

S. Nedilko, Dr. Sci.,
O. Dzyazko, Dr. Sci.
T. Voitenko, PhD,
M. Zelenko, PhD,
zelikus@ukr.net
I. Fesyich, PhD,
O. Ivanov, Student,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

NEODYMIUM CUPRATE SOLID SOLUTION SUBSTITUTIONS OF SUBMICRON DISPERSION

High-temperature superconducting compounds based on rare-earth elements with a perovskite-like structure play an important role in the creation of modern functional materials with special magnetic, superconducting and electrophysical properties. The potential of high-temperature superconducting compounds is widely used in microelectronics, medicine, transport, telecommunications technology, energy and more. Increased functionality, performance and reliability are the driving force for the production, research and application of this class of inorganic functional materials. Solid solutions of the type $NdBa_{2-x}Nd_xCu_3O_{7-\delta}$ are structural analogues of HTSC cuprate $YBa_2Cu_3O_y$ (Y123). The study of the substitution of Ba^{2+} atoms for Nd^{3+} is important for obtaining new promising materials with various electrophysical and magnetic properties, as well as improving the characteristics of existing substances. Compounds of the composition $NdBa_{2-x}Nd_xCu_3O_{7-\delta}$, where $x = 0-0.9$ were synthesized sol-gel method. The parameters of the crystallattice and the transition temperature to the superconducting state for the synthesized compounds are calculated. The dependence of the parameters and the type of symmetry of the crystallattice of systems on the degree of substitution of x is investigated. It was found that the samples, sol-gel method are single-phase. The unsubstituted sample of $NdBa_{2-x}Nd_xCu_3O_{7-\delta}$ is single-phase, has an orthorhombic syngony of o-Nd123 and a space group Pmmm. Within creasing degree of substitution x in solid solutions of $NdBa_{2-x}Nd_xCu_3O_{7-\delta}$, where $x = 0-0.9$, there is a transition from the orthorhombic to tetragonal phase (space symmetry group P4/mmm).

Keywords: superconducting compounds, sol-gel synthesis method, critical temperature.

С. Недилько, д-р хим. наук,
А. Дзязько, д-р хим. наук,
Т. Войтенко, канд. хим. наук,
Н. Зеленько, канд. хим. наук,
zelikus@ukr.net
И. Фесич, канд. хим. наук,
А. Иванов, студ.,
Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ ЗАМЕЩЕНИЯ КУПРАТА НЕОДИМА СУБМИКРОННОЙ ДИСПЕРСНОСТИ

Золь-гель методом синтезированы твердые растворы $NdBa_{2-x}Nd_xCu_3O_{7-\delta}$, где $x = 0-0.9$. Определены параметры кристаллической решетки и температуры перехода в сверхпроводящее состояние для синтезированных соединений. Исследована зависимость параметров и вида симметрии кристаллической решетки твердых растворов от степени замещения x . Установлено, что образцы, полученные золь-гель методом являются однофазными. Незамещенный образец $NdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ является однофазным, имеет орторомбическую сингонию o-Nd123 и пространственную группу Pmmm. С увеличением степени замещения x в твердых растворах $NdBa_{2-x}Nd_xCu_3O_{7-\delta}$, где $x = 0-0.9$, наблюдается переход от орторомбической к тетрагональной фазе (пространственная группа симметрии P4/mmm).

Ключевые слова: сверхпроводящие соединения, золь-гель метод синтеза, критическая температура.

УДК 546.650+543.421/.424+539.261
DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2020.1\(57\).4](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2020.1(57).4)

М. Стругацька, студ.,
І. Олишевець, асп.,
olishevetsirina@gmail.com
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна;
В. Дьяконенко, канд. хім. наук
ДНУ НТК "Інститут монокристалів" НАН України, Харків, Україна;
В. Овчинніков, канд. хім. наук
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна;
С. Шишкіна, канд. хім. наук
ДНУ НТК "Інститут монокристалів" НАН України, Харків, Україна;
В. Амірханов, д-р хім. наук
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

СТРУКТУРНІ ТА СПЕКТРАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ РІЗНОЛІГАНДНОГО КАТІОННОГО КОМПЛЕКСУ ЛАНТАНУ $[La(L)_2bipy_2]BPh_4$ ІЗ ЛІГАНДОМ КАРБАЦИЛАМІДОФОСФАТНОГО (КАФ) ТИПУ ТА α, α' -ДИПИРИДИЛОМ

Синтезовано й досліджено методами ІЧ, 1H ЯМР спектроскопії, термогравіметричного та рентгеноструктурного аналізу новий катіонний різнолігандний комплекс складу $[La(L)_2bipy_2]BPh_4$, де $L^- = \text{біс}(N,N'$ -діетиламідо)(N'' -трихлорацетил)триамідофосфат-аніон, $bipy = \alpha, \alpha'$ -дипіридил. Сполуку було одержано в монокристалічному вигляді. Методом РСТА встановлено структуру комплексу, доведено його іонну будову та підтверджено координацію двох КАФ лігандів в ацидоформі через атоми оксигену карбонільної та фосфорильної груп. На підставі аналізу структурних даних визначено, що іон La^{3+} є октокоординованим (оточений чотирма атомами оксигену від двох хелатних фосфорильних лігандів і чотирма атомами нітрогену від двох молекул α, α' -дипіридилу). Координаційний полідр центрального іона інтерпретовано як квадратну антипризму. Методом термогравіметрії встановлено термічну стійкість одержаного комплексу до температури $150^\circ C$.

Ключові слова: КАФ ліганди, карбациламідодифосфати, лантан, різнолігандні комплекси, рентгеноструктурний аналіз.

Вступ. Комплекси лантанодів із бідентатно-хелатуючими лігандами мають велике практичне значення. Вони використовуються як емітери органічних електролюмінесцентних діодів [1], контрастних речовин у магнітно-резонансній томографії [2], флуоресцентних міток для вивчення специфічних біомолекулярних взаємодій

у біоаналізі й медицині [3], люмінесцентних сенсорів [4], і, загалом, під час створення нових люмінофорних матеріалів [5]. Карбациламідодифосфатні (КАФ) ліганди загальної формули $RC(O)NHP(O)R'_2$ можна розглядати як P,N-гетерозаміщені структурні аналоги β -дикетонів. За наявності відповідних замісників (R, R'), КАФ ліганди у

складі координаційних сполук можуть виступати як "антиени" для ефективного перенесення енергії збуджувального випромінювання на іон металу – центр люмінесценції [6]. Катионні комплекси лантанодів є перспективними вихідними речовинами для отримання комплексних біметалічних солей [7], що можуть використовуватися як магнітні та провідникові матеріали [8], а також як прекурсори для створення наносплавів і наночастинок із відмінними каталітичними властивостями [9].

Мета цієї роботи – синтез і дослідження різнолігандного катіонного комплексу лантану на основі *bis*(N,N'-діетиламідо)(N"-трихлорацетил)триамідофосфату та α,α' -дипіридилу з тетрафенілборатом як протиіоном.

Методи й об'єкти дослідження. Під час проведення експериментальної роботи використовувались комерційний нітрат лантану кваліфікації "ч. д. а." й абсолютні органічні розчинники кваліфікації "х. ч.", зневоднення та очистку яких було виконано за допомогою стандартних препаративних методів [10].

Синтез комплексу [La(L)₂bipy₂]BPh₄. Синтез КАФ ліганду (HL) (рис. 1) й його натрієвої солі (NaL) відбувся за раніше описаними методиками [11].

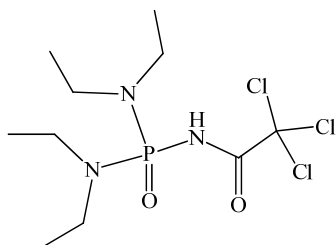
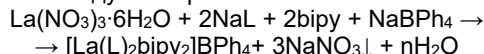


Рис. 1. Біс(N,N'-діетиламідо)(N"-трихлорацетил)триамідофосфат (HL)

Для одержання катіонного комплексу [La(L)₂bipy₂]BPh₄ використовували розчини нітрату лантану та натрієвої солі КАФ ліганду в ізопропанолі:



Наважку 0.5 ммоль (0.2165 г) $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ розчинили під час нагрівання в 10 мл ізопропанолу, доливали розчини 1.0 ммоль (0.3745 г) солі ліганду NaL, розчин 1.0 ммоль (0.1562 г) α,α' -дипіридилу та 0.5 ммоль (0.1711 г) натрій тетрафенілборату в ізопропанолі, у результаті спостерігали випадіння осаду натрій нітрату. За кілька хвилин по тому починав виділятися і білий осад комплексу лантану. Суміш осадів натрій нітрату та комплексу відфільтрували та додавали до неї 10 мл ацетону для повного розчинення комплексу. Осад натрій нітрату відфільтрували. Координаційна сполука, отримана після випарювання розчинника, представляє собою безбарвну кристалічну речовину, стійку на повітрі. Вихід складав 40 %. Комплекс розчинний в ацетоні, ацетонітрилі, діоксані, метанолі, тетрахлорометані, етилацетаті,

ізопропанолі (під час нагрівання), нерозчинний у воді й неполярних розчинниках.

Фізико-хімічні методи дослідження. Склад і будову синтезованого комплексу вивчали методами інфрачервоної, ¹H ЯМР спектроскопії, термогравіметричного та рентгеноструктурного аналізу.

ІЧ спектри у діапазоні 400–4000 см⁻¹ реєстрували за допомогою фур'є-спектрофотометра FT-IR Spectrum BX-II Perkin Elmer (зразок у вигляді таблеток у KBr).

Спектр ¹H ЯМР (внутрішній стандарт TMS, робоча частота 400 МГц) було записано на імпульсному спектрометрі Varian Mercury 400 за кімнатної температури для розчинів ліганду, його натрієвої солі й катіонного комплексу лантану в DMSO-d₆.

Термогравіметричні дослідження проводились на синхронному ТГ/ДТА аналізаторі Shimadzu DTG-60H. Зразок нагрівали до 600 °С в атмосфері повітря (потік 300 мл/хв) зі швидкістю нагрівання 10 °С/хв. Як стандарт використовувався кристалічний порошок Al₂O₃.

Рентгеноструктурний експеримент виконано на дифрактометрі "Xcalibur-3" (MoK α , CCD детектор, графітовий монохроматор, ω -сканування, $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$). Усі розрахунки проводилися з використанням комплексу програм SHELXTL [12, 13]. Структуру розшифровано прямим методом і уточнено повноматричним МНК в анізотропному наближенні для всіх атомів, крім гідрогенів. Положення атомів водороду визначали геометрично та уточнювали методом "вершника" з $U_{\text{iso}} = nU_{\text{екв}}$ атома, зв'язаного з цим атомом водороду ($n = 1.5$ для метильних груп і $n = 1.2$ для інших атомів водороду).

Результати та їхнє обговорення. Характеристичними смугами коливань в ІЧ спектрах карбациламідофосфатних лігандів є смуги поглинання карбонільної та фосфорильної груп. Низькочастотні зсуви цих смуг поглинання в ІЧ спектрах комплексу [La(L)₂bipy₂]BPh₄ порівняно з аналогічними смугами поглинання в спектрі "вільного" *bis*(N,N'-діетиламідо)(N"-трихлорацетил)триамідофосфату складають $\Delta\nu(\text{C}=\text{O}) = 117 \text{ см}^{-1}$ і $\Delta\nu(\text{P}=\text{O}) = 137 \text{ см}^{-1}$, а порівняно зі спектром натрієвої солі аналогічні зсуви складають 20 см^{-1} і 32 см^{-1} відповідно. Це пояснюється зменшенням порядку зв'язків карбонільної та фосфорильної груп під час координації. Напрямок і значення зсувів разом із відсутністю смуги поглинання $\nu(\text{N}-\text{H})$ за 3030 см^{-1} можна інтерпретувати як доказ бідентатного способу координування ліганду в ацидоформі через атоми оксигену карбонільної та фосфорильної груп.

Ще одна характеристична смуга поглинання, що для NaL зазнає низькочастотного зсуву внаслідок депротонування – це $\nu(\text{Амід II})$. У спектрах одержаного комплексу спостерігається високочастотний зсув смуг поглинання коливання амід II та $\nu(\text{P}-\text{N})$ порівняно з їхнім положенням у спектрі натрієвих солей.

У табл. 1 наведено значення частот характеристичних смуг поглинання в ІЧ спектрах ліганду, його натрієвої солі та синтезованого комплексу.

Таблиця 1

Значення характеристичних смуг поглинання в ІЧ спектрах ліганду, його натрієвої солі та синтезованого комплексу лантану

Сполука	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{PO})$	$\nu(\text{Амід-II})$	$\nu(\text{PN})$
HL	3030	1725	1235	1468	957
NaL	–	1628	1130	1339	984
[La(L) ₂ bipy ₂]BPh ₄	–	1608	1098	1351	994

У спектрах ПМР сполук HL, NaL, [La(L)₂bipy₂]BPh₄ в розчині DMSO-d₆ спостерігаються кілька груп сигналів від протонів етильних замісників у складі КАФ ліганду, α,α' -дипіридилу та фенільних фрагментів BPh₄⁻ аніону (табл. 2).

Унаслідок перерозподілу електронної густини та магнітного екранування відповідних ядер, що виникає після

депротонування молекули ліганду, у ¹H ЯМР спектрі солі NaL спостерігається сильнополярний зсув сигналів порівняно з відповідними сигналами в спектрі HL.

Сигнали в ПМР спектрі синтезованого діаманітного комплексу лантану також зазнають сильнополярного зсуву відносно відповідних сигналів NaL. Сигнали в діапазоні 7.3 – 8.8 м. ч., що з'являються у спектрі

$[\text{La}(\text{L})_2\text{bipy}_2]\text{BPh}_4$, відповідають протонам молекул α, α' -дипіридилу та тетрафенілборат-аніону. Відсутність сигналу від NH протону на ділянці 9.20 – 9.30 м. ч. підтверджує існування ліганду у складі натрієвої солі й координаційної сполуки лантану в ацидоформі. Аналіз інтегральних інтенсивностей сигналів у дослідженому ^1H

ЯМР спектрі комплексу $[\text{La}(\text{L})_2\text{bipy}_2]\text{BPh}_4$ вказує на мольне співвідношення (L) : bipy : $\text{BPh}_4^- = 2 : 2 : 1$, що відповідає запропонованому складу комплексу.

Як додаткову характеристику для підтвердження індивідуальності одержаної координаційної сполуки лантану було отримано спектри ^{13}C та ^{31}P ЯМР (табл. 2).

Таблиця 2

Значення хімічних зсувів у спектрах ЯМР вихідних речовин та одержаного комплексу $[\text{La}(\text{L})_2\text{bipy}_2]\text{BPh}_4$

Сполука	Хімічний зсув, δ , м. ч.
NaL	L: CH_3 : (м, 12H) 1.00; CH_2 : (м, 8H) 2.95;
bipy	CH: (дд, 2H) 7.34, (т, 2H) 7.85; (д, 2H) 8.42; (д, 2H) 8.63;
NaBPh ₄	(т, 8H _β) 6.78, (д, 8H _γ) 6.92, (т, 4H _α) 7.22.
$[\text{La}(\text{L})_2\text{bipy}_2]\text{BPh}_4$	^1H , δ , м. ч.: L: CH_3 : (кв., 24H) 0.98; CH_2 : (м, 16H) 2.46; bipy: CH: (дд, 4H) 7.41, (т, 4H) 7.90, (д, 4H) 8.35, (д, 4H) 8.65; BPh_4^- : (т, 8H _β) 6.75, (д, 8H _γ) 6.89, (т, 4H _α) 7.14; ^{13}C , δ , м. ч.: 155.68; 149.74; 137.77; 136.00; 126.14–125.46 (м), 124.65; 121.97; 120.90; 38.92; 14.56; ^{31}P , δ , м. ч.: 19.25

Монокристали $[\text{La}(\text{L})_2\text{bipy}_2]\text{BPh}_4$ для структурних досліджень отримано шляхом повільної кристалізації сполуки з розчину в ізопропанолі. Координаційна сполука кристалізується у просторовій групі $\text{P}2_1/\text{c}$ моноклінної сингонії. Деякі структурні дані подано в табл. 3. Комплекс

має іонну будову та складається з комплексного катіону $[\text{La}(\text{L})_2\text{bipy}_2]^+$ і тетрафенілборат-аніону. Структура катіонної частини комплексу $[\text{La}(\text{L})_2\text{bipy}_2]\text{BPh}_4$ і будова координаційного поліедра іона лантану представлені на рис. 2.

Таблиця 3

Значення деяких довжин зв'язків (Å) і величин кутів (°) для комплексу $[\text{La}(\text{L})_2\text{bipy}_2]\text{BPh}_4$

La1 – O2(P)	2.441(7)	La1 – N1	2.653(5)	P1 – O2	1.488(8)	P1 – N5	1.61(1)
La1 – O1(C)	2.430(8)	La1 – N2	2.741(7)	P2 – O4	1.498(7)	P2 – N8	1.63(1)
La1 – O4(P)	2.389(6)	La1 – N3	2.706(9)	C21 – O1	1.24(2)	N5 – C21	1.29(2)
La1 – O3(C)	2.437(8)	La1 – N4	2.682(9)	C31 – O3	1.26(1)	N8 – C31	1.27(2)
O1 – La1 – O2	72.4(3)	N5 – P1 – O2	117.3(6)	N8 – P2 – O4	115.6(5)	N1 – La1 – N2	60.5(2)
La1 – O1 – C21	137.1(8)	P1 – O2 – La1	135.7(4)	C31 – N8 – P2	123.9(9)	N3 – La1 – N4	59.8(3)
O1 – C21 – N5	133(1)	O3 – La1 – O4	73.0(2)	O3 – C31 – N8	134.1(1)		
C21 – N5 – P1	123(1)	La1 – O4 – P2	137.3(4)	La1 – O3 – C31	135.5(7)		

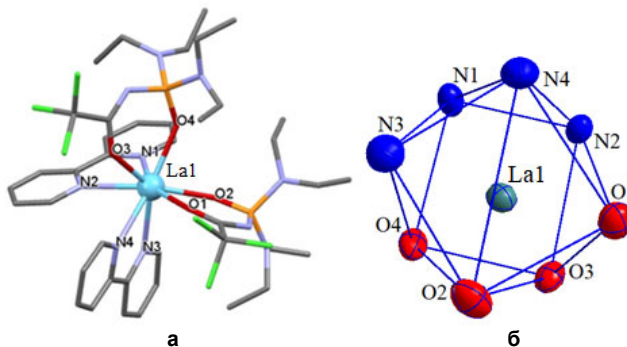


Рис. 2. Будова комплексного катіона $[\text{La}(\text{L})_2\text{bipy}_2]^+$ (а) і координаційного поліедра центрального іона La^{3+} (б) (атоми гідрогену для спрощення сприйняття не показано)

Центральний іон La^{3+} міститься в центрі восьмикутника ($\text{KЧ} = 8$), оточений атомами кисню від двох хелатних фосфорильних лігандів і чотирма атомами нітрогену від двох молекул α, α' -дипіридилу. За геометричними критеріями Порай-Кошиця та Асланова [14] координаційний поліедр іона лантану можна інтерпретувати як квадратну антипризму. Значення довжин зв'язків $\text{La}-\text{O}$ за участю атомів кисню фосфорильних груп складають 2.441 Å і 2.389 Å, карбонільних – 2.430 Å і 2.437 Å. Середня довжина зв'язку $\text{La}-\text{O}$ з атомами кисню карбонільних груп є дещо вищою за середню довжину $\text{La}-\text{O}(\text{P})$, що пояснюється більшою спорідненістю фосфорильної групи до іонів лантанодів.

Значення інших зв'язків і кутів відповідних металоциклів теж зазнають певних змін. Кратність зв'язків $\text{P}-\text{N}_{\text{амід}}$ і $\text{C}-\text{N}_{\text{амід}}$ в аніоні L^- збільшується, а довжина зменшується порівняно з HL. Для нейтрального ліганду $d(\text{P}-\text{N}) = 1.696$ Å, $d(\text{C}-\text{N}) = 1.338$ Å [15], водночас як для ацидоформи ліганду $d(\text{P}-\text{N}) = 1.606 - 1.630$ Å,

$d(\text{C}-\text{N}) = 1.274 - 1.293$ Å. Водночас $d(\text{P}-\text{N}(\text{Et}))$ суттєво не змінюються. Молекули α, α' -дипіридилу формують з іонами лантаноду планарні п'ятичленні металоцикли, у яких відхилення атомів від площини не перевищують 0.025 Å ($d(\text{La}-\text{N}_{\text{bipy}}) = 2.653 - 2.741$ Å).

Крім електростатичних взаємодій $[\text{La}(\text{L})_2\text{bipy}_2]^+$ і BPh_4^- пов'язані також через слабкі міжмолекулярні $\text{C}-\text{H} \cdots \text{N}$ -контакти між фенільними замісниками BPh_4^- і молекулами α, α' -дипіридилу. Взаємодія $\text{C}-\text{H} \cdots \text{Cl}$ між атомами гідрогену етильних груп та атомами хлору CCl_3 -замісників додатково пов'язує між собою комплексні катіони.

Термічна стабільність сполуки $[\text{La}(\text{L})_2\text{bipy}_2]\text{BPh}_4$ досліджувалась за допомогою термогравіметричного аналізу в діапазоні температур 20–600 °C (рис. 3).

Із кривих ТГА комплексу бачимо, що сполука стабільна до 150 °C. Помітний розклад комплексу починається за температури 150 °C, відбувається одностадійно та найбільш інтенсивно продовжується до 300 °C. Загальна втрата маси складає 78 %.

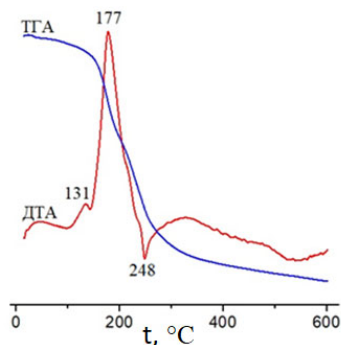


Рис. 3. Криві ТГ та ДТА для комплексу $[La(L)_2bipy_2]BPh_4$

На кривій ДТА комплексу $[La(L)_2bipy_2]BPh_4$ спостерігається екзотермічний ефект за температури 177 °С та ендотермічний ефект за температури 248 °С.

Аналіз ІЧ-спектру твердого залишку після термогравіметричного аналізу зразків указує на утворення суміші ортофосфату та поліфосфатів лантану.

Висновки. Синтезовано та виділено в кристалічному стані координаційну сполуку $[La(L)_2bipy_2]BPh_4$ із біс(*N,N'*-діетиламідо)(*N'*-трихлорацетил)триамідофосфатом та α,α' -дипіридиллом. На підставі ІЧ і ¹H ЯМР спектральних досліджень встановлено бідентатну координацію КАФ ліганду в ацидоформі через атоми кисню карбонільної та фосфорильної груп. За результатами рентгеноструктурного аналізу монокристалів встановлено, що комплекс $[La(L)_2bipy_2]BPh_4$ має іонну будову. Координаційний поліедр іона лантану інтерпретовано як квадратну антипризму. Ліганди координовані бідентатно-хелатно. Комплексні катіони та тетрафенілборат-аніони пов'язані між собою як електростатичною взаємодією, так і за допомогою слабких міжмолекулярних C – H ... π-контактів між фенільними замісниками BPh_4^- і молекулами α,α' -дипіридилу. Координаційна сполука $[La(L)_2bipy_2]BPh_4$ стійка під час нагрівання до 150 °С.

Список використаної літератури

1. Bakker B.H. Luminescent materials and devices: lanthanide azatriphenylene complexes and electroluminescent charge transfer systems / B. H. Bakker, M. Goes, N. Hoebe // *Coord. Chem. Rev.* – 2000. – V. 208. – № 1. – P. 3–16.
2. Nanoparticles based on gadolinium(III) and europium(III) complexes for biovisualization / R. R. Zairov, N. A. Shamsutdinova, A. N. Fattakhova, A. V. Pyataev, A. F. Abdullin, A. V. Gerasimov, A. T. Gubaidullin, A. R. Mustafina // *Russ. Chem. Bull.* – 2016. – V. 65. – № 5. – P. 1325–1331.
3. Vuojola J. Luminescent lanthanide reporters: new concepts for use in bioanalytical applications / J. Vuojola, T. Soukka // *Methods Appl. Fluoresc.* – 2014. – V. 2. – № 1. – P. 1–28.
4. Eliseeva S.V. Lanthanide luminescence for functional materials and biosciences / S. V. Eliseeva, J.-C.G. Bünzli // *Chem. Soc. Rev.* – 2010. – V. 39. – № 1. – P. 189–227.

M. Struhatska, student,
I. Olyshevets, PhD. stud.,
olishevetsirina@gmail.com,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine
V. Dyakonenko, PhD
Institute for Single Crystals, NAS of Ukraine, Kharkiv, Ukraine
V. Ovchynnikov, Ph.D.,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine
S. Shishkina, Ph.D.,
Institute for Single Crystals, NAS of Ukraine, Kharkiv, Ukraine
V. Amirkhanov, Dr. Sci.
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

STRUCTURAL AND SPECTRAL STUDIES OF THE MIXED-LIGAND CATION COMPLEX OF LANTHANUM $[La(L)_2bipy_2]BPh_4$ WITH CARBACYLAMIDOPHOSPHATE (CAPH) TYPE LIGAND AND 2,2'-BIPYRIDINE

A new cationic mixed-ligand complex $[La(L)_2bipy_2]BPh_4$ (where L = bis(*N,N'*-diethylamide)(*N'*-trichloroacetyl)-triamidophosphate anion, *bipy* = 2,2'-bipyridine) has been synthesized and studied by the means of IR, ¹H NMR spectroscopy, thermogravimetric and X-ray structural analyses. Low-frequency shifts of the absorption bands of the carbonyl and phosphoryl groups of phosphorylated ligand in the IR spectra of the complex compared with similar absorption bands in the spectrum of "free" CAPH ligand are $\Delta\nu(C=O) = 117\text{ cm}^{-1}$ and $\Delta\nu(P=O) = 137\text{ cm}^{-1}$. The analysis of integral signal intensity in the investigated NMR spectra of coordination compounds $[La(L)_2bipy_2]BPh_4$ indicates the molar ratio of ligand : bipyridine : tetraphenylborate anion as a 2:2:1, which corresponds to the proposed structure of the complexes. The compound has been obtained in monocrystalline form. The structure of the complex has been determined by X-ray structural analysis, its ionic structure was proved, and

5. Synthesis, crystal structure and luminescent properties of new tris- β -diketonate Eu (III) complex with thiazolophenanthroline derivative ligand / H. Gallardo, G. Conte, P. Tuzimoto, A. Bortoluzzi, R. A. Peralta, A. Neves // *Inorg. Chem. Commun.* – 2008. – V. 11. – P. 1292–1296.

6. Katkova M.A. Coordination compounds of rare-earth metals with organic ligands for electroluminescent diodes / M. A. Katkova, A. G. Vitukhnovsky, M. N. Bochkarev // *Russ. Chem. Rev.* – 2005. – V. 74. – P. 1089–1110.

7. Crystal structures and thermal behaviour of double complex compounds incorporating the $[Cr\{CO(NH_2)_2\}_6]^{3+}$ cation / S. I. Pechenyuk, A. A. Zolotarev, A. N. Gosteva, D. P. Domonov, A. A. Shimkin // *J. Mol. Struct.* – 2017. – V. 1147. – P. 388–396.

8. Singh N. Solid State Electrical Conductance and Spectroscopic Investigations of Newly Prepared Complex Bimetallic Salts Based on Tris(isomaleonitriledithiolato)-Dioxouranate(VI) Ion. Part V / N. Singh, S. Gupta // *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* – 2000. – V. 30. – № 8. – P. 1429–447.

9. Double complex salts $[PdL_4][Ru(NO)(NO_2)_4OH]$ (L = NH₃, Py) synthesis, structure and preparation of bimetallic metastable solid solution $Pd_{0.5}Ru_{0.5}$ / G. A. Kostin, P. E. Plusnin, F. E. Yu, N. V. Kuratieva, A. A. Vedyagin, D. B. Kal'nyi // *Polyhedron.* – 2018. – V. 159. – P. 217–225.

10. Гордон А. Спутник химика: физико-химические свойства, методики, библиография / А. Гордон, Р. Форд. – М.: Мир, 1976.

11. Синтез и исследование разнолигандных комплексов РЗЭ, содержащих *N,N'*-тетраэтил-*N'*-трихлорацетилфосфотриамид и гексаметилфосфотриамид / В. М. Амирханов и др. // *Коорд. химия.* – 1998. – Т. 24. – № 5. – С. 368–372.

12. Sheldrick G. M. SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination / G. M. Sheldrick // *Acta Cryst.* – 2015. – V. A71. – P. 3–8.

13. Sheldrick G. M. A short history of SHELX / G. M. Sheldrick // *Acta Cryst.* – 2008. – V. A64. – P. 112–122.

14. Porai-Koshits M. A. Some aspects of the stereochemistry of eight-coordinate complexes / M. A. Porai-Koshits, L. A. Aslanov // *J. Struct. Chem.* – 1972. – V. 13. – P. 244–259.

15. Crystal and molecular structures of *N,N'*-diphenyl-*N'*-trichloroacetylphosphotriamide and *N,N'*-tetraethyl-*N'*-benzoylphosphotriamide. The effect of various substituents on the structural parameters of the $[C(O)N(H)P(O)]$ moiety / V. M. Amirkhanov, V. A. Ovchynnikov, T. Glowiak, H. Kozlowski // *Z. Naturforsch. B* – 1997. – V. 52. – № 11. – P. 1331–1336.

References

1. Bakker B.H., Goes M., Hoebe N. *Coord. Chem. Rev.*, 2000, 208 (1), 3–16.
2. Zairov R.R., Shamsutdinova N.A., Fattakhova A.N., Pyataev A.V., Abdullin A.F., Gerasimov A.V., Gubaidullin A. T., Mustafina A. R. *Russ. Chem. Bull.*, 2016, 65, 1325–1331.
3. Vuojola J., Soukka T. *Methods Appl. Fluoresc.*, 2014, 2 (1), 1–28.
4. Eliseeva S.V., Bünzli J.-C.G. *Chem. Soc. Rev.*, 2010, 39 (1), 189–227.
5. Gallardo H., Conte G., Tuzimoto P., Bortoluzzi A., Peralta R. A., Neves A. *Inorg. Chem. Commun.*, 2008, 11, 1292–1296.
6. Katkova M.A., Vitukhnovsky A.G., Bochkarev M.N. *Russ. Chem. Rev.*, 2005, 74, 1089–1110.
7. Pechenyuk S.I., Zolotarev A.A., Gosteva A.N., Domonov D.P., Shimkin A.A. *J. Mol. Struct.* 2017, 1147, 388–396.
8. Singh N., Gupta S. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 2000, 30 (8), 1429–1447.
9. Kostin G.A., Plusnin P.E., Yu F.E., Kuratieva N.V., Vedyagin A.A., Kal'nyi D.B. *Polyhedron*, 2018, 159, 217–225.
10. Gordon A., Ford R. *The chemist's companion: A handbook of practical data, techniques, and references*, Mir, Moscow, 1976.
11. Amirkhanov V. M., Ovchynnikov V. A., Rekhta A. N., Gryckiv A. Ja., Skopenko V. V. *Koordinatsionnaya khimiya*. 1998, 24 (5), 368–372.
12. Sheldrick G.M. *Acta Cryst.* 2015, A71, 3–8.
13. Sheldrick G.M. *Acta Cryst.* 2008, A64, 112–122.
14. Porai-Koshits M. A., Aslanov L. A. *J. Struct. Chem.* 1972, 13, 244–259.
15. Amirkhanov V. M., Ovchynnikov V. A., Glowiak T., Kozlowski H. Z., *Naturforsch. B.*, 1997, 52 (11), 1331–1336.

Надійшла до редколегії 31.08.2020

the coordination of two CAPH ligands through the oxygen atoms of the carbonyl and phosphoryl groups was confirmed. Based on the structural data, it was determined that the La^{3+} ion is octocoordinated (surrounded by four oxygen atoms from two chelated phosphoryl ligands and four nitrogen atoms from two 2,2'-bipyridine molecules). The coordination polyhedron of central ion is interpreted as a square antiprism. Complex cations and tetraphenylborate anions are connected both by electrostatic interaction and by weak intermolecular $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ -contacts between phenyl substituents of BPh_4^- and molecules of 2,2'-bipyridine. It was established by thermogravimetric analysis that the complex $[\text{La}(\text{L})_2\text{bipy}_2]\text{BPh}_4$ obtained is thermally stable up to a temperature of 150 °C. Significant decomposition of the complex begins at a temperature of 150 °C, occurs in one stage and most intensively continues up to 300 °C. The total weight loss is 78 %.

Keywords: CAPH ligands, carbacylamidophosphates, lanthanum, mixed-ligand complexes, X-ray structural analysis.

М. Стругацкая, студ.,
И. Олишевец, асп.,
olishevetsirina@gmail.com,
Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина
В. Дьяконенко, мл. науч. сотр.,
НТК "Институт монокристаллов" НАН Украины, Харьков, Украина
В. Овчинников, канд. хим. наук,
Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина
С. Шишкина, канд. хим. наук,
НТК "Институт монокристаллов" НАН Украины, Харьков, Украина
В. Амирханов, д-р хим. наук,
Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина

СТРУКТУРНЫЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАЗНОЛИГАНДНОГО КАТИОННОГО КОМПЛЕКСА ЛАНТАНА $[\text{La}(\text{L})_2\text{bipy}_2]\text{BPh}_4$ С ЛИГАНДОМ КАРБАЦИЛАМИДОФОСФАТНОГО (КАФ) ТИПА И α, α' -ДИПИРИДИЛОМ

Синтезирован и исследован методами ИК, ^1H ЯМР спектроскопии, термогравиметрического и рентгеноструктурного анализа новый катионный разнолигандный комплекс состава $[\text{La}(\text{L})_2\text{bipy}_2]\text{BPh}_4$, где L^- = бис(N, N' -диэтиламид)(N' -трихлорацетил)триамидофосфат-анион, bipy = α, α' -дипиридил. Соединение было получено в виде бесцветных устойчивых на воздухе монокристаллов. Методом РСА установлена структура комплекса, доказано его ионное строение и подтверждено координацию двух КАФ лигандов в ацидоформе через атомы кислорода карбонильной и фосфорильной групп. На основании анализа структурных данных определено, что ион La^{3+} является октакоординированным (окружен четырьмя атомами кислорода от двух хелатных фосфорильных лигандов и четырьмя атомами азота от двух молекул α, α' -дипиридила). Координационный полиэдр центрального иона интерпретировано как квадратную антипризму. Методом термогравиметрического анализа установлено, что полученный комплекс $[\text{La}(\text{L})_2\text{bipy}_2]\text{BPh}_4$ термически устойчив до температуры 150 °C.

Ключевые слова: КАФ лиганды, карбацциламинофосфаты, лантан, разнолигандные комплексы, рентгеноструктурный анализ.

УДК 541.49+546.56+547.792

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2020.1\(57\).5](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2020.1(57).5)

Д. Хоменко, канд. хим. наук,

dkhomenko@ukr.net

Р. Дорошук, канд. хим. наук,

І. Одарич, асп.

І. Распертова, канд. хим. наук,

Р. Лампека, д-р хим. наук,

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ БІАДЕРНОГО КОМПЛЕКСУ МІДІ(II) НА ОСНОВІ 2-(5-(1,2,4)ТРИАЗОЛ-1-ІЛМЕТИЛ-1Н-(1,2,4)-ТРИАЗОЛ-3-ІЛ)-ПІРИДИНУ В РЕАКЦІЯХ ОКИСНЕННЯ КАТЕХОЛІВ

Описано методику синтезу 2-(5-(1,2,4)триазол-1-ілметил-1Н-(1,2,4)-триазол-3-іл)-піридину та біадерного комплексу міді на його основі. Будова комплексу встановлена методом рентгеноструктурного аналізу. Комплекс є центросиметричним димером. Відстань $\text{Cu}-\text{Cu}$ дорівнює 4,0408(3) Å. Іони міді мають октаедричну геометрію та з'єднані між собою двома містковими триазольними кільцями. Досліджено катехолоксидазну активність біадерного комплексу міді(II) на основі 2-(5-(1,2,4)триазол-1-ілметил-1Н-(1,2,4)-триазол-3-іл)-піридину.

Ключові слова: 1,2,4-триазол, комплекси купруму(II), рентгеноструктурний аналіз, каталітична активність.

Вступ. Катехолоксидаза – мідєвмісний фермент, що каталізує процеси окиснення катехолів до відповідних о-хінонів, які є високоактивними сполуками і швидко знають автополімеризації з утворенням забарвлених поліфенольних пігментів (меланінів). Значний інтерес дослідників у моделюванні біадерного мідного активного центру катехолоксидази й інших мідєвмісних протеїнів (гемоціаніну та тирозинази) пояснюється тим, що, незважаючи на велику кількість описаних у літературі модельних комплексів, механізм дії цих природних каталізаторів досі залишається незрозумілим [1–4].

Координаційне оточення міді в катехолоксидазі утворене атомами азоту імідазольних кілець гістидинових фрагментів білка (не враховуючи гідроксогрупи, що виконує роль містка між металоцентрами та вступає в реакцію безпосередньо з молекулою субстрату). Тому для створення функціональних моделей такого типу ензимів перспективними є системи, структурними фрагментами

яких є азотовмісні гетероцикли, що за своєю структурою й донорними властивостями близькі до імідазолу [5–7]. Виходячи з цього нами було синтезовано 2-(5-(1,2,4)триазол-1-ілметил-1Н-(1,2,4)триазол-3-іл)-піридин (HL). На основі цього ліганду з нітратом міді було отримано біадерний комплекс складу $[\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. У кристалічному стані $[\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ – центросиметричний димер. Роль містка між двома металоцентрами виконує центральний триазольний фрагмент, що у процесі утворення координаційної сполуки депротонується, сприяючи підвищенню її стійкості.

Об'єкти та методи дослідження. В експериментальній роботі було використано органічні розчинники метанол і диметилформамід, очищені за стандартними методиками [8].

ЯМР-спектри ліганду та проміжних продуктів реєстрували в розчині $\text{DMSO}-d_6$ на приладі "Mercury 400" фірми