

УДК 546.650+543.4+548.2

*М.Б. Стругацька<sup>а</sup>, Н.С. Каряка<sup>а</sup>, В.В. Дьяконенко<sup>б</sup>, С.В. Шишкіна<sup>б</sup>,  
М.М. Лазаренко<sup>в</sup>, О.В. Штеменко<sup>г</sup>, В.М. Амірханов<sup>а</sup>*

## СТРУКТУРНІ, СПЕКТРАЛЬНІ ТА ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСІВ ЛАНТАНУ З N,N'-ТЕТЕРАЕТИЛ-N'''- (ТРИХЛОРАЦЕТИЛ)ФОСФОТРИАМІДОМ, 2,2'-БІПІРИДИЛОМ ТА НІТРАТ АНІОНОМ

<sup>а</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка, м. Київ, Україна

<sup>б</sup> ДНУ НТК «Інститут монокристалів» НАН України, м. Харків, Україна

<sup>в</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка, м. Київ, Україна

<sup>г</sup> ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро, Україна

Синтезовано та досліджено методами рентгеноструктурного, термічного аналізу, ІЧ та ЯМР спектроскопії комплекси лантану з карбаціламідфосфатом – N,N'-тетраетил-N'''- (трихлорацетил)фосфотриамідом (HL) та 2,2'-біпіридиллом (bipy) складу LaLbipy<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> та LaL<sub>3</sub>bipy. Встановлено, що всі ліганди у складі одержаних комплексів координовані бідентатно, а координаційне число центрального іона становить десять (для LaLbipy<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) та вісім (для LaL<sub>3</sub>bipy). Довжини зв'язків La–O та La–N у складі одержаних комплексів сумірні. Сполуки LaLbipy<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> та LaL<sub>3</sub>bipy стійкі при нагріванні до 175°C та 165°C, відповідно. Особливістю трис-комплексу LaL<sub>3</sub>bipy є наявність фазового переходу при температурі 96°C.

**Ключові слова:** лантан, карбаціламідфосфат, 2,2'-біпіридил, змішанолігандні комплекси, кристалічна структура, термогравіметрія.

DOI: 10.32434/0321-4095-2024-154-3-179-186

### Вступ

Карбаціламідфосфати (КАФ) – відомий клас органічних сполук, що активно вивчаються як ліганди в координаційній хімії різних металів [1]. Інтерес до карбаціламідфосфатів спричинений їх біологічною активністю [2,3] та здатністю утворювати стійкі координаційні сполуки з різноманітними металами. Серед останніх виявлено перспективні для практичного використання комплекси, що мають корисні біологічні [4] люмінесцентні та магнітні [5,6] властивості.

КАФ ліганди можна розглядати як структурні аналоги β-дикетонів [7], вони часто демонструють подібну координаційно-хімічну поведінку. Разом з тим, КАФ ліганди утворюють і комплекси, нехарактерні для β-дикетонів: наприклад, відомо багато комплексів, в яких КАФ ліганди координовані до іону металу монодентатно у нейтральній формі [8]. У результаті не-

щодавно здійснених досліджень координаційно-хімічних властивостей КАФ лігандів було одержано нові, невідомі раніше типи КАФ-вмісних комплексних сполук РЗЕ [5,9–11]. Ці результати вказують потенціал і актуальність даного напрямку досліджень.

У наших попередніх роботах була показана можливість утворення змішанолігандних КАФ-вмісних комплексів LnL<sub>2</sub>bipyNO<sub>3</sub>, де Ln=Eu, Gd, Tb, HL=N,N'-тетраетил-N'''- (трихлорацетил)фосфотриамід (рис. 1), у складі яких іони лантанодів мають координаційне число вісім. Дана робота присвячена подальшому вивченню координаційно-хімічних властивостей карбаціламідфосфатів та дослідженню КАФ вмісних комплексів лантану LaLbipy<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> та LaL<sub>3</sub>bipy на основі N,N'-тетраетил-N'''- (трихлорацетил)фосфотриаміду.

© М.Б. Стругацька, Н.С. Каряка, В.В. Дьяконенко, С.В. Шишкіна, М.М. Лазаренко, О.В. Штеменко, В.М. Амірханов, 2024



This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

*Structural, spectral, and thermal gravimetric studies of lanthanum complexes with N,N'-tetraethyl-N'''- (trichloroacetyl)phosphotriamide, 2,2' bipyridine, and nitrate anion*

**Методика експерименту****Синтез**

Для одержання і дослідження комплексів використовували абсолютизовані органічні розчинники кваліфікацій х.ч. У роботі використовували комерційні препарати нітрату лантану кваліфікації ч.д.а. Кількість кристалізаційної води у складі солі лантану визначали за допомогою методу трилонометричного титрування на метал. Синтез та ідентифікацію N,N'-тетраетил-N''-(трихлорацетил)фосфотриаміду (рис. 1) і його натрієвої солі виконували згідно з даними [12].

Для одержання комплексів LaL<sub>3</sub>bipy та LaLbipy<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> застосовували однакову методику, проте варіювали співвідношення реагентів. Гідратований нітрат La<sup>3+</sup> (0,1 ммоль) у присутності розрахованої кількості триетилортоформіату HC(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> як дегідратуючого агенту розчиняли у 2-пропанолі при нагріванні. Цей розчин додавали до розчину натрієвої солі ліганду NaL (0,3 ммоль при одержанні LaL<sub>3</sub>bipy або 0,1 ммоль при одержанні LaLbipy<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) і 2,2'-біпіридилу (0,1 і 0,2 ммоль при одержанні LaL<sub>3</sub>bipy та LaLbipy<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, відповідно) у 2-пропанолі (10 мл) при перемішуванні та нагріванні. При цьому спостерігали утворення осаду нітрату натрію. Одержаний розчин кип'ятили протягом хвилини. Після охолодження реакційної суміші (близько 15 хвилин) осад NaNO<sub>3</sub> відфільтровували. Прозорий фільтрат залишали в ексикаторі над CaCl<sub>2</sub>. Через 1–2 доби утворювався безбарвний кристалічний осад цільових комплексів. Осад відфільтровували, промивали 2-пропанолом і сушили в ексикаторі над CaCl<sub>2</sub> за кімнатної температури. Відбирали кристали, придатні для рентгеноструктурних досліджень. Синтезовані комплекси стійкі на повітрі, розчинні у метанолі, ацетоні, етилацетаті, діоксані, ДМФА, ДМСО, хлороформі.

Комплекс LaLbipy<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> нерозчинний у гексані та воді, а комплекс LaL<sub>3</sub>bipy – у воді. Варто відмітити, що склад комплексу LaLbipy<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> реалізується і при співвідношенні вихідних реагентів NaL:bipy=2:1, що відрізняється від результатів, одержаних для комплексів європію, гадолінію і тербію [11]. Таку відмінність можна пояснити більшим радіусом іону лантану. Таким чином, комплекс складу LaLbipy<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> утворюється шляхом самозбірки в умовах нестачі кількості КАФ ліганду, необхідного для заміщення усіх трьох нітрат-аніонів.

LaLbipy<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: вихід 86%. Т.пл.: 128–132°C. Розрах. для C<sub>30</sub>H<sub>36</sub>Cl<sub>3</sub>LaN<sub>9</sub>O<sub>8</sub>P (926,9) (%): La 14,99; C 38,87; H 3,91; N 13,60. Експер.: La 15,84; C 37,86; H 4,79; N 13,55. IR (KBr): 1612 (v.s.) (ν(CO) амід I), 1450, 1304, 1010 (v.s.) (ν(NO<sub>3</sub>)), 1335 (v.s.) (амід II), 1104 (v.s.) ν(PO), 992 (s.) (ν(PN)), 674 (m.) ν(C–Cl), 537 (m.) δ(PNC) см<sup>-1</sup>.

LaL<sub>3</sub>bipy: вихід 81%. Т.пл.: 135°C. Розрах. для C<sub>40</sub>H<sub>68</sub>Cl<sub>9</sub>LaN<sub>11</sub>O<sub>6</sub>P<sub>3</sub> (1349,9) (%): La 10,29; C 35,59; H 5,08; N 11,41. Експер.: La 11,72; C 34,82; H 5,3; N 11,44. IR (KBr): 1607 (v.s.) (ν(CO) амід I), 1348 (v.s.) (амід II), 1109 (v.s.) ν(PO), 988 (s.) (ν(PN)), 674 (m.) ν(C–Cl), 540 (m.) δ(PNC) см<sup>-1</sup>.

**Методи дослідження**

ІЧ спектри одержаних сполук записували в діапазоні 4000–400 см<sup>-1</sup> на Фур'є спектрофотометрі FT-IR Spectrum BX-II Perkin Elmer (зразки у вигляді таблеток з KBr). <sup>1</sup>H ЯМР спектри для розчинів в DMSO-d<sub>6</sub> записували на AVANCE 400 Bruker NMR спектрометрі при кімнатній температурі. Елементний аналіз виконували на мікроаналізаторі Carlo Erba. Вміст лантану у комплексах визначали за допомогою трилонометричного титрування. Дослідження термічної стійкості

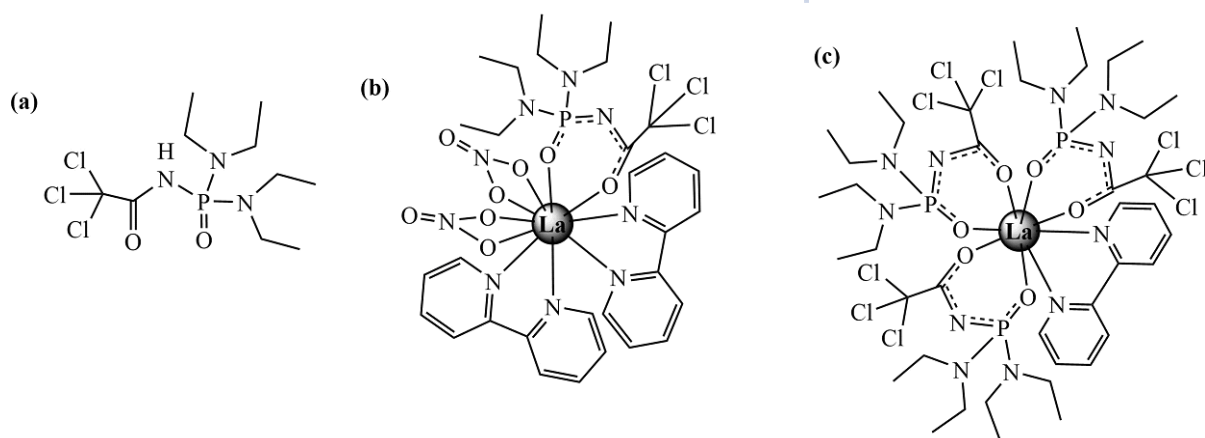


Рис. 1. Графічні формули ліганду HL (a) і комплексів лантану на його основі: LaLbipy<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (b) і LaL<sub>3</sub>bipy (c)

здійснювали з використанням синхронного ТГ/ДТА аналізатора Shimadzu DTG-60H та дериватографу Q-1500 D. Зразки нагрівали до 600°C в алуновому тиглі в атмосфері повітря зі швидкістю нагріву 10°C/хв. Як стандартний матеріал для порівняння використовувався дрібнокристалічний порошок Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (альфа-модифікація).

Параметри елементарної комірки та інтенсивності відбиттів для структур LaLbipy<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> та LaL<sub>3</sub>bipy виміряно на дифрактометрі «Xcalibur-3» (MoKα випромінювання, λ=0,71073 Å, CCD-детектор, графітовий монохроматор, ω-сканування). Структури розшифровано прямим методом з використанням комплексу програм SHELXTL [13]. Положення атомів водню виявлено з різницевого синтезу електронної густини і уточнено за моделлю «найзника» з U<sub>ізо</sub> = nU<sub>екв</sub> атома, зв'язаного з даним атомом водню (n=1,5 для метильних груп, n=1,2 для інших атомів водню). Структури уточнено за F<sup>2</sup> повноматричним МНК в анізотропному наближенні для всіх атомів, крім водневих. Координати атомів, а також повні таблиці довжин зв'язків і валентних кутів задепоновано в Кембриджський банк структурних даних (e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk) (CCDC 2335162 (LaLbipy<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2335163 (LaL<sub>3</sub>bipy)).

Кристали LaLbipy<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (M=926,91 г/моль) триклінні, просторова група P<sup>-</sup>1, a=9,9023(14) Å, b=17,9797(12) Å, c=22,9260(16) Å, α=92,465(5)<sup>o</sup>, β=93,590(9)<sup>o</sup>, γ=105,224(9)<sup>o</sup>, V=3923,3(7) Å<sup>3</sup>, Z=4, T=294 К, μ(Mo Kα)=1,391 мм<sup>-1</sup>, D<sub>обч</sub>=1,569 г/см<sup>3</sup>, зібрано 42151 відбиттів, (13713 незалежних відбиттів, R<sub>int</sub>=0,17) які використано у розрахунках. Структура уточнена за F<sup>2</sup> повно-матричним МНК в анізотропному наближенні для неводневих атомів до wR<sub>2</sub>=0,3426 по 13713 відбиттям (R<sub>i</sub>=0,1187 по 5679 відбиттям з F>4σ(F), S=0,939).

Кристали LaL<sub>3</sub>bipy (M=1349,92 г/моль) моноклінні, просторова група P2<sub>1</sub>/n,

a=14,1040(4) Å, b=24,0298(6) Å, c=18,6972(6) Å, β=102,696(3)<sup>o</sup>, V=6181,8(3) Å<sup>3</sup>, Z=4, T=293(2) К, μ(Mo Kα)=1,206 мм<sup>-1</sup>, D<sub>обч</sub>=1,450 г/см<sup>3</sup>, 78222 зібрано відбиттів (14175 незалежних відбиттів, R<sub>int</sub>=0,0839) які використано у розрахунках. Структура уточнена по F<sup>2</sup> повноматричним МНК в анізотропному наближенні для неводневих атомів до wR<sub>2</sub>=0,1654 по 14175 відбиттям (R<sub>i</sub>=0,0613 по 7917 відбиттям з F>4σ(F), S=1,155).

Поверхні Хіршфельда розраховані за допомогою програми *CrystalExplorer17*.

### Результати та їх обговорення

#### Структурні дослідження

В асиметричній частині елементарної комірки знаходяться дві симетрично незалежні молекули комплексу LaLbipy<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (рис. 2). Атоми La комплексів координовано у бідентатний спосіб атомами азоту двох молекул 2,2'-біпіридилу, атомами кисню двох нітрат-аніонів та атомами кисню одного КАФ ліганду. Таким чином, координаційне число атома лантану дорівнює десяти. Координаційні поліедри іонів лантану в обох молекулах інтерпретовані за допомогою програми SHAPE 2.1 [14] як проміжні між сфенокоронаю (C<sub>2v</sub>) та бішапковою квадратною антипризмою (D<sub>4d</sub>) (рис. 2). У комплексі La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>bipy<sub>2</sub> [15] координаційний поліедр лантану також має викривлену геометрію, що найбільш наближена до D<sub>2</sub> геометрії. У координаційному поліедрі атомів лантану комплексу LaLbipy<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> довжини зв'язків La–O, які утворено за рахунок координації різними лігандами, є нееквівалентними. Так, координаційні зв'язки La–O за участю атомів кисню нітрат-аніонів значно довші, ніж зв'язки La–O(P) та La–O(C) КАФ ліганду та змінюються в діапазонах 2,575(12)–2,685(14) Å та 2,412(11)–2,481(12) Å, відповідно (табл. 1). Слід зазначити, що довжини зв'язків La–O(NO<sub>3</sub>) сумірні з подібними зв'язками в комплексі La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>bipy<sub>2</sub> [15]. Зв'язки La–N з молекулами 2,2'-біпіридилу довші

Таблиця 1

Деякі довжини зв'язків (Å) в структурах комплексів лантану LaLbipy<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> та LaL<sub>3</sub>bipy

LaLbipy <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>			LaL <sub>3</sub> bipy		
La1–O1(C)	2,476(10)	La2–O9(C)	2,481(12)	La1–O1(P)	2,447(3)
La1–O2(P)	2,444(10)	La2–O10(P)	2,412(11)	La1–O2(C)	2,527(3)
La1–O3(NO <sub>3</sub> )	2,642(13)	La2–O11(NO <sub>3</sub> )	2,627(11)	La1–O3(P)	2,458(3)
La1–O4(NO <sub>3</sub> )	2,667(12)	La2–O13(NO <sub>3</sub> )	2,638(14)	La1–O4(C)	2,508(3)
La1–O6(NO <sub>3</sub> )	2,575(12)	La2–O14(NO <sub>3</sub> )	2,685(12)	La1–O5(P)	2,422(4)
La1–O8(NO <sub>3</sub> )	2,635(12)	La2–O16(NO <sub>3</sub> )	2,665(14)	La1–O6(C)	2,498(4)
La1–N6	2,807(14)	La2–N15	2,713(13)	La1–N10	2,720(5)
La1–N7	2,765(14)	La2–N16	2,786(15)	La1–N11	2,752(5)
La1–N8	2,732(14)	La2–N17	2,758(14)	–	–
La1–N9	2,704(13)	La2–N18	2,758(14)	–	–

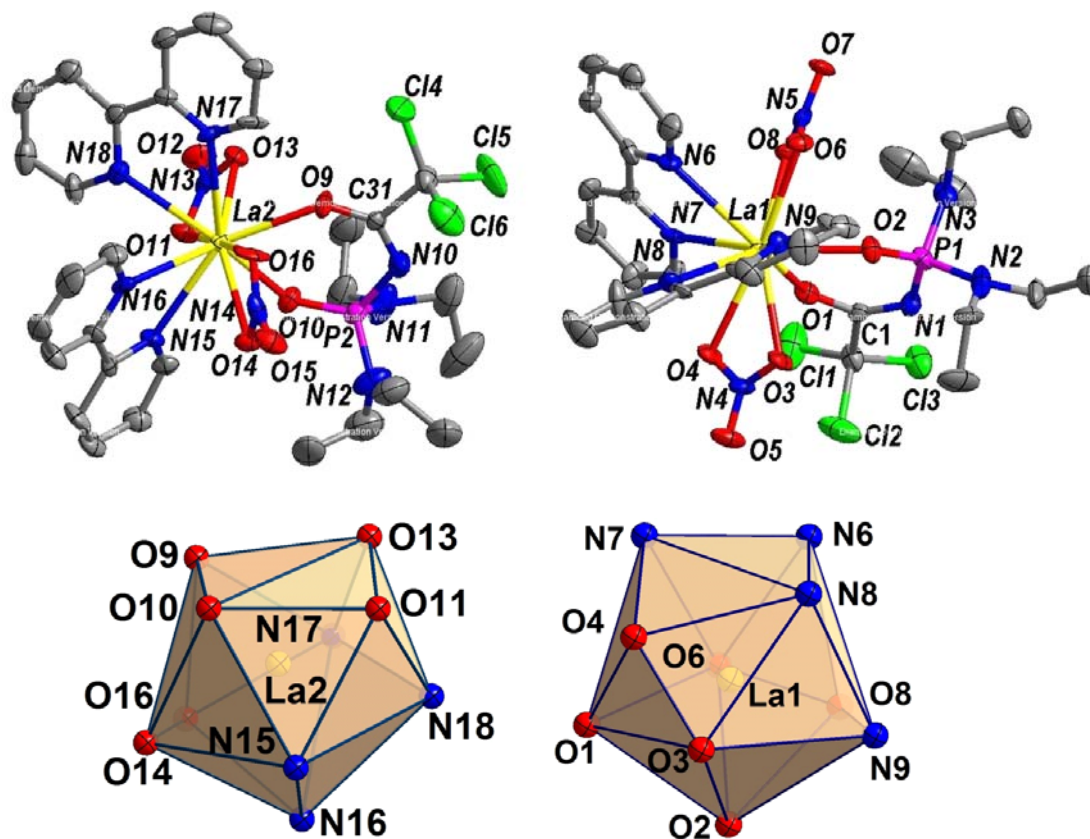


Рис. 2. Дві кристалографічно незалежні молекули комплексу  $\text{LaLbipy}_2(\text{NO}_3)_2$  (атоми водню не показані) та координаційні поліедри центральних атомів La1, La2

за зв'язки  $\text{La}-\text{O}$  і є близькими до зв'язків  $\text{La}-\text{N}_{\text{bipy}}$  у комплексі  $[\text{La}(\text{L}_2\text{bipy}_2)\text{BPh}_4]$  [9] та дещо довшими, ніж у комплексі  $\text{La}(\text{NO}_3)_3(\text{bipy})_2$  [15], змінюючись в інтервалі 2,704(12)–2,807(14) Å (табл. 1).

Для катіону лантану у комплексі  $\text{LaL}_3\text{bipy}$  реалізується координаційне число 8 завдяки бідентатній координації атомами кисню трьох КАФ лігандів і атомами азоту одного 2,2'-біпіридилу (рис. 3). Слід зазначити, що комплекс  $\text{LaL}_3\text{bipy}$  не є ізоструктурним з комплексом  $\text{EuL}_3\text{bipy}$  (CCDC 1148520). Координаційний поліедр іона лантану інтерпретовано за допомогою програми SHAPE 2.1 як проміжний між квадратною антипризмою ( $D_{4d}$ ) та трикутним додекаедром ( $D_{4d}$ ) (рис. 3), тоді як у комплексі  $\text{EuL}_3\text{bipy}$  координаційний поліедр іону європію близький до ідеального трикутного додекаедру ( $D_{2d}$ ). У комплексі  $[\text{La}(\text{L}_2\text{bipy}_2)\text{BPh}_4]$  [9] координаційний поліедр іона лантану має геометрію квадратної антипризми ( $D_{4d}$ ). В координаційному поліедрі атому лантану досліджуваного трис-комплексу довжини зв'язків  $\text{La}-\text{O}(\text{P})/\text{La}-\text{O}(\text{C})$  і  $\text{La}-\text{N}$  змінюються в інтервалах 2,422(4)–2,527(3) Å та 2,720(5)–2,752(5) Å,

відповідно (табл. 1). Всі довжини зв'язків  $\text{La}-\text{O}(\text{P})$ ,  $\text{La}-\text{O}(\text{C})$  та  $\text{La}-\text{N}$  сумірні з аналогічними зв'язками у сполучі  $\text{LaLbipy}_2(\text{NO}_3)_2$ .

Виконаний аналіз методом поверхонь Хіршфельда (рис. 4, табл. 2) показав, що в обох комплексах найчисельнішими є  $\text{H}\cdots\text{H}$  взаємодії. Наступні по величині внески до загальної поверхні Хіршфельда є різними для досліджених комплексів. Для трис-комплексу  $\text{LaL}_3\text{bipy}$  на другому та третьому місці за чисельністю є міжмолекулярні взаємодії за участю атомів хлору  $\text{Cl}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{Cl}$  та  $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ , а решта типів взаємодій не є чисельними та їх внесок до загальної поверхні Хіршфельда не перевищує 2,6%. Для моно-КАФ комплексу  $\text{LaLbipy}_2(\text{NO}_3)_2$  наступними за чисельністю є міжмолекулярні взаємодії між атомами водню та атомами кисню, хлору і вуглецю. При цьому  $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$  взаємодії між молекулами комплексу  $\text{LaLbipy}_2(\text{NO}_3)_2$  відсутні. Найміцніші міжмолекулярні взаємодії візуалізуються на поверхні Хіршфельда у вигляді червоних плям, і вони також є різними для одержаних комплексів. Для  $\text{LaLbipy}_2(\text{NO}_3)_2$  найсильнішими є взаємодії  $\text{O}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{O}$  за участю атомів кисню нітрат-

аніонів та атомів водню 2,2'-біпіридилу та  $\text{CH}_3$  груп КАФ ліганду. Найкоротша відстань  $\text{O8}\cdots\text{H19}$  складає 2,496 Å. Для  $\text{LaL}_3\text{bipy}$  найміцнішими є контакти  $\text{H38}\cdots\text{H28C}$  (2,218 Å),  $\text{H13B}\cdots\text{H28A}$  (2,286 Å),  $\text{C32}\cdots\text{C17}$  (3,281 Å) та  $\text{C12}\cdots\text{C18}$  (3,394 Å). Відстань  $\text{C12}\cdots\text{C18}$  є меншою за суму Ван-дер-Вальсових радіусів двох атомів хлору (3,5 Å).

#### ІЧ спектральні дослідження

Віднесення основних смуг в ІЧ спектрах комплексів  $\text{LaLbipy}_2(\text{NO}_3)_2$  та  $\text{LaL}_3\text{bipy}$  наведено в табл. 3. Низькочастотні зсуви смуг валентних коливань  $\nu(\text{C}=\text{O})$  та  $\nu(\text{P}=\text{O})$ , а також високочастотний зсув смуги валентних коливань  $\nu(\text{P}-\text{N})$  в ІЧ спектрах одержаних комплексів порівняно зі спектром НЛ (1725, 1235 та 957  $\text{cm}^{-1}$ , відповідно для  $\nu(\text{C}=\text{O})$  та  $\nu(\text{P}=\text{O})$  та  $\nu(\text{P}-\text{N})$  [11]) є типовими для сполук з бідентатно координованим  $\text{N},\text{N}'$ -тетраетил- $\text{N}''$ -(трихлорацетил)фосфотриамідом [9]. Низькочастотного зсуву при координації ліганду зазнає також смуга  $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{амід II}}$ , яка у спектрі НЛ локалізується при 1480  $\text{cm}^{-1}$ . Відсутність в ІЧ спектрах комплексів смуги  $\nu(\text{NH})$  підтверджує, що ліганд входить до складу сполук саме у депротонованій формі, що узгоджується з даними РСТА. Коливання нітрат-аніона проявляються в ІЧ спектрі комплексу  $\text{LaLbipy}_2(\text{NO}_3)_2$  у вигляді трьох смуг поглинання при 1450 ( $\nu(\text{N}=\text{O})$ ), 1304 ( $\nu_a(\text{NO}_2)$ ) та 1010 ( $\nu_s(\text{NO}_2)$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

#### Термогравіметричні дослідження

Розклад комплексу  $\text{LaLbipy}_2(\text{NO}_3)_2$  починається при 175°C, а  $\text{LaL}_3\text{bipy}$  – при 165°C. Відсутність втрати маси зразків до цієї температури підтверджує відсутність розчинників у складі комплексів. Для сполуки  $\text{LaL}_3\text{bipy}$  при 96°C на кривій ДТА спостерігається ендотермічний ефект, який не супроводжується втратою маси та плавленням комплексу, тож може бути віднесений до фазового переходу. Фазовий перехід при підвищенні температури для КАФ-вмісних комплексів зафіксовано вперше. Ендотермічні ефекти, що відповідають процесу плавлення комплексів, не візуалізуються на кривих ДТА. Загальна втрата маси зразків  $\text{LaLbipy}_2(\text{NO}_3)_2$  та  $\text{LaL}_3\text{bipy}$  при нагріванні їх до 600°C відповідно становить 70 та 67%. Розклад комплексів відбувається у декілька стадій, що видно за зміною нахилу кривої ТГ на дериватограмах комплексів (рис. 5). Перша втрата маси зразку  $\text{LaL}_3\text{bipy}$  ( $\approx 48\%$ ) в діапазоні температур до 265°C є екзотермічним процесом та пов'язана з розривом КАФ лігандів по  $\text{P}-\text{N}$  зв'язку та руйнуванням молекули 2,2'-біпіридилу (рис. 5,б). Одразу за цією стадією розкладу слідує наступна

Таблиця 2

Типи міжмолекулярних взаємодій та їх внесок (%) в загальну поверхню Хіршфельда комплексів  $\text{LaLbipy}_2(\text{NO}_3)_2$  та  $\text{LaL}_3\text{bipy}$

Типи міжмолекулярних взаємодій	$\text{LaLbipy}_2(\text{NO}_3)_2$	$\text{LaL}_3\text{bipy}$
H...H	42,8	54,3
O...H/H...O	22,0	1,4
Cl...H/H...Cl	16,4	36,4
C...H/H...C	12,8	2,6
C...C	2,4	–
Cl...C/C...Cl	2,3	1,5
N...H/H...N	1,0	0,2
Cl...N/N...Cl	0,2	–
Cl...O/O...Cl	0,1	–
Cl...Cl	–	3,5

Таблиця 3

Віднесення основних смуг поглинання в ІЧ спектрах одержаних комплексів ( $\text{cm}^{-1}$ )

Віднесення/Сполука	$\text{LaLbipy}_2(\text{NO}_3)_2$	$\text{LaL}_3\text{bipy}$
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1612	1607
$\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{амід II}}$	1335	1348
$\nu(\text{NO}_3)$	1450; 1304; 1010	–
$\nu(\text{P}=\text{O})$	1104	1109
$\nu(\text{P}-\text{N})$	992	988

стадія, що пов'язана з руйнуванням фосфорильованої частини ліганду і утворенням метафосфату лантану. Друга стадія руйнування комплексу є ендотермічним процесом. Так само як і в трис-комплексі, перша втрата маси зразку  $\text{LaLbipy}_2(\text{NO}_3)_2$  ( $\approx 28\%$ ) в діапазоні температур до 211°C пов'язана з розривом КАФ лігандів по  $\text{P}-\text{N}$  зв'язку (рис. 5,а). При подальшому нагріванні комплексу до 228°C відбувається також руйнування молекул 2,2'-біпіридилу – втрата маси 34%. Перші дві стадії розкладу комплексу  $\text{LaLbipy}_2(\text{NO}_3)_2$  супроводжуються екзотермічним ефектом з екстремумом на кривій ДТА при 218°C. Подальша втрата маси комплексу пов'язана з руйнуванням нітрат-аніонів. Основний компонент продуктів розкладу комплексу є ортофосфат лантану.

#### Висновки

Шляхом варіювання співвідношення лігандів одержано та виділено в кристалічному стані моно- та трис-КАФ комплекси лантану загального складу  $\text{LaLbipy}_2(\text{NO}_3)_2$  та  $\text{LaL}_3\text{bipy}$ , іони лантану в яких мають координаційні числа 10 та 8, відповідно. Склад і будова комплексів лантану відрізняються від таких для комплексів європію, одержаних за

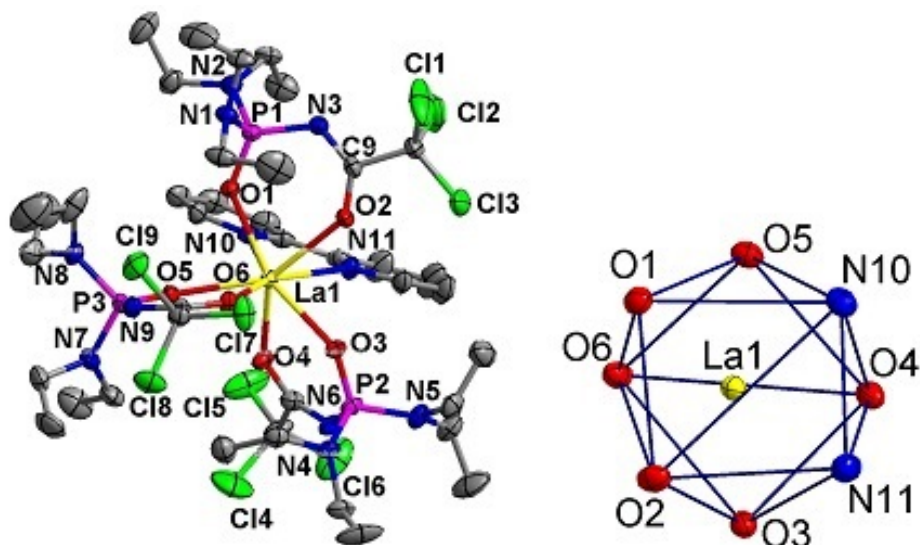


Рис. 3. Молекулярна будова комплексу  $\text{LaL}_3\text{bipy}$  (атоми водню не показані) та координаційний поліедр центрального атому La1

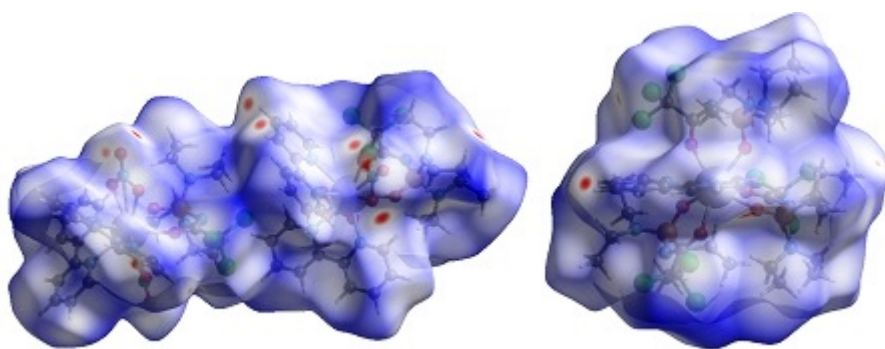


Рис. 4. Поверхні Хіршфельда комплексів  $\text{LaLbipy}_2(\text{NO}_3)_2$  (а) та  $\text{LaL}_3\text{bipy}$  (б)

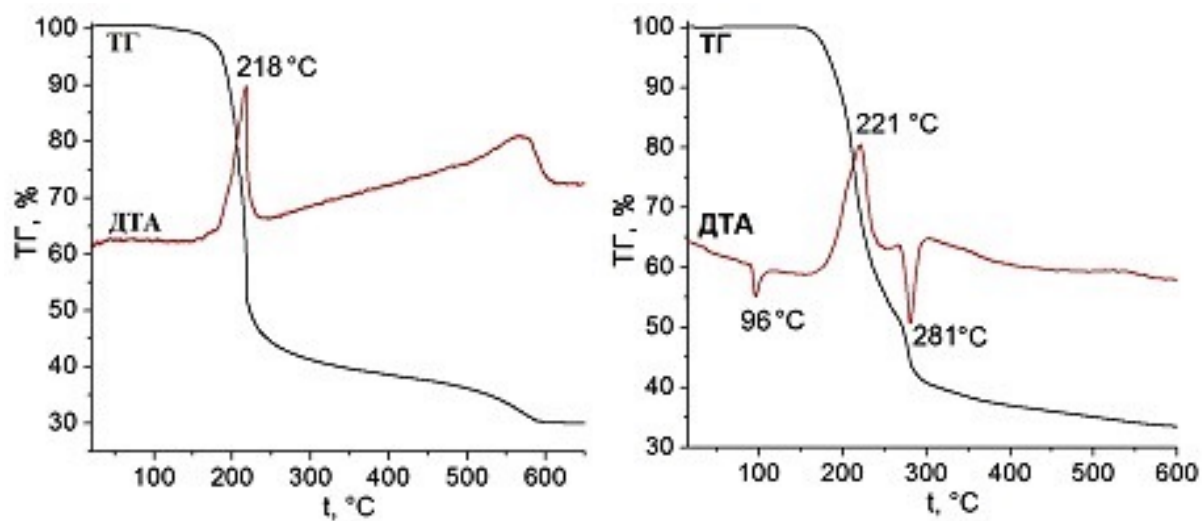


Рис. 5. ТГ та ДТА криві для комплексів  $\text{LaLbipy}_2(\text{NO}_3)_2$  (а) та  $\text{LaL}_3\text{bipy}$  (б)

аналогічних умов, що можна пояснити різницею радіусів іонів лантаноїдів-комплексоутворювачів.

За результатами спектральних і рентгено-структурних досліджень встановлено, що всі ліганди у складі одержаних комплексів лантану координовані бідентатно-циклічно, а координаційні поліедри іонів лантану в обох комплексах мають викривлену геометрію: між сфенокорonoю та бішапковою квадратною антипризмою ( $\text{LaLbipy}_2(\text{NO}_3)_2$ ) та між квадратною антипризмою та трикутним додекаедром ( $\text{LaL}_3\text{bipy}$ ). У кристали між молекулами комплексів присутні чисельні міжмолекулярні взаємодії за участю всіх координованих лігандів.

Комплекси  $\text{LaLbipy}_2(\text{NO}_3)_2$  та  $\text{LaL}_3\text{bipy}$  мають близькі температури плавлення та подібні температури і стадії розкладу, проте розклад моно-КАФ комплексу відбувається у вузькому інтервалі температур. Особливістю термічної поведінки комплексу  $\text{LaL}_3\text{bipy}$  є присутність фазового переходу при температурі  $96^\circ\text{C}$ .

#### Подяка

Робота виконана з грантовою підтримкою Міністерства освіти і науки України (номер гранту 22БФ037-04).

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Powerful* new ligands systems: carbacylamidophosphates (CAPH) and sulfonylamidophosphates (SAPH) // *Ligands. Synthesis, characterization and role in biotechnology* / Amirkhanov V., Ovchynnikov V., Trush V., Gawryszewska P., Jerzykiewicz L.B. – New York: Nova Science Publishers, 2014. – P.199-248.
2. *Novel* acyl phosphate mimics that target PlsY, an essential acyltransferase in gram-positive bacteria / Grimes K.D., Lu Y.J., Zhang Y.M., Luna A.V., Hurdle J.G., Carson E.I., Qi J., Kudrimoti S., Rock O.C., Lee R.E. // *ChemMedChem*. – 2008. – Vol.3. – P.1936-1945.
3. *Oroujzadeh N., Gholivand K., Jamalabadi N.R.* New carbacylamidophosphates containing nicotinamide: synthesis, crystallography and antibacterial activity // *Polyhedron*. – 2017. – Vol.122. – P.29-38.
4. *Two* Hg(II) complexes of 4-pyridinecarbacylamidophosphates: synthesis, crystal structures, theoretical studies and *in vitro* antibacterial evaluation / Dorosti N., Afshar F., Ghaziani F., Gholivand K., Zarabi S. // *Inorg. Chim. Acta*. – 2019. – Vol.489. – P.140-149.
5. *New* lanthanide complexes with CAPH type ligand dimethyl-N-benzoylamidophosphate and an additional ligand triphenylphosphine oxide. Synthesis, crystal structure, luminescent and thermal properties / Kuzmina D.D., Trush V.A., Kariaka N.S., Domasevitch K.V., Sliva T.Yu., Smola S.S., Rusakova N.V., Dyakonenko V.V., Shishkina S.V., Amirkhanov V.M. // *Opt. Mater.* – 2020. – Vol.109. – Art. No. 110233.
6. *Lanthanide* complexes with N-phosphorylated carboxamide as UV converters with excellent emission quantum yield and single-ion magnet behavior / Pham Y.H., Trush V.A., Carneiro Neto A.N., Korabik M., Sokolnicki J., Weselski M., Malta O.L., Amirkhanov V.M., Gawryszewska P. // *J. Mater. Chem. C*. – 2020. – Vol.8. – P.9993-10009.
7. *Binnemans K.* Chapter 225 - rare-earth beta-diketonates // *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. – Elsevier, 2005. – P.107-272.
8. *Syntheses*, spectroscopic study and X-ray crystallography of some new phosphoramidates and lanthanide(III) complexes of N-(4-nitrobenzoyl)-N',N''-bis(morpholino)phosphoric triamide / Gholivand K., Mostaanazadeh H., Koval T., Dusek M., Erben M.F., Stoeckli-Evans H., Della Vedova C.O. // *Acta Cryst.* – 2010. – Vol.B66. – P.441-450.
9. *Структурні* та спектральні дослідження різнолігандного комплексу лантану  $[\text{La}(\text{L})_2\text{bipy}_2]\text{BPh}_4$  із лігандом карбацілламідофосфатного (КАФ) типу та  $\alpha, \alpha'$ -дипіридиллом / Стругацька М., Олишевець І., Дьяконенко В., Овчинников В., Шишкіна С., Амірханов В. // *Вісн. Київського нац. ун-ту ім. Тараса Шевченка*. – 2020. – Т.1(57). – С.15-19.
10. *Synthesis*, crystal structure and Hirshfeld surface analysis of the tetrakis complex  $\text{NaNdPy}_4(\text{i-PrOH})_2\text{-i-PrOH}$  with carbacylamidophosphate of the amide type / Kariaka N.S., Dyakonenko V.V., Znovjyak K.O., Shishkina S.V., Amirkhanov V.M. // *Acta Cryst.* – 2023. – Vol.E79. – P.1218-1222.
11. *Structural* and photoluminescence properties of lanthanide (III) complexes with carbacylamidophosphate ligand and  $\alpha, \alpha'$ -bipyridine / Struhatska M.B., Kariaka N.S., Dyakonenko V.V., Shishkina S.V., Smola S.S., Rusakova N.V., Ovchynnikov V.A., Sliva T.Yu., Amirkhanov V.M. // *Inorg. Chim. Acta*. – 2024. – Vol.563. – Art. No. 121909.
12. *Деркач Г.И., Круземент-Приходько В.В., Кирсанов А.В.* N-диаминофосфинилоамидамы // *ЖОХ*. – 1961. – Т.31. – № 7. – С.2391-2396.
13. *Sheldrick G.M.* Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Cryst.* – 2015. – Vol.C71. – P.3-8.
14. *SHAPE*, user's manual, version 2.1 / Llundell M., Casanova D., Cirera J., Alemany P., Alvarez S. – Barcelona: Universitat de Barcelona, 2013.
15. *Al-Kharaghoul A.R., Wood J.S.* Crystal and molecular structure of trinitratobis(bipyridyl)lanthanum(III) // *Inorg. Chem.* – 1972. – Vol.11. – P.2293-2299.

Надійшла до редакції 14.03.2024

**STRUCTURAL, SPECTRAL, AND THERMAL GRAVIMETRIC STUDIES OF LANTHANUM COMPLEXES WITH N,N'-TETRAETHYL-N''-(TRICHLOROACETYL)PHOSPHORTRIAMIDE, 2,2'-BIPYRIDINE, AND NITRATE ANION**

M.B. Struhatska <sup>a</sup>, N.S. Kariaka <sup>a, \*</sup>, V.V. Dyakonenko <sup>b</sup>, S.V. Shishkina <sup>b</sup>, M.M. Lazarenko <sup>c</sup>, O.V. Shtemenko <sup>d</sup>, V.M. Amirkhanov <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Taras Shevchenko Kyiv National University, Kyiv, Ukraine

<sup>b</sup> STC «Institute for Single Crystals», National Academy of Science of Ukraine, Kharkiv, Ukraine

<sup>c</sup> Taras Shevchenko Kyiv National University, Kyiv, Ukraine

<sup>d</sup> Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

\* e-mail: natalia\_kariaka@i.ua

Coordination compounds of lanthanum with carbacylamidophosphate – N,N'-tetraethyl-N''-(trichloroacetyl)phosphortriamide (HL) and 2,2'-bipyridine (bipy) of composition LaLbipy<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and LaL<sub>3</sub>bipy were synthesized and studied by means of X-ray, thermal gravimetric analyses, IR, and NMR spectroscopy. It was established that all the ligands in the complexes are coordinated towards lanthanum in bidentate manner. Coordination number of central ion equals ten and eight for LaLbipy<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and LaL<sub>3</sub>bipy, respectively. Coordination polyhedron of La<sup>III</sup> ion has distorted geometry between bicapped square antiprism and sphenocorona in LaLbipy<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and between square antiprism and triangular dodecahedron in LaL<sub>3</sub>bipy. The bonds lengths La–O and La–N are commensurate in the synthesized complexes. The both structures are characterized by the presence of numerous intermolecular interactions, which have been analyzed using Hirshfeld surface tool. A feature of the complex LaLbipy<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> is the presence of two crystallographically independent molecules in crystal. The compounds LaLbipy<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and LaL<sub>3</sub>bipy are thermally stable to 175°C and 165°C, respectively. A feature of the tris-complex LaL<sub>3</sub>bipy is the presence of a phase transition at a temperature of 96°C.

**Keywords:** lanthanum; carbacylamidophosphate; 2,2'-bipyridine; mixed-ligand complex; crystal structure; thermal gravimetric analysis.

**REFERENCES**

1. Amirkhanov V, Ovchynnikov V, Trush V, 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.
2. Grimes KD, Lu YJ, Zhang YM, Luna AV, Hurdle JG, Carson EI, et al. Novel acyl phosphate mimics that target PIsY, an essential acyltransferase in gram positive bacteria. *ChemMedChem*. 2008; 3(12): 1936-1945. doi: 10.1002/cmde.200800218.
3. Oroujzadeh N, Gholivand K, Jamalabadi NR. New carbacylamidophosphates containing nicotinamide: synthesis, crystallography and antibacterial activity. *Polyhedron*. 2017; 122: 29-38. doi: 10.1016/j.poly.2016.10.024.
4. Dorosti N, Afshar F, Ghaziani F, Gholivand K, Zarabi S. Two Hg(II) complexes of 4-pyridinecarbacylamidophosphates: synthesis, crystal structures, theoretical studies and *in vitro* antibacterial evaluation. *Inorg Chim Acta*. 2019; 489: 140-149. doi: 10.1016/j.ica.2019.01.038.
5. Kuzmina DD, Trush VA, Kariaka NS, Domasevitch KV, Sliva TYu, Smola SS, et al. New lanthanide complexes with CAPH type ligand dimethyl-N-benzoylamidophosphate and an additional ligand triphenylphosphine oxide. Synthesis, crystal structure, luminescent and thermal properties. *Opt Mater*. 2020; 109: 110233. doi: 10.1016/j.optmat.2020.110233.
6. Pham YH, Trush VA, Carneiro Neto AN, Korabik M, Sokolnicki J, Weselski M, et al. Lanthanide complexes with N-phosphorylated carboxamide as UV converters with excellent emission quantum yield and single-ion magnet behavior. *J Mater Chem C*. 2020; 8: 9993-10009. doi: 10.1039/D0TC01445A.
7. Binnemans K. Chapter 225 - Rare-earth beta-diketonates. In: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Elsevier; 2005. p. 107-272. doi: 10.1016/S0168-1273(05)35003-3.
8. Gholivand K, Mostanzadeh H, Koval T, Dusek M., Erben MF, Stoeckli-Evans H, et al. Syntheses, spectroscopic study and X-ray crystallography of some new phosphoramidates and lanthanide(III) complexes of N-(4-nitrobenzoyl)-N',N''-bis(morpholino)phosphoric triamide. *Acta Crystallogr B*. 2010; 66: 441-450. doi: 10.1107/S0108768110018550.
9. Struhatska M, Olyshevets I, Dyakonenko V, Ovchynnikov V, Shishkina S, Amirkhanov V. Structural and spectral studies of mixed-ligand complex of lanthanum [La(L)<sub>2</sub>bipy<sub>2</sub>]BPh<sub>4</sub> with carbacylamidophosphate ligand (CAPH) and α,α'-bipyridine. *Bull Taras Shevchenko Natl Univ Kyiv*. 2020; 1(57): 15-19. (in Ukrainian).
10. Kariaka NS, Dyakonenko VV, Znovnyak KO, Shishkina SV, Amirkhanov VM. Synthesis, crystal structure and Hirshfeld surface analysis of the tetrakis complex NaNdPy<sub>4</sub>(i-PrOH)<sub>2</sub>·i-PrOH with carbacylamidophosphate of the amide type. *Acta Crystallogr E Crystallogr Commun*. 2023; 79: 1218-1222. doi: 10.1107/S2056989023010071.
11. Struhatska MB, Kariaka NS, Dyakonenko VV, Shishkina SV, Smola SS, Rusakova NV, et al. Structural and photoluminescence properties of lanthanide (III) complexes with carbacylamidophosphate ligand and α,α'-bipyridine. *Inorg Chim Acta*. 2024; 563: 121909. doi: 10.1016/j.ica.2023.121909.
12. Derkach GI, Kruzment-Pryhodko VV, Kirsanov AV. N-diaminophosphinylaroylamides. *J Gen Chem*. 1961; 31(7): 2391-2396. (in Russian).
13. Sheldrick GM. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Cryst*. 2015; C71: 3-8. doi: 10.1107/S2053229614024218.
14. Llunell M, Casanova D, Cirera J, Alemany P, Alvarez S. *SHAPE, User's Manual, Version 2.1*. Barcelona: Universitat de Barcelona; 2013.
15. Al-Kharaghoul AR, Wood JS. Crystal and molecular structure of trinitratobis(bipyridyl)lanthanum(III). *Inorg Chem*. 1972; 11: 2293-2299. doi: 10.1021/ic50116a001.