

АНІОННІ ТЕТРАКІС-КОМПЛЕКСИ ЛАНТАНОЇДІВ З ДИФЕНІЛ-N-ТРИХЛОРАЦЕТАМІДОФОСФАТОМ

Савчук М. О., Ліціс О. О., Шишкіна С. В., Амірханов В. М.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
хімічний факультет
вул. Льва Толстого, 12, Київ, Україна, 01033
mashasavchuk2009@rambler.ru

Карбациламідодосфати (КАФ, CAPH) – відомий клас хелатуючих лігандів, які є структурними аналогами β -дикетонів та володіють високою спорідненістю до рідкоземельних та трансуранових елементів. Комплекси лантанідів на їх основі сполук КАФ-типу інтенсивно досліджуються у якості основи для люмінесцентних матеріалів та сенсорних систем. Функція ліганду полягає не лише у координації до йону металу і сенсibilізації 4f-люмінесценції, а, часом, й у забезпеченні специфічної міжмолекулярної взаємодії, наприклад, додаткової координації іонів металів, біомолекул, об'ємних катіонів-сенсibilізаторів/гасіїв люмінесценції, тощо.

Відомі на сьогодні КАФ ліганди можна поділити на кілька типів: із замісниками арильної природи, амідними та естерними замісниками біля атому фосфору. В ряді робіт було показано, що вони відрізняються за своєю координаційно-хімічною поведінкою. Лише для деяких із них вдалося одержати *тетракіс*-комплекси і відомості про них є обмеженими. В даній роботі були синтезовані та досліджені аніонні *тетракіс*-комплекси лантанідів ($\text{Ln}^{3+} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Lu}$) з бідентатно-хелатуючим КАФ-лігандом дифеніл-N-трихлорацетамідодосфатом (HWoph) та тетрафенілфосфоній-катіоном.

Монокристали $\text{PPh}_4[\text{La}(\text{Woph})_4]$ одержано методом повільної кристалізації з неводного (ацетон:ізопропанол = 1:4) розчину та досліджено рентгеноструктурно. КЧ атому La дорівнює 8 ($4\text{O}(\text{CO}) + 4\text{O}(\text{PO})$), рис. 1а. Для встановлення форми координаційного поліедру були застосовані критерії Ліппарда-Расса та δ -критерій. В якості основного параметру був використаний кут ω між тілесно-діагональними чотирикутниками $\text{O}2\text{O}1\text{O}1\text{O}2$ та $\text{O}2'\text{O}1'\text{O}1'\text{O}2'$ (рис. 1б), які мають форму трапецоїдів. Для сполуки $\text{PPh}_4[\text{La}(\text{Woph})_4]$ кут ω складає $90,000(4929)^\circ$, що відповідає ідеальному додекаедру Хорда. Для визначення геометрії за δ -критерієм використовували чотири кути між гранями типу $\text{O}2\text{O}1\text{O}2'$ та $\text{O}2\text{O}1'\text{O}2'$ (рис. 1б). Для координаційної сполуки лантану відповідні кути складають $30,172^\circ$, що вказує на незначні викривлення поліедра, адже для ідеального додекаедра Хорда δ -кут складає $29,5^\circ$.

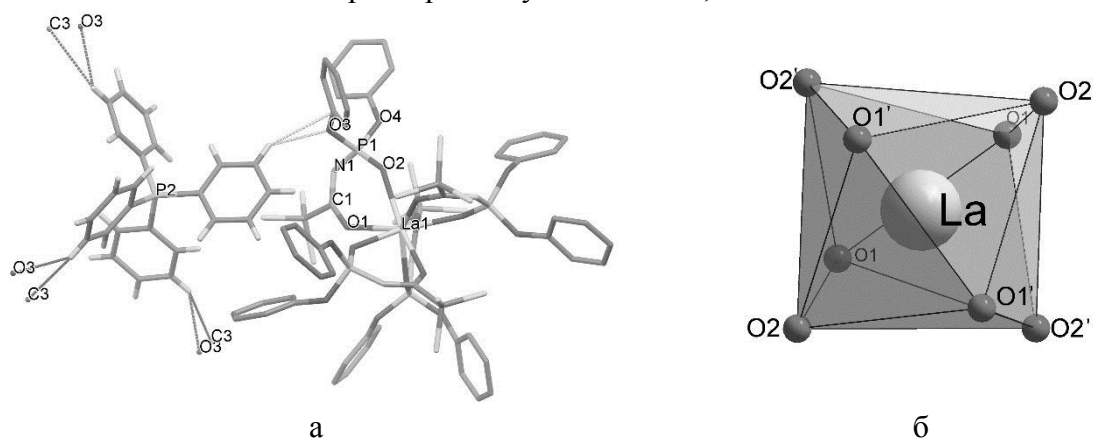


Рис. 1. (а) Будова сполуки $\text{PPh}_4[\text{La}(\text{Woph})_4]$ (атоми гідрогену фенольних замісників КАФ-ліганду не наведені для зручності); (б) координаційний поліедр La^{3+}