

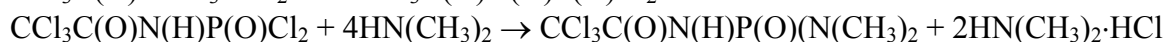
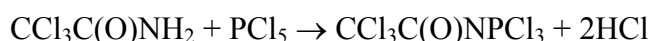
СИНТЕЗ ТА КООРДИНАЦІЙНО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ БІС(N, N'-ДИМЕТИЛАМІДО) (N''-ТРИХЛОРАЦЕТИЛ)- ТРИАМІДОФОСФАТУ

Амірханов О.В.

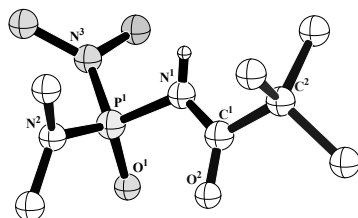
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
amiralexey@yahoo.com

Перші дослідження комплексів d- та f- металів з лігандами карбоциламідофосфатного типу (КАФ - сполуки, що мають у своєму складі функціональний фрагмент -C(O)NHP(O)-) показали схожість властивостей КАФ сполук з одного боку з β-дикетонами, а з другого боку – з гексаметилфосфотриамідом (НМРА). Бідентатно-хелатне координування КАФ лігандів спостерігалось, як правило, для депротонованих лігандів, тоді як з КАФ сполуками в нейтральній формі було отримано комплекси з монодентатно координованими лігандами. Несподівана суттєва різниця у способах координації була виявлена для біс(N, N'-диетиламідо) (N''-бензоїл) триамідофосфату та біс(N, N'-диметиламідо) (N''-бензоїл) триамідофосфату. Якщо в першому випадку (диетиламідні замісники біля фосфорильної групи) для нейтрального ліганду спостерігалась звичайна монодентатна PO– координація, то для другого (диметиламідні замісники) було виявлено бідентатно-циклічну CO, PO – координацію. Оскільки КАФ ліганд біс(N, N'-диетиламідо) (N''-трихлорацетил)-триамідофосфат належить до найбільш докладно вивчених КАФ лігандів, а його диметиламідна похідна не була відома взагалі, ми поставили собі за мету синтезувати останню сполуку та вивчити її координаційно хімічні властивості.

Синтез ліганду проводився за трьома стадіями:



Безбарвні кристали біс(N, N'-диметиламідо) (N''-трихлорацетил) – триамідофосфату (HL) орторомбічної сингонії було виділено з ізопропанольного розчину при перекристалізації.



Стерика молекули та розподіл електронної густини сприяє утворенню нескінченних центросиметричних ланцюгів. Молекули HL зв'язані в ланцюги водневими зв'язками, утвореними фосфорильними атомами кисню однієї молекули та атомами водню амідогрупи іншої молекули. Відстань N...O має значення 2,758 Å.

На основі ліганду HL було синтезовано та досліджено його натрієву сіль, нітрат- та хлоридвмісні координаційні сполуки складу $\text{Ln}(\text{HL})_3(\text{NO}_3)_3$ та $\text{Ln}(\text{HL})_3\text{Cl}_3$, комплекс уранілу складу $\text{UO}_2(\text{HL})_2(\text{NO}_3)_2$, а також вперше для КАФ лігандів було одержано комплекс лужноземельного металу складу $\text{Ca}(\text{HA})_2\text{Cl}_2$. За даними ІЧ-спектроскопії встановлено, що ліганд входить до складу координаційної сфери комплексів у нейтральній формі, координуючись монодентатно через атом кисню фосфорильної групи.

Для лігандів в депротонованій формі було синтезовано тріс-комплекси (для La та Nd), до складу яких входять α, α' та γ, γ' дипіридил. На підставі проведених досліджень для синтезованих сполук запропоновано спосіб координації лігандів та будову координаційного вузла.