО", адаптованому для IBM PC. Зйомку проводили при кімнатній температурі в органічних розчинниках (ацетонітрил, ацетон, метанол, етанол, бутанол, толуол, бензол) у кварцових кюветах з внутрішньою довжиною 1 см.

Термогравіметричні дослідження проводили в діапазоні температур від 20 до 500 °С. Для дослідження готували наважки 80 мг. Швидкість нагрівання становила 10 °С/хв.

**Результати та їх обговорення.** Значення основних смуг поглинання в ІЧ-спектрах синтезованих солей та комплексів представлені в табл. 1. При віднесенні смуг використовували літературні дані [6, 8].

Раніше проведені дослідження показали, що в більшості випадків КАФ ліганди у нейтральній формі координуються монодентатно через атом оксигену фосфорильної групи, а в депротонованому стані — бідентатно-циклічно через атом оксигену фосфорильної та карбонільної груп з утворенням шестичленних металоциклів [9]. Попередній висновок про спосіб координації лігандів можна зробити на підставі ІЧ спектрального аналізу. Так, показником монодентатної координації є зсув частоти валентних коливань фосфорильної групи  $\nu(\text{P}=\text{O})$  у низькочастотну область, тоді як при бідентатному способі координації спостерігається одночасно зсув смуг від коливань фосфорильної  $\nu(\text{P}=\text{O})$  та карбонільної  $\nu(\text{C}=\text{O})$  груп при порівнянні ІЧ-спектрів "вільних" лігандів і координаційних сполук на їх основі. На підставі аналізу ІЧ-спектрів усіх синтезованих комплексів можна зробити висновок про координацію ліганду через атоми кисню карбонільної та фосфорильної груп (при порівнянні з  $\text{HL}$   $\Delta\nu(\text{CO}) = 134\text{--}153\text{ см}^{-1}$ ,  $\Delta\nu(\text{PO}) = 55\text{--}58\text{ см}^{-1}$  та при порівнянні з  $\text{NaL}$   $\Delta\nu(\text{CO}) = 15\text{--}28\text{ см}^{-1}$ ,  $\Delta\nu(\text{PO}) = 7\text{--}11\text{ см}^{-1}$ ).

Відсутність у спектрах простих солей та всіх синтезованих комплексних сполук порівняно зі спектром вільного ліганду смуги в області  $3100\text{--}3200\text{ см}^{-1}$  свідчить про входження ліганду до координаційної сфери центрального атома в аніонній формі. Для сполук  $\text{LnL}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  в інтервалі від 3200 до  $3600\text{ см}^{-1}$  спостерігається широка смуга поглинання се-

редньої інтенсивності, яка відповідає валентним коливаннями O–H-групи. На підставі цих даних можна говорити про входження до складу комплексів молекул води. В ІЧ-спектрах сполук з дипіридиллом та фенантроліном смуга в інтервалі від 3200 до 3600  $\text{cm}^{-1}$  відсутня, що пов'язано із витісненням додатковими лігандами молекул води з координаційної сфери.

Висновки про кількість молекул води, що входять до складу комплексів  $\text{LnL}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , було зроблено для празеодиму та неодиму на основі аналізу дериватограм. Так, загальна втрата маси при однаковій наважці 80 мг становила 52 мг (65%) для комплексу празеодиму та 45 мг (56,25%) для комплексу неодиму. Для комплексу  $\text{PrL}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  процес втрати маси відбувається у три стадії: перша — при температурі до 110 °С, друга — у діапазоні від 110 до 210 °С, третя — при 210–300 °С. Втрата маси на першій стадії становила 5,1 мг (6,4%), що відповідає трьом молекулам води (6,14%). При подальшому нагріванні відбувається деструкція комплексу. У випадку комплексу неодиму в інтервалі температур до 100 °С спостерігається незначна втрата маси — 2,0 мг (4,3%), що відповідає двом молекулам води (4,2%). Далі при температурі вище 270 °С спостерігається деструкція координаційної сполуки.

Таким чином, аналізуючи результати титрування та ІЧ-спектральних досліджень було зроблено припущення про загальний склад комплексів, що відповідає формулі  $\text{LnL}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Дане припущення додатково було підтверджено термогравіметричними дослідженнями для комплексів празеодиму та неодиму, для яких визначено формули:  $\text{PrL}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{NdL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Для комплексів  $\text{LnL}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  у спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР хімічні зсуви від протонів у більшості випадків мають уширений характер, що пов'язано з парамагнітними властивостями іонів лантанної дії. Положення сигналів змінюються в досить широкому діапазоні і відповідають раніше отриманим даним [6].

Таблиця 1. Характеристичні смуги поглинання в ІЧ-спектрах простих солей та комплексів на основі диметил-N-бензоіламідфосфату

| Сполука                              | $\nu(\text{PO})$ | $\nu(\text{CO})$ | $\nu(\text{NH})$ | $\nu(\text{OH})$ |
|--------------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| HfL                                  | 1242             | 1682             | 3144             | —                |
| LiL                                  | 1213             | 1548             | —                | —                |
| NaL                                  | 1195             | 1544             | —                | —                |
| CsL                                  | 1206             | 1535             | —                | —                |
| CaL <sub>2</sub>                     | 1188             | 1527             | —                | —                |
| LaL <sub>3</sub> · xH <sub>2</sub> O | 1187             | 1520             | —                | 3440             |
| CeL <sub>3</sub> · xH <sub>2</sub> O | 1187             | 1520             | —                | 3440             |
| PrL <sub>3</sub> · xH <sub>2</sub> O | 1187             | 1519             | —                | 3440             |
| NdL <sub>3</sub> · xH <sub>2</sub> O | 1187             | 1520             | —                | 3440             |
| SmL <sub>3</sub> · xH <sub>2</sub> O | 1188             | 1525             | —                | 3440             |
| EuL <sub>3</sub> · xH <sub>2</sub> O | 1187             | 1522             | —                | 3440             |
| GdL <sub>3</sub> · xH <sub>2</sub> O | 1187             | 1525             | —                | 3440             |
| YbL <sub>3</sub> · xH <sub>2</sub> O | 1187             | 1526             | —                | 3440             |
| LuL <sub>3</sub> · xH <sub>2</sub> O | 1188             | 1529             | —                | 3440             |
| CeL <sub>3</sub> Dipy                | 1186             | 1520             | —                | —                |
| PrL <sub>3</sub> Dipy                | 1184             | 1519             | —                | —                |
| NdL <sub>3</sub> Dipy                | 1186             | 1520             | —                | —                |
| EuL <sub>3</sub> Dipy                | 1186             | 1526             | —                | —                |
| LaL <sub>3</sub> Phen                | 1185             | 1516             | —                | —                |
| PrL <sub>3</sub> Phen                | 1186             | 1517             | —                | —                |
| NdL <sub>3</sub> Phen                | 1184             | 1516             | —                | —                |
| EuL <sub>3</sub> Phen                | 1184             | 1518             | —                | —                |
| GdL <sub>3</sub> Phen                | 1184             | 1519             | —                | —                |
| YbL <sub>3</sub> Phen                | 1184             | 1521             | —                | —                |

$^1\text{H}$  ЯМР спектральні дослідження в ряду сполук  $\text{LnL}_3\text{Phen}$  та  $\text{LnL}_3\text{Dipy}$  було проведено для  $\text{LaL}_3\text{Phen}$ ,  $\text{NdL}_3\text{Phen}$ ,  $\text{EuL}_3\text{Phen}$ ,  $\text{NdL}_3\text{Dipy}$  та  $\text{EuL}_3\text{Dipy}$ . В спектрі  $\text{LaL}_3\text{Phen}$  у ДМСО- $d_6$  в області від 7 до 9,5 м. ч. спостерігається ряд сигналів від ароматичної частини  $\text{L}^-$  та фенантролінового ліганду, інтегральні інтенсивності яких відповідають співвідношенню  $\text{LaL}_3 : \text{Phen} = 1 : 1$ . Сигнал від метоксигруп координованих лігандів  $\text{L}^-$  розташований при 3,6 м. ч. у вигляді симетричного мультиплету. Відносно аналогічного сигналу в спектрі натрієвої солі він зсунутий у слабке поле, що свідчить про координацію ліганду до іону лантану. Такий зсув можна пояснити перерозподілом електронної густини в депротонованому ліганді при координації та виникненні  $\pi$ -спряження у хелатному циклі. В спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР для фенантролінових комплексів неодиму та європію фіксується аналогічна ситуація, але сигнали уширені при порівнянні зі спектром  $\text{LaL}_3\text{Phen}$ .

Протонні сигнали в спектрах у ДМСО- $d_6$  для комплексів  $\text{NdL}_3\text{Dipy}$  та  $\text{EuL}_3\text{Dipy}$  проявляються у вигляді уширених мультиплетів. Так, в області від 7 до 10 м. ч. для неодиму та від 6,5 до 9,0 м. ч. для європію, як і у випадку фенантролінових комплексів, спостерігаються сигнали від фенільних замісників ліганду  $\text{L}^-$  та дипіридилу. Сигнал від метоксигруп знаходиться при 4,3 м. ч. для  $\text{NdL}_3\text{Dipy}$  та 2,8 м. ч. для  $\text{EuL}_3\text{Dipy}$ .

У спектрах  $^{31}\text{P}$  ЯМР ліганду HL в ацетоні сигнал атома фосфору спостерігається у вигляді симетричного мультиплету, який при депротонуванні ліганду зміщується у слабке поле (2,0 м. ч. для HL, 14,7 м. ч. для NaL та 15,2 м. ч. для CsL). У випадку  $\text{LnL}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LnL}_3\text{Phen}$  та  $\text{LnL}_3\text{Dipy}$  в спектрах ацетонових розчинів також спостерігається один, що свідчить про еквівалентність атомів фосфору в молекулах комплексів.

Електронні спектри поглинання лантанної іонів дають змогу фіксувати незначні зсуви та зміну інтенсивності при комплексоутворенні внаслідок зміни оточення центрального іона. За величиною і характером розщеплення можна судити про геометрію комплексу та силу поля лігандів, за величиною зміщення — про ступінь ковалентності зв'язку [10]. Для отримання додаткової інформації про симетрію оточення іонів лантанної іонів використовують величини сил осциляторів [11].

Електронні спектри поглинання в області надчутливого переходу  $^4\text{I}_{9/2} - ^4\text{G}_{5/2}$ ,  $^2\text{G}_{7/2}$  (550–620 нм), а також в області переходу  $^4\text{I}_{9/2} - ^2\text{P}_{1/2}$  (420–440 нм) для серії розчинів систем  $\text{NdL}_3 - \text{Dipy}$  (або Phen) з постійною концентрацією *трис*-комплексу неодиму  $\text{NdL}_3$  і змінною концентрацією додаткового ліганду 2,2'-дипіридилу або 1,10-фенантроліну в ацетоні, ацетонітрилі, спиртах, бензолі та толуолі демонструють рис. 1–3.

В області надчутливого переходу при додаванні Dipy або Phen у всіх розчинах спостерігається деяке зміщення смуг, зокрема довгохвильове зміщення смуги при 572 нм і короткохвильове — при 583 нм. Аналізуючи вигляд електронних спектрів у цій області для розчинів  $\text{NdL}_3$  без додавання Dipy або Phen та розчинів з додатковим лігандом, можна зробити висновок про восьмикоординаційне оточення атома неодиму для всіх випадків [12].

В ацетоновому та ацетонітрильному розчинах, що містять комплексну часточку  $\text{NdL}_3$  в області переходу  $^4\text{I}_{9/2} - ^2\text{P}_{1/2}$ , спостерігається неоднорідно уширена смуга поглинання, яка при додаванні додаткового ліганду в співвідношенні 1 : 1 стає симетричною, звужується і зміщується в довгохвильову область (430,6 нм) (див. рис. 1), що може бути пояснене домінуванням у розчинах комплексів  $\text{NdL}_3\text{Dipy}$  або  $\text{NdL}_3\text{Phen}$ . При подальшому додаванні амінного ліганду дана смуга не змінює свого профілю та положення, що свідчить про встановлення рівноваги.

У розчинах бензолу та толуолу в області переходу  $^4\text{I}_{9/2} - ^2\text{P}_{1/2}$  для координаційно ненасиченого комплексу  $\text{NdL}_3$  спостерігається розщеплення смуги з максимумами при 429,9

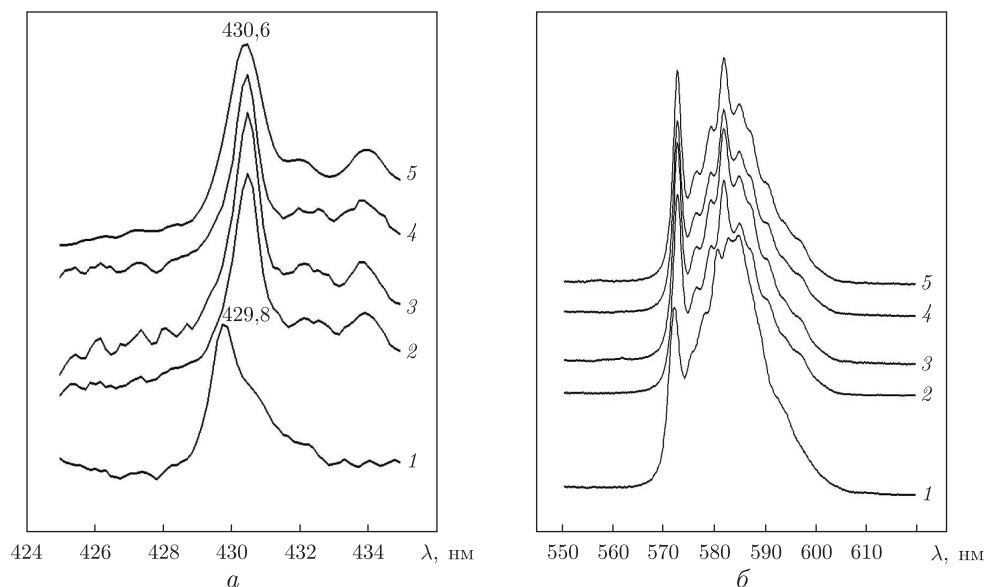


Рис. 1. Електронні спектри поглинання в області переходу  ${}^4I_{9/2} - {}^2P_{1/2}$  (а) та надчутливого переходу (б) серії розчинів систем NdL<sub>3</sub> : Діу в ацетонітрилі з постійною концентрацією *tris*-комплексу NdL<sub>3</sub> і змінною концентрацією дипіридилу.

Співвідношення *tris*-комплекс : Діу: 1 – 1 : 0; 2 – 1 : 1; 3 – 1 : 2; 4 – 1 : 3; 5 – 1 : 4

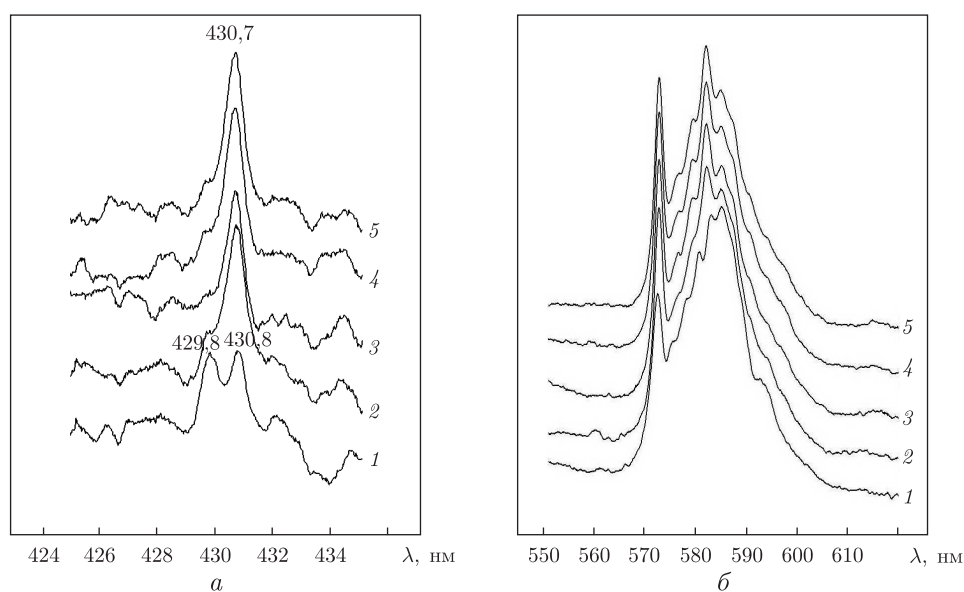


Рис. 2. Електронні спектри поглинання в області переходу  ${}^4I_{9/2} - {}^2P_{1/2}$  (а) та надчутливого переходу (б) серії розчинів систем NdL<sub>3</sub> : Діу у бензолі з постійною концентрацією *tris*-комплексу NdL<sub>3</sub> та змінною концентрацією дипіридилу.

Співвідношення *tris*-комплекс : Діу: 1 – 1 : 0; 2 – 1 : 1; 3 – 1 : 2; 4 – 1 : 3; 5 – 1 : 4

й 430,7 нм, що свідчить про наявність у розчині двох типів комплексних частинок. Зважаючи на те, що при цьому профіль спектра в області надчутливого переходу відповідає координаційному числу 8, можна запропонувати таку схему рівноваги в розчині:

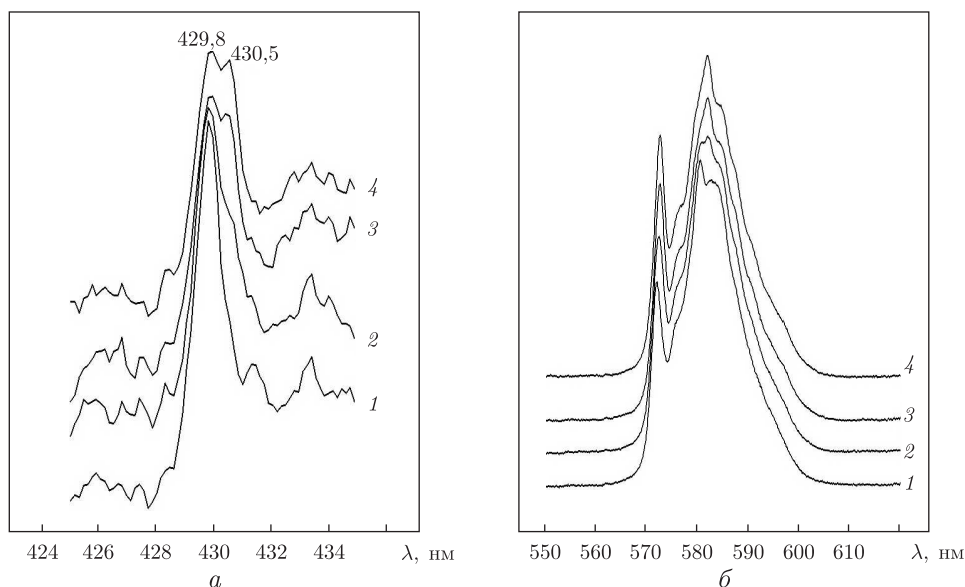


Рис. 3. Електронні спектри поглинання в області переходу  ${}^4I_{9/2} - {}^2P_{1/2}$  (а) та надчутливого переходу (б) серії розчинів систем  $NdL_3 \cdot Dipyr$  в етанолі з постійною концентрацією *трис*-комплексу  $NdL_3$  та змінною концентрацією дипіридилу.

Співвідношення *трис*-комплекс : *Dipyr*: 1 – 1 : 0; 2 – 1 : 1; 3 – 1 : 2; 4 – 1 : 3; 5 – 1 : 4



При додаванні 2,2'-дипіридилу до розчину комплексу в співвідношенні 1 : 1 відбувається різке зменшення інтенсивності компоненти при 429,9 нм і зростання інтенсивності компоненти при 430,7 нм. Причому вже при співвідношенні  $NdL_3 \cdot Dipyr$  як 1 : 2 перша компонента повністю зникає (див. рис. 2). Таку закономірність можна пояснити зменшенням концентрації вихідного сольватоконплесу неодиму внаслідок зміщення рівноваги в бік утворення змішанолігандної координаційної сполуки. Аналогічна картина спостерігається і для систем з 1,10-фенантроліном.

У спиртових (метанольному, етанольному та бутанольному) розчинах в області переходу  ${}^4I_{9/2} - {}^2P_{1/2}$  спостерігається одна дещо асиметрична смуга поглинання при 429,8 нм, яка уширюється при поступовому введенні в розчин *Dipyr* і стає все більш неоднорідною, з подальшим розділенням на дві компоненти (429,8 й 430,5 нм) при співвідношенні  $NdL_3 \cdot Dipyr$  як 1 : 4 (див. рис. 3). Така природа відповідних смуг може пояснюватися встановленням у розчинах складної рівноваги внаслідок конкуруючої комплексоутворюючої дії сольвату-ючих молекул розчинника та амініх лігандів. В етанольному та бутанольному розчинах при додаванні дипіридилу до трискомплексу у співвідношенні 4 : 1 спостерігається випадіння осаду, який відповідає складу  $NdL_3Dipyr$ . У випадку 1,10-фенантроліном як додаткового ліганду спостерігається схожа ситуація.

Електронні спектри відбивання для комплексу  $NdL_3 \cdot 2H_2O$  ілюструє рис. 4. Положення і форма смуг надчутливого переходу вказує на восьмикоординаційне оточення атомів неодиму, що узгоджується з даними термогравіметричного аналізу, які свідчать на присутність у комплексі двох молекул води.

Для порівняння нами досліджено спектри поглинання розчинів комплексу  $NdL_3Dipyr$  у всіх вказаних вище розчинниках. Положення максимумів смуг поглинання збігається

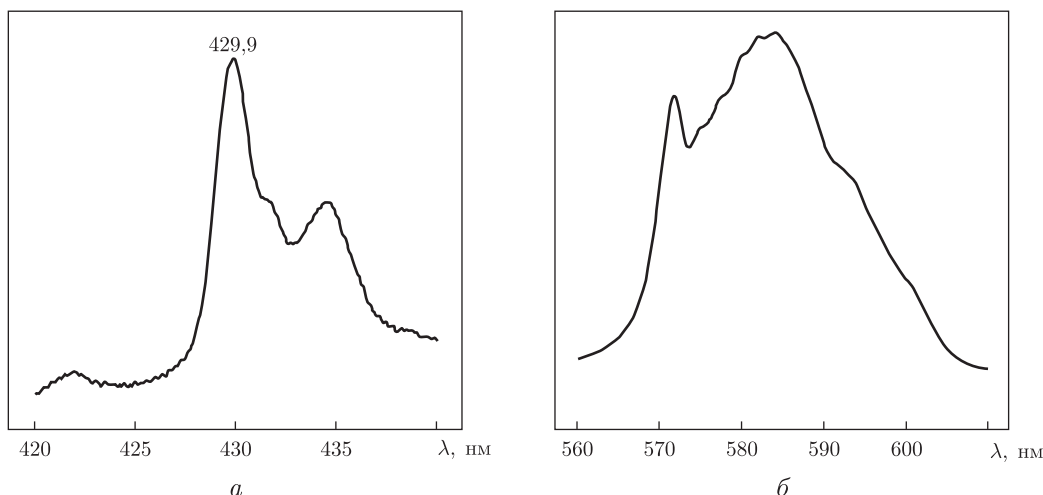


Рис. 4. Електронні спектри дифузного відбиття в області  ${}^4I_{9/2} - {}^2P_{1/2}$  (а) та надчутливого переходу (б) для комплексу  $NdL_3 \cdot 2H_2O$

Таблиця 2. Значення сил осциляторів, визначених для діапазону надчутливого переходу

| Сполука<br>(співвідношення) | $P \cdot 10^8$ |             |         |        |         |        |        |
|-----------------------------|----------------|-------------|---------|--------|---------|--------|--------|
|                             | ацетон         | ацетонітрил | метанол | етанол | бутанол | толуол | бензол |
| $NdL_3$                     | 2930           | 2984        | 2510    | 2500   | 2720    | 3008   | 3080   |
| $NdL_3 : Dipy (1 : 1)$      | 2660           | 2894        | 2490    | 2530   | 2740    | 3062   | 3160   |
| $NdL_3 : Dipy (1 : 2)$      | 2640           | 2798        | 2460    | 2520   | 2720    | 2959   | 3100   |
| $NdL_3 : Dipy (1 : 3)$      | 2570           | 2742        | 2400    | 2490   | —       | 2896   | 3030   |
| $NdL_3 : Dipy (1 : 4)$      | 2580           | 2653        | 2360    | —      | —       | 2792   | 3090   |
| $NdL_3 Dipy$                | 3060           | 2863        | 2513    | 2480   | 2750    | 2995   | 3200   |

Примітка. Прочерк — випадіння осаду.

з такими, які спостерігаються для систем  $NdL_3-Dipy$ . Довгохвильовий зсув смуги в усіх розчинах змішанолігандного комплексу неодиму в області переходу  ${}^4I_{9/2} - {}^2P_{1/2}$  при порівнянні з відповідною смугою для *трис*-комплексу свідчить про більшу частку ковалентності зв'язку для першого.

Значення сил осциляторів  $f-f$  переходів для досліджених систем, розрахованих для смуги переходу  ${}^4I_{9/2} - {}^4G^{5/2}, {}^4G_{7/2}$  (спектральний діапазон 550–620 нм), демонструє табл. 2. Відносна похибка розрахунків знаходиться в межах 3%. У більшості випадків найвищі значення спостерігаються для розчинів  $NdL_3$  (без додавання додаткового ліганду) та для розчинів комплексів  $NdL_3 Dipy$ . При цьому величина сили осцилятора збільшується в ряду: ароматичний розчинник > ацетон, ацетонітрил > спирти.

1. Tsukube H., Shinoda S. Lanthanide complexes in molecular recognition and chirality sensing of biological substrates // Chem. Rev. – 2002. – **102**, No 6. – P. 2389–2403.
2. Mathis G. Probing molecular interactions with homogeneous techniques based on rare earth cryptates and fluorescence energy transfer // Clinical Chem. – 1995. – **41**, No 9. – P. 1391–397.
3. Amiot C. L., Xu S., Liang S. et al. Near-infrared fluorescent materials for sensing of biological targets // Sensors. – 2008. – **8**. – P. 3082–3105.
4. Каткова М. А., Витухновский А. Г., Бочкарев Н. М. Координационные соединения редкоземельных металлов с органическими лигандами для электролюминесцентных диодов // Успехи химии. – 2005. – **74**, № 12. – С. 1193–1215.



5. Деркач Г. И., Шокол В. А., Курсанов А. В. Диэфиры ациламидофосфорных кислот // Журн. общ. химии. – 1960. – **30**, вып. 9./10. – С. 3393–3396.
6. Половинко В. В., Рудзевич В. Д., Амирханов В. М. Синтез и исследование координационных соединений РЗЭ с диметилловым эфиром бензоиламидофосфорной кислоты // Журн. неорган. химии. – 1994. – **39**, № 4. – С. 640–643.
7. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. – Москва: Химия, 1970. – 360 с.
8. Деркач Г. И., Губницкая Е. С., Шокол В. А. и др. ИК спектры трихлорфосфазоацилов и их производных // Журн. общ. химии. – 1964. – **34**, вып. 1. – С. 82–87.
9. 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. – Вып. 73, № 8. – С. 797–810.
10. Яцимирский К. Б., Давиденко Н. К., Костромин Н. А., Терновая Т. В. Определение химического строения координационных соединений лантаноидов на основе их спектров поглощения // Теорет. и эксперим. химия. – 1965. – **1**, № 1. – С. 100–105.
11. Полуэтков Н. С. Спектроскопия в координационной и аналитической химии. – Киев: Наук. думка, 1990. – 222 с.
12. Овчинников В. А., Амирханов В. М., Домасевич К. В. и др. 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. неорган. химии. – 2001. – **46**, № 4. – С. 615–622.

Київський національний університет  
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 17.05.2012

**Н. С. Каряка, Т. Ю. Слива, В. В. Трачевский, К. А. Зновьяк,  
В. М. Амирханов**

**Синтез и спектральные исследования комплексов лантаноидов на основе диметил-N-бензоиламидофосфата в неводных растворах и кристаллическом состоянии**

*Синтезированы средние соли MeL (Me – Li, Na, Cs), CaL<sub>2</sub> на основе лиганда карбациламидофосфатного типа диметил-N-бензоиламидофосфата (HL) и координационные соединения лантаноидов с общей формулой LnL<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O, LnL<sub>3</sub>Phen и LnL<sub>3</sub>Dipy, где Phen = 1,10-фенантролин, Dipy = 2,2'-дипиридил. На основании ИК, ЯМР спектроскопии, элементного анализа и термогравиметрических исследований предложено способ координации лигандов и состав координационных соединений. Проведены спектральные исследования комплексов неодима.*

**N. S. Kariaka, T. Yu. Sliva, V. V. Trachevsky, K. O. Znovjyak,  
V. M. Amirkhanov**

**Synthesis and spectral investigations of lanthanide complexes based on dimethyl-N-benzoylamidophosphate in nonaqueous solutions and in the crystalline state**

*Neutral salts MeL (Me – Li, Na, Cs), CaL<sub>2</sub> and coordination compounds of lanthanides with the general formulas LnL<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O, LnL<sub>3</sub>Phen, and LnL<sub>3</sub>Dipy, where Phen = 1,10-phenanthroline, Dipy = 2,2'-dipyridyl, based on carbacylamidophosphate ligand dimethyl-N-benzoylamidophosphate (HL) have been synthesized. The ligand coordination mode and structures of complexes have been characterized by IR, NMR spectroscopy, element analysis, and thermogravimetry. The spectral properties of neodymium complexes have been studied.*