

УДК 543.421/.424

*В.О. Зозуля^a, В.А. Овчинніков^a, Т.Ю. Слива^a, О.С. Пантелеєва^b, Ю.А. Русанова^a,
В.М. Амірханов^a, М.С. Слободяник^a*

СИНТЕЗ, ІЧ СПЕКТРАЛЬНІ ТА СТРУКТУРНІ ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСІВ ЕРБІЮ ТА НІКЕЛЮ НА ОСНОВІ N,N'-ТЕТРАЕТИЛ-N''- ТРИФТОРАЦЕТИЛФОСФОРТРИАМІДУ

^a Київський національний університет імені Тараса Шевченка, м. Київ, Україна

^b ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро, Україна

Синтезовано та виділено у кристалічному стані ліганд карбациламідофосфатного типу (КАФ ліганд) N,N'-тетраетил-N''-трифторацетилфосфортриамід (CF₃C(O)NHP(O)(NC₂H₅)₂, HL), який містить у своєму складі хелатуючий фрагмент C(O)NP(O). На основі цього ліганду в кристалічному стані одержано моноядерний комплекс ербію [Er(HL)₃(NO₃)₃] та тетраядерний комплекс нікелю [Ni₄L₄(OCH₃)₄(CH₃OH)₄]. За даними ІЧ-спектроскопії запропоновано спосіб координації ліганду та форму його входження до складу координаційної сфери: бідентатний, ацидоформа – у складі комплексу нікелю та монодентатний, молекулярна (нейтральна) форма – в складі комплексу ербію. За результатами рентгеноструктурних досліджень встановлено різні типи координації ліганду, а саме: бідентатно-хелатний (через атоми кисню карбонільної та фосфорильної груп) у складі нікелевого комплексу та монодентатний у складі комплексу ербію, координаційний полієдр якого інтерпретовано як викривлену тришаркову тригональну призму.

Ключові слова: КАФ-ліганди, карбациламідофосфат, синтез, комплекси ербію, комплекси нікелю, ІЧ-спектроскопія, рентгеноструктурні дослідження.

DOI: 10.32434/0321-4095-2021-138-5-59-67

Вступ

Одним з пріоритетних завдань координаційної хімії був і залишається пошук нових лігандних систем для направленої синтезу комплексів заданої будови і властивостей для одержання сполук із корисними властивостями (оптичними, напівпровідниковими, біологічно активними, каталітичними, тощо). При цьому значна увага приділяється вивченню особливостей координації полідентатних органічних лігандів з донорними центрами різної природи. Карбациламідофосфати (КАФ) – це клас органічних сполук, які можна розглядати як P,N-заміщені структурні аналоги β-дикетонів. КАФ мають у своєму складі функціональний фрагмент C(O)–NH–P(O) та виступають як O,O'-донорні хелатуючі ліганди. Вони відомі своєю здатністю утворювати стійкі комплекси з металами, а також широким діапазоном біологічної активності [1]. Комплекси лантанодів на

основі КАФ-лігандів інтенсивно досліджуються як основи для створення люмінесцентних матеріалів і сенсорних систем [2]. Як показали дослідження, в залежності від типу замісника біля атому фосфору (наприклад, замісника арильної природи, амідного або естерного) змінюються координаційно-хімічні властивості цих амполідентатних лігандів, і утворюються комплекси різних типів [3–6]. Щодо способу координації ліганду, то, як правило, у нейтральній формі він координується до центрального атома монодентатно – через атом кисню фосфорильної групи, а в депротонованому стані – бідентатно-циклічно – через атоми кисню фосфорильної та карбонільної груп.

В даній роботі наведено результати з синтезу та дослідженню нового КАФ-ліганду – N,N'-тетраетил-N''-трифторацетилфосфортриаміду (рис. 1) та комплексів ербію і нікелю на його основі.

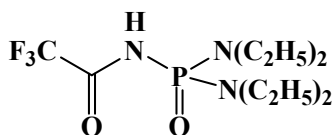
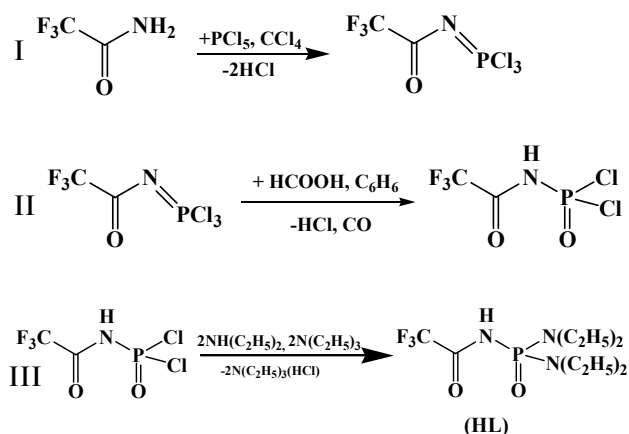


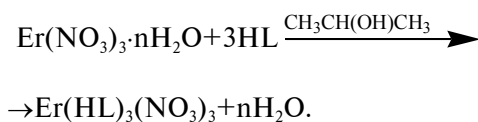
Рис. 1. Структурна формула
N,N'-тетраетил-N''-трифторацетилфосфоротриаміду (HL)

Експериментальна частина

Синтез N,N'-тетраетил-N''-трифторацетилфосфоротриаміду проводили за методикою тристадійної фосфазореакції, розробленою під керівництвом академіка А.В. Кірсанова [7, 8] за схемою:

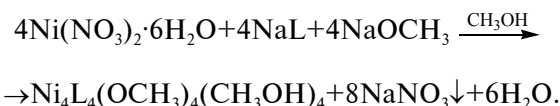
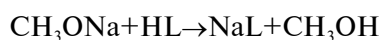


Комплекс ербію було синтезовано з розчину в ізопропіловому спирті за наступною схемою:



Гідратований нітрат ербію (0,1551 г, 0,33 ммоль) розчиняли в ізопропіловому спирті при нагріванні та додавали до розчину ліганду (0,9093 г, 0,99 ммоль) в ізопропіловому спирті. Одержаний розчин залишали на кристалізацію. Через деякий час з цього розчину було виділено придатні для рентгеноструктурних досліджень кристали $\text{Er}(\text{HL})_3(\text{NO}_3)_3$ блідо-рожевого кольору.

Тетраядерний комплекс нікелю було синтезовано із використанням розчину натрієвої солі ліганду в метанолі без її виділення в кристалічному стані за наступною схемою:



Гідратований нітрат нікелю (0,089 г, 0,3 ммоль) розчиняли у метиловому спирті при нагріванні та додавали до метанольного розчину метилату натрію (0,066 г, 0,6 ммоль) з еквімолярною кількістю ліганду (0,0923 г, 0,3 ммоль). Одержаний таким чином розчин кип'ятили впродовж кількох хвилин та залишали на годину. Після охолодження осад натрій нітрату відфільтровували, а маточний розчин залишали на кристалізацію. Кристали $\text{Ni}_4\text{L}_4(\text{OCH}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})_4$ салатого кольору, придатні для рентгеноструктурних досліджень, виділилися з маточного розчину за добу, їх відфільтрували, промили охолодженим ізопропіловим спиртом і висушили на повітрі.

Синтезовані комплекси являють собою кристалічні речовини стійкі на повітрі. Одержані комплекси добре розчинні в ізопропанолі, метанолі, ацетонітрилі та нерозчинні у воді.

ІЧ-спектри синтезованих сполук записували в діапазоні 4000–400 cm^{-1} на Фур'є спектрофотометрі FT-IR Spectrum VX-II, Perkin Elmer із застосуванням стандартної методики пресування зразка з бромідом калію.

Рентгеноструктурні дослідження здійснено на дифрактометрі "Bruker APEX2" (MoK, CCD детектор, графітовий монохроматор, ω -сканування, $2\theta_{\text{max}}=50^\circ$). Усі розрахунки виконувались з використанням комплексу програм SHELXTL [9,10]. Структури розшифровано прямим методом і уточнено повономатричним МНК в анізотропному наближенні для всіх атомів, крім атомів водню. Положення атомів водню визначали геометрично та уточнювали методом «вершиника» з $U_{\text{iso}}=nU_{\text{екв}}$ атома, зв'язаного з даним атомом водню ($n=1,2$ для метильних груп та $n=1,5$ для інших атомів водню).

Кристали $\text{Er}(\text{HL})_3(\text{NO}_3)_3$ рожеві ($M=1263,07$) триклінні, просторова група P-1, $a=9,1225(2)$ Å, $b=13,5679(3)$ Å, $c=21,3365(4)$ Å, $\alpha=91,507(1)^\circ$, $\beta=93,992(1)^\circ$, $\gamma=96,807(1)^\circ$, $V=2614,32$ Å³, $Z=2$, $T=293(2)$ К, $\mu(\text{MoK}\alpha)=1,150$ mm⁻¹, $D_{\text{обч}}=1,605$ г/см³, зібрано 38949 відбиттів ($1,915^\circ < 2\theta < 26,468^\circ$), з них 10759 незалежних відбиттів ($R_{\text{int}}=0,0371$, $R_{\text{sigma}}=0,0435$). Остаточні значення $R_1=0,0329$ ($I > 2\sigma(I)$) та $wR_2=0,0623$.

Кристали $\text{Ni}_4(\text{L})_4(\text{OCH}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})_4$ салатого ($M=1696,18$), моноклінні, просторова група Cc, $a=22,8357(5)$ Å, $b=4,8462(3)$ Å, $c=23,0598(5)$ Å,

$\beta=100,1080(10)^0$, $V=7696,5(3) \text{ \AA}^3$, $Z=4$, $T=173(2) \text{ K}$, $\mu(\text{MoK}\alpha)=1,150 \text{ mm}^{-1}$, $D_{\text{обч}}=1,464 \text{ г/см}^3$, зібрано 38212 відбиттів ($2,31^0 < 2\theta < 25,83^0$), з них 14682 незалежних відбиттів ($R_{\text{int}}=0,0653$, $R_{\text{sigma}}=0,0621$). Остаточні значення $R_1=0,0482$ ($I > 2\sigma(I)$) та $wR_2=0,1134$.

Координати атомів, а також таблиці довжин зв'язків і валентних кутів задепоновано до Кембріджської бази структурних даних (e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk) (CCDC 2074624, 2074623, відповідно).

Результати та їх обговорення

Основними характеристичними смугами поглинання в ІЧ спектрах для встановлення способу координації лігандів КАФ-типу є смуги валентних коливань $\nu(\text{NH})$, $\nu(\text{CO})$ та $\nu(\text{PO})$. Як показано раніше [11–13], ліганди в молекулярній формі, як правило, координуються до централь-

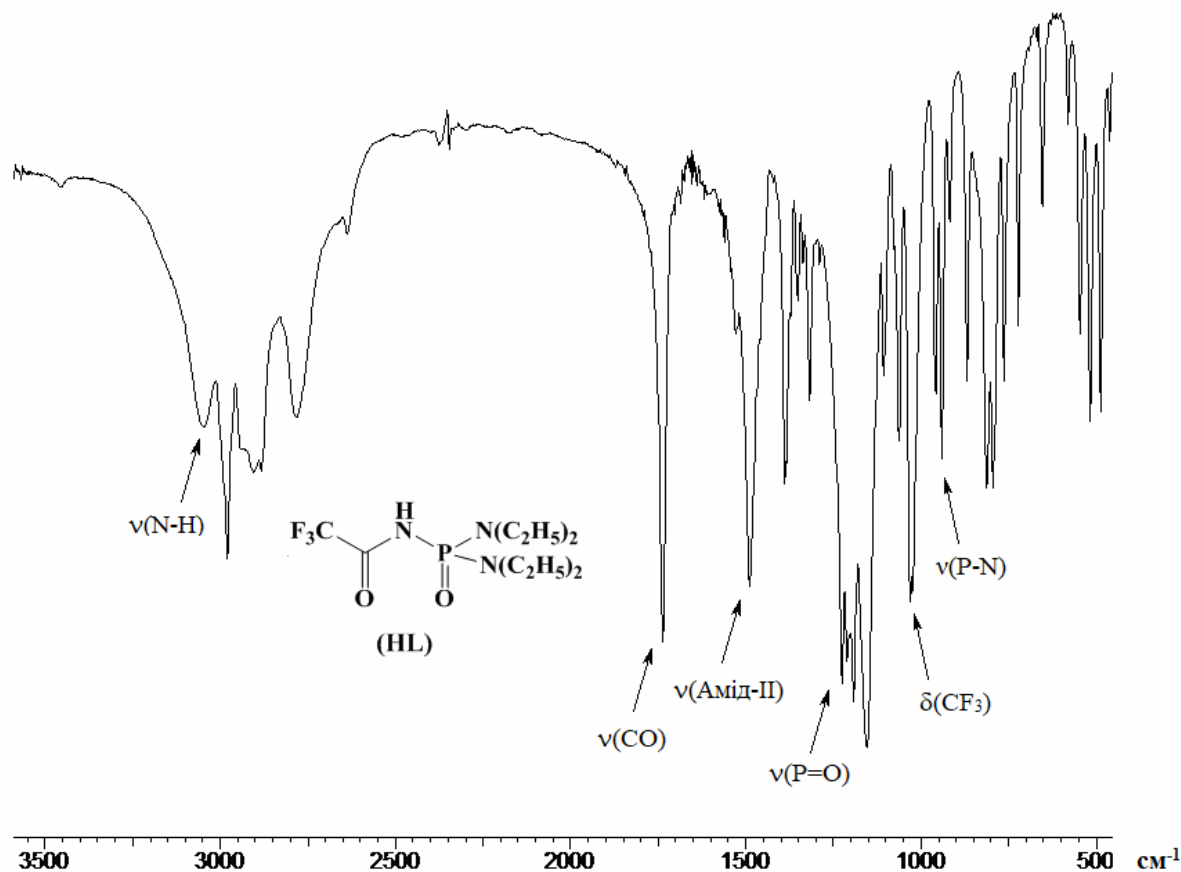
ного атома монодентатно через атом кисню фосфорильної групи, тоді як у депротонованій формі – бідентатно через атоми кисню фосфорильної та карбонільної груп з утворенням шестичленних металоциклів. Відсутність смуги валентних коливань $\nu(\text{NH})$ на ділянці 3070 см^{-1} свідчить про входження ліганду до складу координаційної сфери у депротонованій формі. Низькочастотний зсув смуг валентних коливань $\nu(\text{CO})$ та $\nu(\text{PO})$ є ознакою координації відповідних донорних груп. У табл. 1 наведено значення характеристичних частот коливань N,N' -тетраетил- N'' -трифторацетилфосфортриаміду та синтезованих комплексів; відповідні ІЧ-спектри наведено на рис. 2–4.

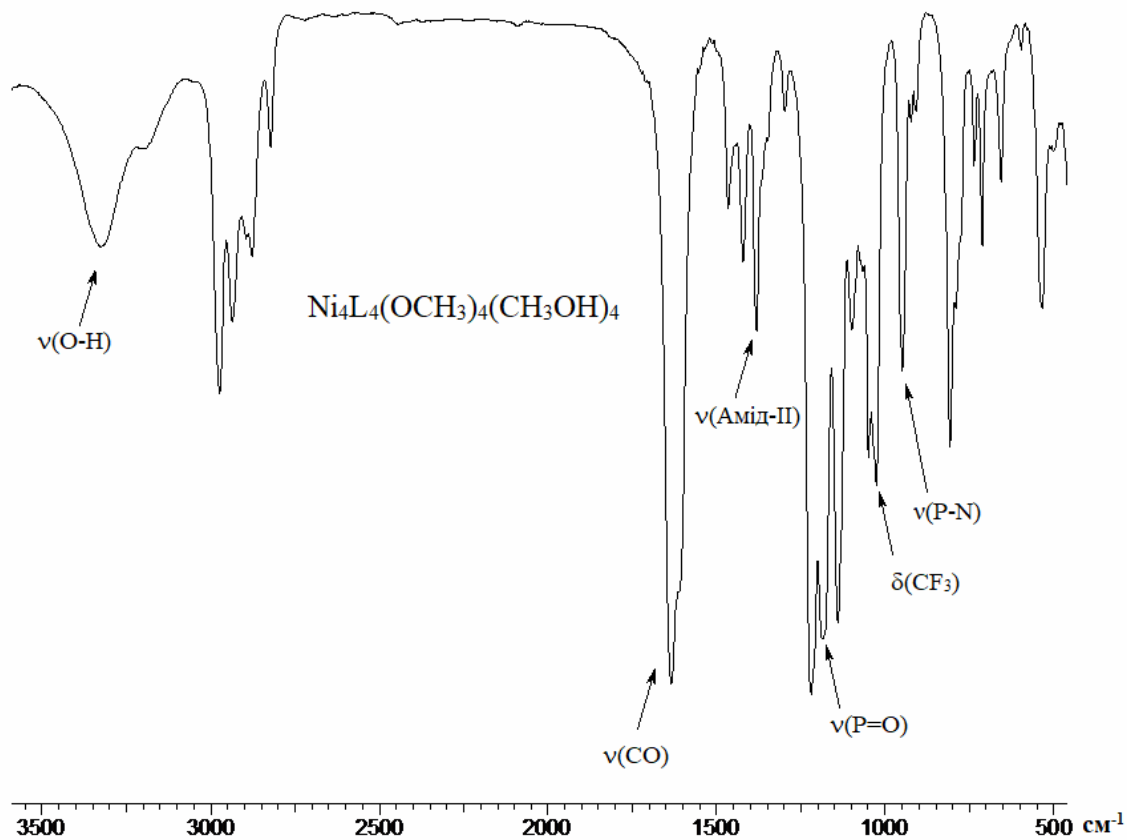
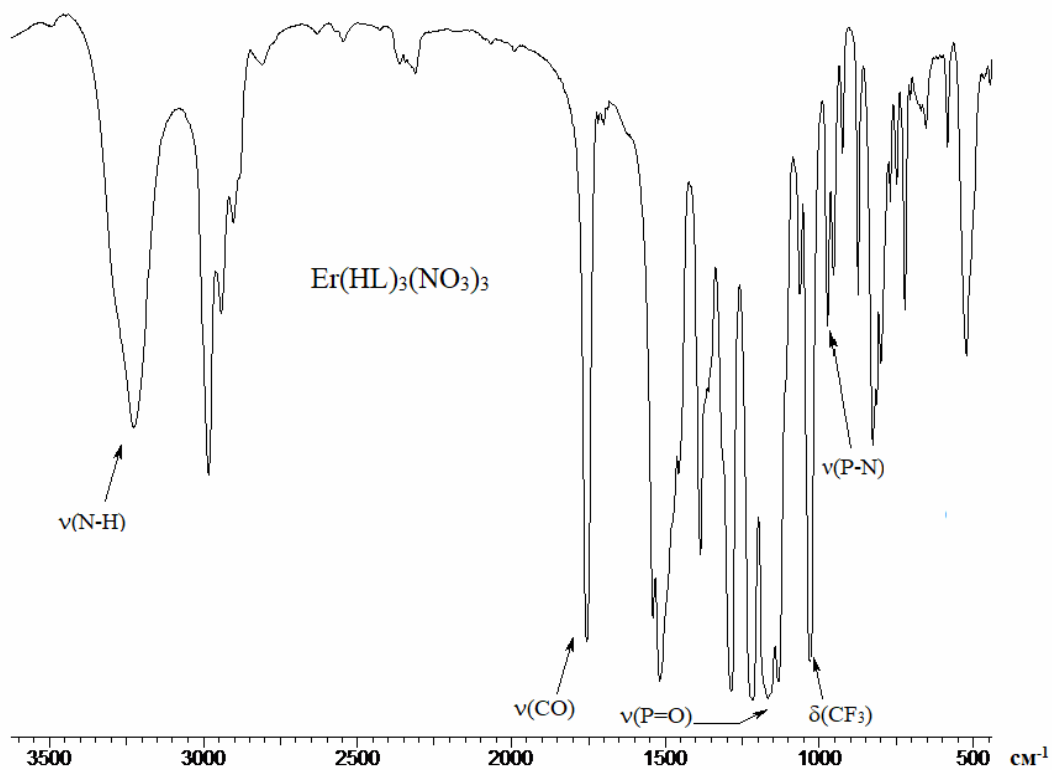
Широка смуга в діапазоні 3048 см^{-1} у спектрі ліганду HL відповідає валентним коливанням $\nu(\text{NH})$. В ІЧ спектрі комплексу нікелю

Таблиця 1

Характеристичні смуги поглинання (см^{-1}) в ІЧ спектрах комплексів та «вільного» ліганду

Віднесення	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{Амід-II})$	$\nu(\text{P=O})$	$\delta(\text{CF}_3)$	$\nu(\text{PN})$
HL	3048	1736	1490	1226	1030	894
$\text{Er}(\text{HL})_3(\text{NO}_3)_3$	3226	1756	1386	1168	1032	972
$\text{Ni}_4\text{L}_4(\text{OCH}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})_4$	–	1634	1380	1186	1026	950

Рис. 2. ІЧ спектр N,N' -тетраетил- N'' -трифторацетилфосфортриаміду (HL)

Рис. 3. ІЧ спектр комплексу $\text{Ni}_4\text{L}_4(\text{OCH}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})_4$ Рис. 4. ІЧ спектр комплексу $\text{Er}(\text{HL})_3(\text{NO}_3)_3$

ця полоса відсутня (завдяки депротонуванню ліганду при утворенні комплексу нікелю), натомість в ІЧ спектрі комплексу ербію спостерігається її високочастотний зсув (3226 cm^{-1}), що пов'язаний із участю протону «вільного» ліганду у міжмолекулярних водневих зв'язках.

Смуги поглинання при 1736 та 1226 cm^{-1} в ІЧ спектрах КАФ-ліганду віднесено до валентних коливань $\nu(\text{CO})$ та $\nu(\text{PO})$, відповідно. В спектрі комплексу нікелю спостерігається низькочастотний зсув цих смуг (приблизно на 100 та 40 cm^{-1} , відповідно), що можна пояснити зменшенням порядку карбонільного та фосфорильного зв'язків завдяки розгалуженню π -електронної густини внаслідок депротонування ліганду та його координації до іону металу. Натомість, в спектрі комплексу ербію низькочастотного зсуву зазнає лише $\nu(\text{PO})$ (на 58 cm^{-1}), що є ознакою монодентатної координації ліганду.

В спектрах комплексів смуга валентних коливань $\nu(\text{PN})$ зазнає зсуву в напрям високих частот (в порівняння з $\nu(\text{PN})$ у спектрі «вільного» ліганду, що пов'язано із збільшенням кратності зв'язку PN при координації ліганду.

Смуги поглинання в діапазоні 1026 – 1064 cm^{-1} було інтерпретовано як смуги деформаційних коливань CF_3 -груп. Смуги валентних коливань нітратних груп в спектрі комплексу ербію знаходяться в інтервалі 1540 – 1358 cm^{-1} . Широку смугу поглинання при 3326 cm^{-1} , наявну в спектрі комплексу нікелю, було віднесено до валентних коливань ОН-груп молекул метанолу, що входять до складу комплексу.

Комплекс ербію $\text{Er}(\text{HL})_3(\text{NO}_3)_3$ (рис. 5) кристалізується в триклінній просторовій групі P-1.

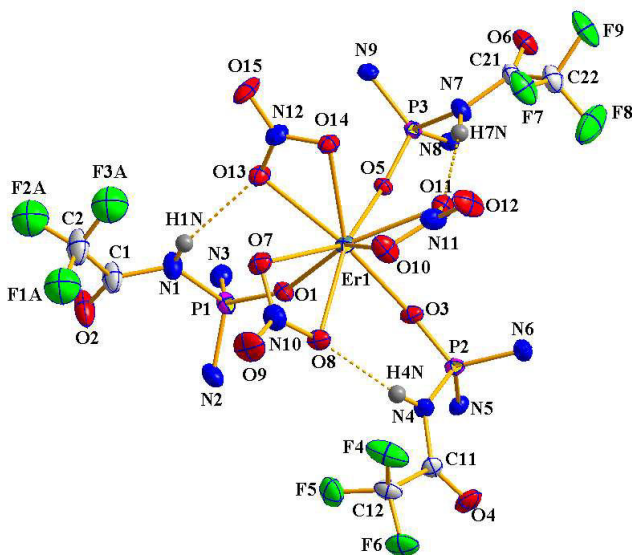


Рис. 5. Молекулярна будова комплексу $\text{Er}(\text{HL})_3(\text{NO}_3)_3$

Три нітратні групи координовані до центрального атома ербію бідентатно-циклічно, а три молекули ліганду – монодентатно через атоми кисню фосфорильних груп. Таким чином, до складу координаційного поліедру входять дев'ять атомів кисню і його геометрію можна описати як викривлену тришапкову тригональну призму (рис. 6).

Вершини протилежних трикутних основ призми зайняті трьома атомами кисню фосфорильних груп (O1, O3 та O5) та трьома атомами кисню трьох нітратних груп (O7, O14 та O10). Три інші атоми кисню нітратних груп (O8, O11 та O13) є шапками суміжних прямокутних граней призми. Відстані Er–O з атомами кисню нітратних та фосфорильних груп знаходяться, відповідно, в межах $2,444(2)$ – $2,462(2)\text{ \AA}$ та $2,255(2)$ – $2,276(2)\text{ \AA}$.

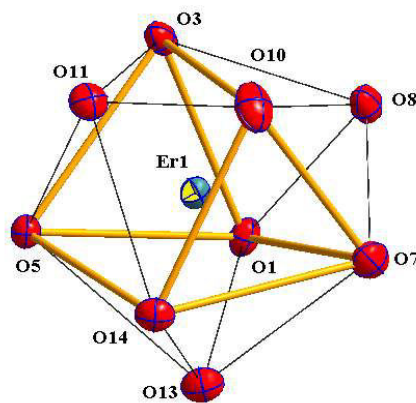


Рис. 6. Будова координаційного поліедру йону Er^{3+}

Три чотиричленні хелатні кільця (ErO_2N), що утворюють нітратні групи, скручені (двогранні кути між середніми площинами, утвореними з атомів Er1/O7/N10/O8 та Er1/O11/N11/O10; Er1/O11/N11/O10 та Er1/O13/N12/O14; Er1/O7/N10/O8 та Er1/O13/N12/O14 складають $86,36^\circ$; $82,86^\circ$ та $87,65^\circ$, відповідно). Одержані дані добре узгоджуються із аналогічними, отриманими для нітрат-вмісних комплексів лантанодів [13]. Нітратні групи є типово планарними, середнє значення N–O відстаней складає $1,25\text{ \AA}$.

У монодентатно координуваних КАФ лігандах зв'язки P–O (середнє значення $1,488\text{ \AA}$) та Er–O (середнє значення $2,265\text{ \AA}$) не є колінеарними (середнє значення кута ErOP дорівнює $153,7^\circ$), що добре узгоджується з аналогічними параметрами для комплексів лантанідів з N,N' -тетраетил- N'' -трихлорацетилфосфорилтри-

амідом.

Оточення атомів фосфору лігандів є викривлено-тетраедричним із довжинами відповідних зв'язків в межах 104,14–116,46(14) Å. Найбільше відхилення від ідеального для тетраедричних кутів значення у 109,48° мають кути OPN, що є типовим для комплексів із КАФ-лігандами. Атом вуглецю карбонільної групи, так само як і амідний атом азоту, знаходиться у sp^2 -гібридному стані (сума кутів навколо амідного атома азоту складає близько 360°). Довжини зв'язків C–O знаходяться в межах 1,198(5)–1,211(4) Å та мають типове значення для подвійного C=O зв'язку (близько 1,2 Å).

Атоми водню аміної групи, беруть участь у слабких внутрішньомолекулярних NH–O взаємодіях; атоми кисню карбонільних та нітратних груп беруть участь у слабких міжмолекулярних CH–O взаємодіях (табл. 2). Наявні також слабкі міжмолекулярні взаємодії за участю атомів фтору CF₃-груп (F9...H26A – 2,544 Å та F3A...H10B – 2,634 Å).

Втетраедерному комплексі Ni₄L₄(OCH₃)₄(CH₃OH)₄ (рис. 8) чотири атоми нікелю та чотири атоми кисню метоксигруп знаходяться у протилежних вершинах викривленого {Ni₄O₄} кубаноподібного каркаса (рис. 7).

Чотири атоми нікелю утворюють викривлений {Ni₄} тетраедр, в якому дві довгі M–M відстані (3,143 Å і 3,161 Å) та чотири короткі (3,042 Å, 3,040 Å, 3,050 Å і 3,045 Å). Координаційне оточення кожного атома нікелю складається з шести атомів кисню: трьох атомів кисню метоксигруп, двох атомів кисню (від карбонільної та фосфорильної груп) бідентатно-циклічно координованого ліганду, а також одного атома кисню координованої молекули метанолу. Таким чином, оточення атома нікелю має викривлену октаедричну геометрію: в екваторіальній

Таблиця 2

Значення внутрішньомолекулярних (NH–O) та міжмолекулярних (CH...O) відстаней в кристалі комплексу Er(HL)₃(NO₃)₃, Å

D–H...A	D–H	H...A	D...A	D–H...A
N4–H4N...O8	0,76(3)	2,09(4)	2,795(4)	154(4)
N7–H7N...O11	0,82(3)	1,99(3)	2,781(4)	161(4)
N1–H1N...O13	0,69(4)	2,28(4)	2,899(4)	151(4)
C25–H25A...O6	0,99	2,76	3,180(4)	105,8
C8–H8A...O14i	0,98	2,65	3,486(4)	143,9
C14–H14A...O9i	0,98	2,65	3,377(6)	131,5
C6–H6B...O9i	0,98	2,58	3,461(5)	149,6
C15–H15B...O4ii	0,99	2,62	3,360(4)	131,4

Коди симетрії: (i) x+1, y, z; (ii) –x+1, –y+2, –z+1

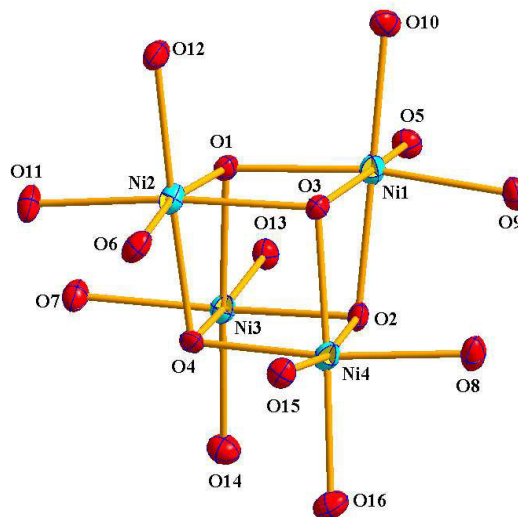


Рис. 7. Будова кубаноподібного каркаса {Ni₄O₄}

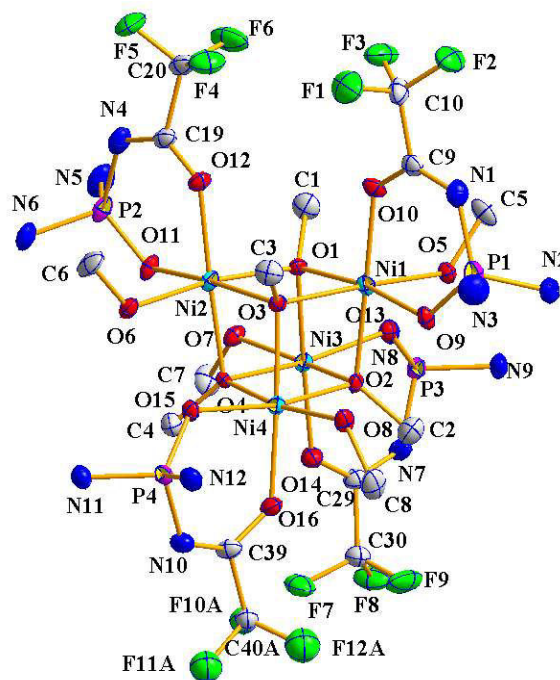


Рис. 8. Молекулярна будова комплексу Ni₄L₄(OCH₃)₄(CH₃OH)₄ (етильні групи не наведені)

площині знаходяться чотири атоми кисню (від карбонільної та фосфорильної груп ліганду та двох атомів кисню метоксигруп); в апікальному положенні знаходяться атоми кисню метоксигрпу та координованої молекули метанолу. Значення міжатомних Ni–O відстаней знаходяться в межах 2,028–2,084(5) Å (найдовша – з атомом кисню метанолу 2,095(5) Å, найкоротша – з карбонільним атомом кисню 2,029(5) Å). Величини O–Ni–O кутів знаходяться в межах 80,03–94,64°, середнє значення апікального кута O–Ni–O

складає $169,6^\circ$. Всередині викривленого $\{Ni_4O_4\}$ кубу кути $O-Ni-O$ в середньому на 7° менші, а кути $Ni-O-Ni$ на 6° більші за 90° . Ці дані добре узгоджуються з параметрами, що були отримані нами раніше для подібних комплексів [14].

Шестичленний металоцикл $NiOCNPO$ є практично плоским (середнє відхилення атомів від середньоквадратичних площин $Ni1/O10/C9/N1/P1/O9$, $Ni2/O12/C19/N4/P2/O11$, $Ni4/O16/C39/N10/P4/O15$, $Ni3/O14/C29/N7/P3/O13$ складають відповідно $0,0901$, $0,0868$, $0,0903$ і $0,0873$ Å). Депротонування ліганду при комплексоутворенні приводить до розгалуження π -конюгації в хелатному кільці, що, в свою чергу, приводить до збільшення значень міжатомних відстаней $C-O$ і $P-O$ ($1,266$ Å і $1,503$ Å) та скорочення довжин $P-N$ та $C-N$ зв'язків ($1,622(5)$ Å і $1,293(5)$ Å) у порівнянні із аналогічними параметрами для вільного ліганду (табл. 3).

Таблиця 3

Порівняльна таблиця значень деяких міжатомних відстаней в комплексі $Ni_4L_4(OCH_3)_4(CH_3OH)_4$ та вільному ліганді, Å

Зв'язок	$Ni_4L_4(OCH_3)_4(CH_3OH)_4$	Ліганд*
C–O	1,266	1,207
P–O	1,503	1,483
P–N	1,622(5)	1,705
C–N	1,293(5)	1,355

* Примітка: Дані депоновані у Кембриджській базі структурних даних (Cambridge Crystallographic Data Centre) за номером CCDC 1023503 під кодом IZOVOK авторами Tarahhomi A., Pourayoubi M., Golen J.A., Rheingold A.L. Режим доступу: <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/Search?Ccdcid=1023503&DatabaseToSearch=CSD>.

Атоми фосфору знаходяться у дещо викривленому (завдяки участі у π -кон'югації) тетраедричному оточенні. Найбільше відхилення від тетраедричного має кут $O-P-N$ ($115,2^\circ$), атоми якого беруть участь у кон'югації.

Конфігурація атомів азоту диетиламіногруп майже тригональна, суми кутів між зв'язками навколо атомів N в середньому складають 359° , CCN площини скручені одна відносно одної під кутом 92° .

В кристалі молекули комплексу пов'язані між собою низкою $CH\cdots F$ міжмолекулярних контактів із середнім значенням $H\cdots F$ відстані $2,52$ Å (табл. 4).

Висновки

Синтезовано та виділено в кристалічному стані нові координаційні сполуки нікелю та ербію з N,N' -тетраетил- N'' -трифторацетилфос-

Таблиця 4

Значення $CH\cdots F$ міжмолекулярних відстаней в кристалі комплексу $Ni_4L_4(OCH_3)_4(CH_3OH)_4$, Å

D–H \cdots A	D–H	H \cdots A	D \cdots A	D–H \cdots A
C36–36B \cdots F1 ⁱ	0,98	2,62	3,576(11)	165,7
C44–44B \cdots F5 ⁱⁱ	0,98	2,42	3,354(10)	159,3
C32–H32B \cdots F12A ⁱⁱⁱ	0,98	2,53	3,352(19)	141,3

Коди симетрії: (i) $x-1/2, y-1/2, z$; (ii) $x, -y+2, z+1/2$; (iii) $x, -y+1, z-1/2$

фортриамідом. На підставі ІЧ-спектральних досліджень зроблено висновки про монодентатний та бідентатний способи координації ліганду у комплексах ербію та нікелю, відповідно. За даними рентгеноструктурних досліджень монокристалів встановлено, що комплекс ербію є моноядерним із координаційним поліедром, який може бути інтерпретований як тришарпова тригональна призма. Тетраядерний комплекс нікелю має викривлену кубаноподібну $\{Ni_4O_4\}$ будову, утворену чотирма атомами нікелю та чотирма μ -3-містковими атомами кисню координуваних метоксигруп. Оточення атомів нікелю має викривлену октаедричну геометрію: в екваторіальній площині знаходяться чотири атоми кисню від карбонільної та фосфорильної груп ліганду та двох атомів кисню метоксигруп, а в апікальному положенні – атоми кисню метоксигрупи та координованої молекули метанолу.

Подяка

Ця робота була підтримана Міністерством освіти і науки України: грант Міністерства освіти і науки України для перспективного розвитку наукового напрямку «Математичні науки та природничі науки» у Київському національному університеті імені Тараса Шевченка.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Powerful* new ligand systems: carbacylamidophosphates (CAPH) and sulfonylamidophosphates (SAPH) / Amirkhanov V., Ovchynnikov V., Trush V., Gawryszewska P., Jerzykiewicz L.B. // *Ligands. Synthesis, characterization and role in biotechnology*. – New York: Nova Science Publishers, 2014. – P.199-248.
2. *Binnemans* K. Lanthanide-based luminescent hybrid materials // *Chem. Rev.* – 2009. – Vol.109. – P.4283-4374.
3. *Spectroscopic* and structural characterization of O,O'- (diphenylphosphineoxide)amidate and acetylacetonate complexes of pentacoordinate nickel(II) / Garcia-Bueno R., Santana M.D., Sanchez G., Garcia J., Garcia G., Perez J., Garcia L. // *J. Organomet. Chem.* – 2009. – Vol.694. – No. 3. – P.316-322.

4. *Различные* типы металлокомплексов на основе хелатообразующих β-дикетонатов и их структурных аналогов / Скопенко В.В., Амирханов В.М., Слива Т.Ю., Ильченко И.С., Ампилова Е.Л., Грановский А.Д. // *Успехи химии*. – 2004. – Т.73. – № 8. – С.797-813.

5. *New carbacylamidophosphates (CAPH) and CAPH-containing coordination compounds: structural peculiarities.* / Litsis O.O., Shatrava I.O., Amirkhanov O.V., Ovchynnikov V.A., Sliva T.Yu., Shishkina S.V., Dyakonenko V.V., Shishkin O.V., Amirkhanov V.M. // *Struct. Chem.* – 2016. – Vol.27. – P.341-355.

6. *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* / Gubina K.E., Ovchynnikov V.A., Amirkhanov V.M., Fischer H., Stumpf R., Skopenko V.V. // *Z. Naturforsch. B.* – 2000. – Vol.55. – P.576-582.

7. *Synthesis of polyfluorinated heterocycles by indirect fluorination with silver fluorides. I. Fluoro-s-triazines and reactions of cyanuric fluoride* / Kober E., Schroeder H., Ratz R.F.W., Ulrich H., Grundmann C. // *J. Org. Chem.* – 1962. – Vol.27. – No. 7. – P.2577-2580.

8. *Синтез дифеніл-N-трихлорацетиламідифосфату та ІЧ-спектральні дослідження аніонних координаційних сполук РЗЕ на його основі* / Савчук М.О., Ліціс О.О., Слива Т.Ю., Труш В.О., Амірханов В.М. // *Питання хімії та хім. технол.* – 2017. – № 6. – С.44-49.

9. *Sheldrick G.M. SHELXT – integrated space-group and crystal-structure determination* // *Acta Cryst. A.* – 2015. – Vol.71. – P.3-8.

10. *Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL* // *Acta Cryst. C.* – 2015. – Vol.71. – P.3-8.

11. *Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений.* – М.: Мир, 1966. – 411 с.

12. *ИК-спектры трихлорфосфазоацилов и их производных* / Деркач Г.И., Губницкая Е.С., Шокол В.А., Кисиленко А.А. // *Журн. общ. хим.* – 1964. – Т.34. – № 1. – С.82-85.

13. *Spectroscopic characterization of lanthanide complexes with N,N'-tetraethyl-N''-benzoylphosphoryl-triamide. Crystal structure of tris(N,N'-tetraethyl-N''-benzoylphosphoryl-triamide) cerium(III) trinitrate complex* / Gubina K.E., Shatrava J.A., Ovchynnikov V.A., Amirkhanov V.M. // *Polyhedron.* – 2000. – Vol.19. – P.2203-2209.

14. *Synthesis, IR and X-ray studies of tetra(N,N'-tetraethyl-N''-benzoyl-phosphorictriamide)-tetra(μ-3-methoxo)-tetra(methanol)tetra-nickel(II)* / Ovchynnikov V.A., Amirkhanov V.M., Kapshuk A.A., Sliva T.Yu., Glowiak T., Kozłowski H. // *Z. Naturforsch. B.* – 1998. – Vol.53 – P.836-840.

SYNTHESIS, IR SPECTROSCOPIC AND STRUCTURAL STUDIES OF ERBIUM AND NICKEL COMPLEXES WITH N,N'-TETRAETHYL-N''-TRIFLUOROACETYLPHOSPHOROUSTRIAMIDE

V.O. Zozulia^a, V.A. Ovchynnikov^a, T.Yu. Sliva^a, O.S. Panteleieva^b, J.A. Rusanova^{a,*}, V.M. Amirkhanov^a, M.S. Slobodyanik^a

^a Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

^b Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

* e-mail: rusanova.j@gmail.com

A synthesis procedure was developed and a new carbacylamidophosphate type ligand N,N'-tetraethyl-N''-trifluoroacetylphosphoroustriamide (CF₃C(O)NHP(O)(NC₂H₅)₂, HL) that contains C(O)NP(O) chelating fragment was isolated in the crystalline state. A mononuclear erbium complex [Er(HL)₃(NO₃)₃] and a tetranuclear nickel complex [Ni₄L₄(OCH₃)₄(CH₃OH)₄] were isolated in the crystalline state. The suggestion about the type and coordination mode of the ligand in complexes was made based on IR spectroscopic investigations: deprotonated (acido-) form in bidentate manner in nickel complex and neutral form in monodentate manner in erbium complex. According to X-ray structural studies, different coordination modes of the ligand in complexes were determined: bidentate chelate manner via the oxygen atoms of the phosphoryl and carbonyl groups of the ligand with the formation of six-membered chelate cycles in case of nickel complex and monodentate manner via the oxygen atom of the phosphoryl group of the ligand in case of erbium complex, the coordination polyhedron of which was interpreted as a distorted three-handed trigonal prism.

Keywords: CAF-ligands; carbacylamidophosphate; synthesis; erbium complex; nickel complex; IR spectroscopy; X-ray structural analysis.

REFERENCES

- Amirkhanov VM, Ovchynnikov VA, Trush VA, Gawryszewska P, Jerzykiewicz LB. Powerful new ligand systems: carbacylamidophosphates (CAPH) and sulfonylamidophosphates (SAPH). In: *Ligands. Synthesis, characterization and role in biotechnology*. New York: Nova Science Publishers; 2014. p. 199-248.
- Binnemans K. Lanthanide-based luminescent hybrid materials. *Chem Rev.* 2009; 109: 4283-4374. doi: 10.1021/cr8003983.
- Garcia-Bueno R, Santana MD, Sanchez G, Garcia J, Garcia G, Perez J, et al. Spectroscopic and structural characterization of O,O''-(diphenylphosphineoxide)amidate and acetylacetonate complexes of pentacoordinate nickel(II). *J Organomet Chem.* 2009; 694: 316-322. doi: 10.1016/j.jorganchem.2008.09.075.
- Skopenko VV, Amirkhanov VM, Sliva TYu, Vasilchenko IS, Anpilova EL, Garnovskii AD. Various types of metal complexes based on chelating β-diketones and their structural analogues. *Russ Chem Rev.* 2004; 73: 737-752. doi: 10.1070/RC2004v073n08ABEH000909.

Надійшла до редакції 01.04.2021

5. Litsis OO, Shatrava IO, Amirkhanov OV, Ovchinnikov VA, Sliva TYu, Shishkina SV et al. New carbacylamidophosphates (CAPH) and CAPH-containing coordination compounds: structural peculiarities. *Struct Chem*. 2016; 27: 341-355. doi: 10.1007/s11224-015-0701-x.
6. Gubina KE, Ovchinnikov VA, Amirkhanov VM, Fischer H, Stumpf R, Skopenko VV. 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. *Z Naturforsch B*. 2000; 55: 576-582. doi: 10.1515/znb-2000-0704.
7. Kober E, Schroeder H, Ratz RFW, Ulrich H, Grundmann C. Synthesis of polyfluorinated heterocycles by indirect fluorination with silver fluorides. I. Fluoro-s-triazines and reactions of cyanuric fluoride. *J Org Chem*. 1962; 27(7): 2577-2580. doi: 10.1021/jo01054a065.
8. Savchuk MO, Litsis OO, Sliva TYu, Trush VA, Amirkhanov VM. Syntez difenil-N-trikhloratsetamidofosfatu ta ICh-spektral'ni doslidzhennya anionnykh koordynatsiynykh spoluk RZE na yogo osnovi [Synthesis of diphenyl-N-trichloroacetylamidophosphate and IR spectroscopic investigations of REE anionic coordination compounds on its base]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2017; (6): 44-49. (in Ukrainian).
9. Sheldrick GM. SHELXT – integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Cryst*. 2015; A71: 3-8. doi: 10.1107/S2053273314026370.
10. Sheldrick GM. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Cryst*. 2015; C71: 3-8. doi: 10.1107/S2053229614024218.
11. Nakamoto K. *Infrakrasnye spektry neorganicheskikh i koordinatsionnykh soedinenii* [Infrared spectra of inorganic and coordination compounds]. Moscow: Mir; 1966. 411 p. (in Russian).
12. Derkach GI, Gubnitskaya ES, Shokol VA, Kisilenko AA. IK-spektry trikhlorofosfazoatsilov i ikh proizvodnykh [IR-spectra of trichlorophosphazacycles and its derivatives]. *Zh Obshch Khim*. 1964; 34(1): 82-85. (in Russian).
13. Gubina KE, Shatrava JA, Ovchinnikov VA, Amirkhanov VM. Spectroscopic characterization of lanthanide complexes with N,N'-tetraethyl-N''-benzoylphosphoryltriamide. Crystal structure of tris(N,N'-tetraethyl-N''-benzoylphosphoryltriamide) cerium(III) trinitrate complex. *Polyhedron*. 2000; 19: 2203-2209. doi: 10.1016/S0277-5387(00)00526-X.
14. Ovchinnikov VA, Amirkhanov VM, Kapshuk AA, Sliva TYu, Glowiak T, Kozlowski H. Synthesis, IR and X-ray studies of tetra(N,N'-tetraethyl-N''-benzoyl-phosphorictriamide)-tetra(μ-3-methoxy)-tetra(methanol)tetra-nickel(II). *Z Naturforsch B*. 1998; 53: 836-840. doi: 10.1515/znb-1998-0810.