

А. Аблятипова, студ.,
Т. Бєруашвілі, студ.,
Е. Губіна, канд. хім. наук, gubina@agrotest.com
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ

ИК-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ И ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА (II), МЕДИ (II) И ЦИНКА (II) НА ОСНОВЕ ГЛИФОСАТА

Синтезированы координационные соединения на основе глифосата (N-фосфометилглицина) с Co(II), Cu(II) и Zn(II). Проведено сравнение комплексообразования данного лиганда с карбациламидофосфатами. Координационные соединения исследованы методами ИК-, электронной спектроскопии диффузного отражения, термогравиметрического и элементного анализа. Установлено, что лиганд в указанных комплексных соединениях координируется тридентатно через азотаминогруппы и кислороды карбонильной и одной из фосфатных групп. Предложен состав синтезированных соединений: Na_4CuL_2 , Na_4CoL_2 и ZnHL .

Ключевые слова: карбациламинофосфаты, глифосат, комплексы 3d-металлов, ИК-спектроскопия, термогравиметрия.

A. Ablyatipova, stud.,
T. Beruashvili, stud.,
K. Gubina, PhD, gubina@agrotest.com
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

IR-SPECTROSCOPIC AND THERMOGRAVIMETRIC STUDIES OF THE COBALT, COPPER AND ZINC COMPLEXES BASED ON GLYPHOSATE

The complexes with Co(II), Cu(II) and Zn(II) based on glyphosate (N-phosphonomethylglycine) have been synthesized and studied by means of IR-, electron diffusion spectroscopies, thermogravimetric and elemental analysis. The coordination behavior between glyphosate and carbacylamidophosphates was compared. By means of IR spectroscopy, it was found that regardless of the ratio of reacting components (metal salt and glyphosate) the coordination compounds of the same type for each metal are always formed. The spectrum of the glyphosate and complexes with it can be divided into two parts, corresponding to the different donor groups of the ligand. Between 1500 and 1800 cm^{-1} strong peaks are found, mostly associated with stretching motions of the carboxylate group, while the region 800–1200 cm^{-1} is dominated by peaks originating from the phosphonate. The changes in frequencies of phosphate P–O ($\Delta(\text{PO})=127 \text{ cm}^{-1}$ for Na_4CuL_2 , 144 cm^{-1} for Na_4CoL_2 and 21 cm^{-1} for ZnHL); NH- and C=O ($\Delta(\text{CO})=102 \text{ cm}^{-1}$ for Na_4CuL_2 , 133 cm^{-1} for Na_4CoL_2 , and 123 cm^{-1} for ZnHL) peaks indicate the involvement of these groups in coordination. The $\nu(\text{C}-\text{O})_a$ is shifted to higher frequency and broadened.

The thermal decomposition process of glyphosate was studied by the DT and TG analysis. The results showed that the thermal decomposition temperature of glyphosate was above 198°C. And the decomposition process was divided into three stages: the zero stage is the decomposition of impurities, and the mass loss in the first and second stage may be methylene and carbonyl, respectively. It has been found that the ligand in the mentioned complexes is coordinated tridentately via the nitrogen atom of amino group and oxygen atoms of the carbonyl and phosphate groups.

The electronic spectrum of diffuse reflection of the cobalt (II) complex showed only one peak in the 534 nm region, corresponding to $^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4T_{1g}(P)$ transition. This fact indicating the octahedral environment of the cobalt atom in complexes and causes its pink coloration. On the base of TGA and DTA analysis, IR spectroscopy and elemental analysis, the following compositions of the complexes were proposed: Na_4CuL_2 , Na_4CoL_2 and ZnHL . Based on the literature data and our studies it was assumed that above structures contain five-membered chelate rings with the amine, carboxylate, and phosphonate groups of the glyphosate ligand involved in chelation. Unlike 3d-metal complexes with carbacylamidophosphates, the phosphoryl group of glyphosate does not participate in coordination.

Keywords: carbacylamidophosphates, glyphosate, 3d-complexes, IR, TGA, DTA.

УДК 546.650+543.421/.424
DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2018.1\(55\).8](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2018.1(55).8)

М. Стругацька, студ.,
І. Олишевець, асп., olishevetsirina@gmail.com,
В. Овчинников, канд. хім. наук,
В. Амірханов, д-р хім. наук
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ

СИНТЕЗ ТА СПЕКТРАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПЛЕКСІВ ЛАНТАНОЇДІВ З НОВИМ ТРИПОДАЛЬНИМ ТРИСХЕЛАТУЮЧИМ КАФ ЛІГАНДОМ

Синтезовано новий триподальний трисхелатуючий ліганд карбациламидофосфатного типу $\text{H}_3\text{L} = \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2)_2)_3$ і на його основі одержано та виділено в кристалічному стані ряд координаційних сполук складу LnL , де $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}$. Отримані сполуки досліджено за допомогою ^1H ЯМР, ^{14}C та електронної спектроскопії. Встановлено, що хелатуючі фрагменти ліганду координуються до центрального іона бідентатно-циклічно через атоми кисню карбонільної та фосфорильної груп. Досліджено термічні властивості координаційної сполуки неодиму та встановлено наявність молекул води в координаційній сфері. За даними електронної спектроскопії комплексу NdL для центрального іону в досліджених комплексах визначено КЧ 8.

Ключові слова: карбациламидофосфати, лантаноїди, координаційні сполуки.

Вступ. Останнім часом дослідження координаційних сполук лантаноїдів інтенсивно розвивається, що пов'язано з перспективністю їх практичного застосування у новітніх технологіях, біології та медицині [1]. Через здатність комплексів лантаноїдів випромінювати у досить вузькому спектральному діапазоні, велика кількість досліджень спрямована на створення на їх основі нових люмінофорних матеріалів [2]. Сполуки РЗЕ можуть знайти застосування в медицині як контрастні речовини при МРТ-дослідженнях [3], люмінесцентних зондів [4], антиоксидантів, протипухлинних засобів, що проявляють цитотоксичність відносно різних видів ракових клітин тощо [5].

Протягом останніх десятиліть опубліковано багато робіт, присвячених використанню комплексів лантаноїдів у технології органічних електролюмінесцентних

діодів (OLED) [6], значна частина яких припадає на вивчення β -дикетонатних комплексів РЗЕ з додатковими лігандами-"антенами", здатними трансформувати енергію світла у збудження f-електронів [7]. Не менш перспективними, але недостатньо вивченими в цьому напрямку є комплекси лантаноїдів із P,N-гетерозаміщеними структурними аналогами β -дикетонів – карбациламидофосфатами (КАФ-лігандами) – сполуками, що містять хелатуючий фрагмент $\text{C}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})$ [8]. Наявність атома фосфору у складі функціонального фрагменту надає додаткові синтетичні можливості (порівняно з β -дикетонами) для введення функціональних груп-"антен".

Триподальні ліганди – це особливий клас ациклічних іонофорів, які складаються з мультикешневих лігандів, кожна гілка яких несе хелатуючу функціональну групу.

Такі полідентатні ліганди можуть зв'язувати іони металу ефективніше, ніж аналогічні моноклешневі сполуки [9], тому привернули значну увагу дослідників і знайшли застосування в різних сферах досліджень, включаючи молекулярний каталіз [10], каталітичну полімеризацію [11], розробку датчиків та оптичних молекулярних вимикачів [12]. Сполуки такого типу знаходять застосування у медичній візуалізації та терапії, для трансмембранного транспорту, як екстрагенти, для проектування одномолекулярних магнітів [13].

Мета роботи – синтез комплексів лантаноїдів на основі нового триподального трисхелатуючого ліганду карбаціламідофосфатного типу, встановлення особливостей будови синтезованих координаційних сполук та вивчення їх спектральних властивостей.

Методи та об'єкти дослідження. При проведенні експериментальної роботи нами використовувались абсолютні органічні розчинники кваліфікації "х.ч." Їх зневоднення та очистку було виконано за допомогою стандартних препаративних методів [6].

У роботі також використовувалися комерційні препарати нітратів РЗЕ кваліфікації х.ч. та ч.д.а. Кількість кристалізаційної води визначали за результатами трилонометричного титрування на метал.

Синтез ліганду. Синтез диметилового естеру ізоціанатофосфатної кислоти проводився згідно з опублікованою раніше методикою [14]. Синтез ліганду проводили згідно наведеної схеми (рис. 1.).

У двогорлий реактор об'ємом 250 мл вливали 5,8 г (0,04 моль) N,N –біс(2-аміноетил)етан-1,2-діаміну, який розчиняли в 40 мл діоксану, та охолоджували до +5°C. Далі при інтенсивному перемішуванні та охолодженні розчину краплинами додавали 15,0 мл (0,12 моль) диметилового естеру ізоціанатофосфатної кислоти, який розчинили в 40 мл діетилового етеру, регулюючи швидкість додавання краплинами таким чином, щоб температура в реакційній суміші не перевищувала +10°C. Після додавання всього розчину перемішування продовжували протягом 2 год і залишали суміш на 1 году. З розчину викристалізувався осад сполуки H₃L у вигляді білого кристалічного осаду (вихід 85 %), що був перекристалізований з етанолу. t_{пл} = 140 °C. Сполука є дуже гігроскопічною та розчинною в спиртах, ацетоні та воді.

Синтез натрієвої солі складу Na₃L проводили за схемою на рис. 2. 0,354 ммоль натрію розчиняли в 10 мл метанолу та до цього розчину додавали 0,118 ммоль H₃L в 10 мл метанолу. Через деякий час з розчину виділявся білий кристалічний осад. Сполука розчинна в метанолі та воді, погано розчинна в ізопропанолі, ацетонітрилі, нерозчинна в неполярних розчинниках.

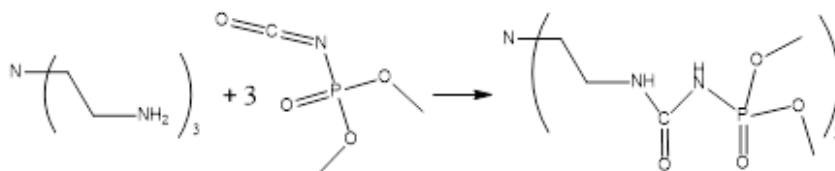


Рис. 1. Схема синтезу ліганду (H₃L)

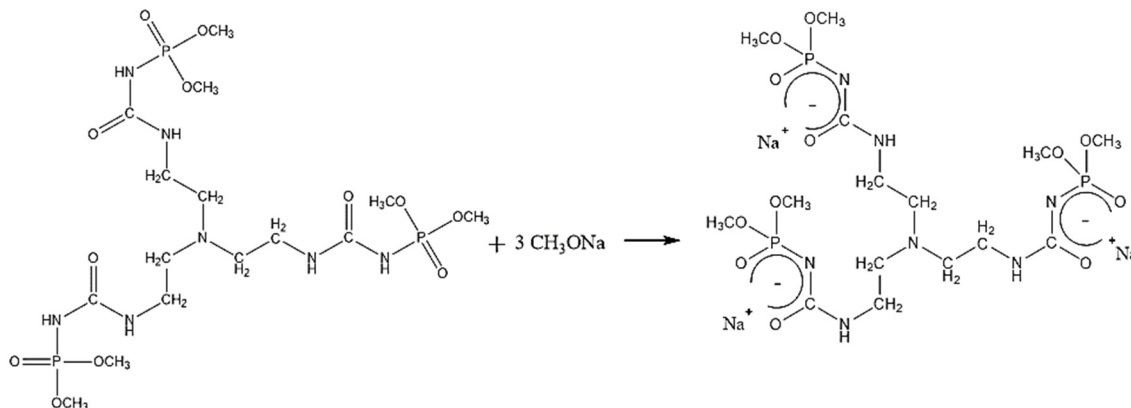
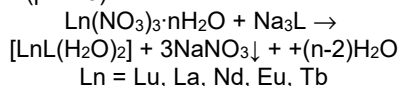


Рис. 2. Схема синтезу натрієвої солі ліганду (Na₃L)

Синтез комплексів складу [LnL(H₂O)₂] проводили за реакцією (рис. 3):



Наважку 0,2 ммоль Ln(NO₃)₃·nH₂O розчиняли в 10 мл метанолу. До цієї суміші приливали розчин 0,2 ммоль натрієвої солі ліганду Na₃L у метанолі, при цьому спостерігали помутніння. Розчин відстоювали та через 1 году відфільтровували осад відповідного комплексу.

Отримані координаційні сполуки представляють собою кристалічні речовини, стійкі на повітрі та слабо забарвлені в кольори, що відповідають гідратованим іонам Ln³⁺. Вихід наближався до кількісного. Комплекси розчинні в воді, погано розчинні у метанолі та ізопропанолі, нерозчинні у неполярних розчинниках.

Фізико-хімічні методи дослідження. Склад та будову синтезованих сполук вивчали методами інфрачервоної,

електронної та ¹H ЯМР спектроскопії. ІЧ-спектри синтезованих сполук в області 400–4000 см⁻¹ записували у вигляді таблеток у KBr на приладі Perkin Elmer BX-II. Зйомку спектрів ¹H ЯМР здійснювали на імпульсному радіоспектрометрі WR-400 ("Bruker") за кімнатної температури. Спектри поглинання розчинів комплексів у воді записували на приладі КСВУ-23 "ЛОМО" адаптованому до IBM PC. Термогравіметричні дослідження проводились на синхронному ТГ/ДТА аналізаторі Shimadzu DTG-60H. Зразок нагрівали до 600°C в атмосфері повітря зі швидкістю 10 °C/хв. Як стандарт використовували кристалічний порошок Al₂O₃.

Результати та їх обговорення. ІЧ-спектральні дослідження синтезованих координаційних сполук. Характеристичними смугами в ІЧ спектрах карбаціламідофосфатних лігандів є смуги поглинання фосфорильної та карбонільної груп (табл. 1).

У координаційних сполуках із депротонованою формою ліганду зменшується порядок зв'язків P=O і C=O, що

приводить до низькочастотного зсуву відповідних смуг поглинання в ІЧ спектрах комплексів. Смуга поглинання $\nu(\text{N-H})$ в спектрах комплексів перекривається широкою смугою поглинання молекул води, тому її неможливо

ідентифікувати. Смуги поглинання $\nu(\text{P=O})$ і $\nu(\text{C=O})$ в ІЧ спектрах "вільного" ліганду (H_3L) розташовані при 1232 і 1674 cm^{-1} , відповідно.

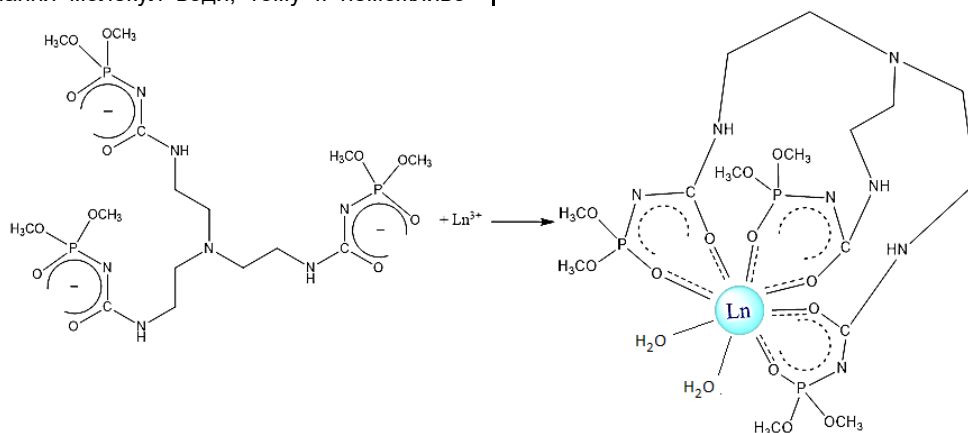


Рис. 3. Схема синтезу комплексів складу $[\text{LnL}(\text{H}_2\text{O})_2]$

В ІЧ-спектрах синтезованих координаційних сполук складу LnL спостерігається низькочастотний зсув $\Delta\nu(\text{CO}) = 21\text{--}23 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta\nu(\text{P=O}) = 17\text{--}19 \text{ cm}^{-1}$ порівняно з аналогічними смугами поглинання в спектрі H_3L , що пояснюється зменшенням порядку зв'язків C=O та P=O внаслідок депротонування та координації. Цей факт можна використувати як ІЧ спектральний критерій бідентатної координації депротонованих хелатуючих фрагментів ліганду через атоми оксигену карбонільної та фосфорильної груп.

Положення інших смуг в ІЧ-спектрах синтезованих сполук не є інформативним.

Дослідження діаманітного комплексу методом ^1H ЯМР спектроскопії. В ЯМР ^1H -спектрах сполук H_3L та LaL в розчині DMSO-d_6 спостерігаються кілька груп сигналів. Сигнал від NH протонів в області 9,3–10,0 м.ч. є дуже уширеним, що свідчить про наявність динамічних обмінних процесів. В ПМР спектрах координаційної сполуки лантану спостерігається зсув сигналів в область сильного поля порівняно з аналогічними сигналами в спектрі H_3L , що можна пояснити перерозподілом електронної густини в молекулі ліганду внаслідок депротонування.

Таблиця 1

Основні смуги поглинання в ІЧ-спектрах та значення хімічних зсувів у ^1H ЯМР-спектрах синтезованих сполук

| Сполука | Частота коливання (cm^{-1}) | | Хімічний зсув (δ , м.ч.) |
|----------------------|--|------------------|--|
| | $\nu(\text{PO})$ | $\nu(\text{CO})$ | |
| H_3L | 1232 | 1674 | CH_3 : (с, 18H) 3,58, $\text{CH}_{2\alpha}$: (т, 8H) 3,65, $\text{CH}_{2\beta}$: (д.тр., 8H) 3,90 |
| LaL | 1213 | 1651 | CH_3 : (с, 18H) 3,19, $\text{CH}_{2\alpha}$: (т, 8H) 3,58, $\text{CH}_{2\beta}$: (д.тр., 8H) 3,77 |
| NdL | 1214 | 1652 | |
| EuL | 1214 | 1653 | |
| TbL | 1215 | 1652 | |

Електронні спектри поглинання водного розчину комплексу неодиму. В електронних спектрах поглинання синтезованих комплексів вдається зафіксувати незначні зсуви та зміну інтенсивності смуг поглинання при комплексоутворенні внаслідок зміни оточення центрального іона. За величиною і характером розщеплення можна судити про геометрію комплексу, за величиною зміщення – про силу поля лігандів та ступінь ковалентності зв'язку метал-ліганд [15, 16].

Інтенсивність надчутливих переходів при утворенні комплексів значно збільшується при порівнянні зі спектром вихідного лантаніоїда. За кількістю смуг поглинання у спектрах неодиму в області надчутливого переходу $^4\text{I}_{9/2} - ^2\text{G}_{5/2}$ (560–610 нм), їх формі та співвідношенню інтенсивності можна зробити висновок про симетрію найближчого оточення центрального атому [17].

Електронні спектри водних розчинів синтезованих комплексів неодиму ($\text{C} = 10^{-3} \text{ M}$) були записані в двох інтервалах довжин хвиль (550–620 нм та 425–430 нм, відповідно) (рис. 4).

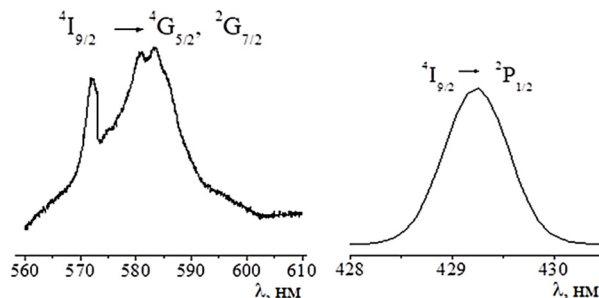


Рис. 4. Електронний спектр поглинання водного розчину сполуки NdL

Тонка структура надчутливих переходів в спектрах синтезованих комплексів свідчить на користь координаційного числа 8 [18]. В області переходу $4I_{9/2} \rightarrow 2P_{1/2}$ (425–435 нм), який не розщеплюється в кристалічному полі, спостерігається єдина смуга поглинання, що вказує на присутність в розчині комплексних частинок лише одного типу (одного центра поглинання).

Термогравіметричні дослідження сполуки NdL.

З даних ТГА для комплексної сполуки NdL можна зробити висновок, що суттєва втрата маси відбувається в один крок (рис. 5). До 100°C спостерігається незначна

(~3–5 %) втрата маси, що може бути обумовлена втратою сорбційної води. При подальшому нагріванні до 200°C відбувається втрата сполукою координованих молекул води. При нагріванні вище 200°C сполука починає розкладатися. Значна втрата маси продовжується до температури 380–400°C. Загальна втрата маси становить 54,8 %. На кривій ДТА спостерігається екзотермічний ефект при температурі 287°C, зумовлений процесами окиснення. При подальшому нагріванні спостерігається розкладання залишкових сполук і при граничному значенні температури маса зразка не досягає постійного значення.

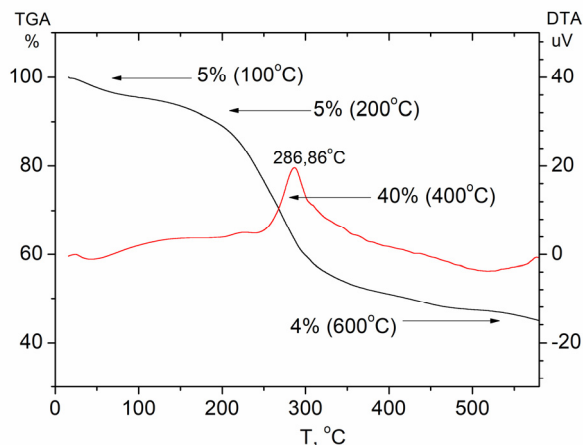


Рис. 5. Криві ТГ та ДТА для комплексної сполуки NdL в атмосфері повітря

Аналіз ІЧ-спектра твердого залишку після термогравіметричного аналізу вказує на утворення суміші ортофосфату та поліфосфатів неодиму.

Висновки. Синтезовано новий триподальний трисхелатуючий ліганд карбаціламідодифосфатного типу гексаметил(((нітрилотрис(етан-2,1-диіл))трис(азандиіл)трис(карбоніл)трифосфорамідат та показано можливість його використання для одержання нових координаційних сполук лантаноїдів.

На підставі даних спектрального та термогравіметричного аналізу встановлено наявність координованих молекул води у складі синтезованих комплексів. За допомогою термогравіметричного аналізу було досліджено термічну стійкість комплексу неодиму та визначено наявність координованої води. На підставі ІЧ спектральних досліджень зроблено висновок про бідентатну координацію депротонованих хелатуючих фрагментів триподального ліганду через атоми кисню карбонільної та фосфорильної груп. За даними електронної спектроскопії комплексів неодиму для центрального іону в досліджених комплексах визначено КЧ 8 та запропоновано координаційну формулу синтезованих сполук: $[LnL \cdot (H_2O)_2]$.

Список використаних джерел

1. Bünzli J.-C. G., Chem. Rev., 2010, 110(5), 2729–2755.
2. Kido J., Okamoto Y., Chem. Rev., 2002, 102, 2357–2368.
3. Rashid H. Ur., Yu K., J. Struct. Chem., 2013, 54(1), 223–249.
4. Bakker B.H., Goes M., Hoebe N., van Ramesdonk H.J., Verhoeven J.W., Werts M.H.V., Hofstraat J.W., Coord. Chem. Rev., 2000, 208(1), 3–16.

5. Grynyuk I.I., Prylutska S.V., Franskevych D.V., Trush V.A., Sliva T.Y., Slobodyanik M.S., Hurmach V.V., Prylutsky Y.I., Matyshevska O.P., Ritter U., Mat.-wiss. u. Werkstofftech., 2016, 47(2-3), 98–104.
6. Giovannella U., Pasini M., Freund C., Botta C., Porzio W., Destri S., J. Phys. Chem. C, 2009, 113(6), 2290–2295.
7. Gusev A.N., Hasegawa M., Shimizu T., Fukawa T., Sakurai S., Nishchymenko G.A., Shul'gin V.F., Meshkova S.B., Linert W., Inorg. Chim. Acta., 2013, 406, 279–284.
8. Litsis O.O., Shatrava I.O., Amirkhanov O.V., Ovchynnikov V.A., Sliva T.Y., Shishkina S.V., Dyakononko V.V., Shishkin O.V., Amirkhanov V.M., Struct. Chem., 2016, 27(1), 341–355.
9. Berocal M.J., Cruz A., Badr I.H.A., Bachas L.G., Anal. Chem., 2000, 72, 5295–5299.
10. Yamaguchi M., Kousaka H., Izawa S., Ichii Y., Kumano T., Masui D., Yamagishi T., Inorg. Chem., 2006, 45, 8342–8354.
11. Kawaguchi H., Matsuo T., J. Organomet. Chem., 2004, 689, 4228–4243.
12. Canary J.W., Chem. Soc. Rev., 2009, 38, 747–756.
13. Matveeva A.G., Kudryavtsev I.Yu., Pasechnik M.P., Vologzhanina A.V., Baulina T.V., Vavina A.V., Sukat G.Ya., Matveev S.V., Godovikov I.A., Turanov A.N., Karandashev V.K., Brel V.K., Polyhedron, 2018, 142, 71–82.
14. Шатрава Ю.О., Овчинников В.А., Слива Т.Ю., Амірханов В.М., Скопенко В.В. // Доп. Нац. акад. наук України, 2009. – Т. 5. – С. 179–185. Shatrava Yu.O., Ovchynnikov V.A., Slyva T.Yu., Amirkhanov V.M., Skopenko V.V. Dopov. Nac. akad. nauk Ukr., 2009, 5, 179–185. (In Ukrainian).
15. Мищенко В.Т., Александрова Н.Н., Полуэктов Н.С. // Коорд. химия, 1977. – Т. 3. – С. 707–711. Mishhenko V.T., Aleksandrova N.N., Polujektov N.S., Koord. Khim., 1977, 3, 707–711. (In Russian).
16. Романенко Е.Д., Костроміна Н.А., Терновоя Т.В. // Журн. неорг. химии, 1967. – Т. 12. – С. 701–706. Romanenko E.D., Kostromina N.A., Ternovaja T.V., Zh. Neorg. Khim., 1967, 12, 701–706. (In Russian).
17. Dieke G.H. Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals. New York: Interscience Publ., 1968, 401 p.
18. Karraker D. G., Inorg. Chem., 1968, 7(3), 473–479.

М. Стругацкая, студ.,
И. Олишевец, асп., olishevetsirina@gmail.com,
В. Овчинников, канд. хим. наук,
В. Амирханов, д-р хим. наук
Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ С НОВЫМ ТРИПОДАЛЬНЫМ ТРИСХЕЛАТИРУЮЩИМ КАФ ЛИГАНДОМ

Синтезирован новый триподальный трисхелатирующий лиганд карбациламидофосфатного типа ($H_3L = N(CH_2CH_2N(H)C(O)N(H)P(O)(OCH_3)_2)_3$) и на его основе получен и выделен в кристаллическом состоянии ряд координационных соединений состава LnL , где $Ln = La, Nd, Eu, Tb$. Полученные соединения были исследованы с помощью 1H ЯМР, ИК и электронной спектроскопии. Исследована термическая устойчивость синтезированных координационных соединений и установлено наличие координированных молекул воды в составе синтезированных комплексов. Установлено, что лиганд координируется к центральному иону через атомы кислорода карбонильной и фосфорильной групп. По данным электронной спектроскопии комплекса NdL для центрального иона определено КЧ 8 и предложено координационную формулу синтезированных соединений $[LnL(H_2O)_2]$.

Ключевые слова: карбациламидофосфаты, лантаноиды, координационные соединения.

M. Strugatska, stud.,
I. Olyshevets, PhD stud., olishevetsirina@gmail.com,
V. Ovchinnikov, PhD,
V. Amirkhanov, Dr. Sci.
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

SYNTHESIS AND SPECTRAL PROPERTIES OF LANTANIDE COMPLEXES WITH A NEW TRIPODAL TRIS-CHELATING CAPH LIGAND

A new tripodal tris-chelating carbacylamidophosphate (CAPH) ligand ($H_3L = N(CH_2CH_2N(H)C(O)N(H)P(O)(OCH_3)_2)_3$) has been synthesized and a series of coordination compounds of general formula LnL (where $Ln = La, Nd, Eu, Tb$) based on this ligand has been obtained and isolated in the crystalline state. The resulting compounds have been investigated by the means of thermal gravimetric analysis, 1H NMR, IR and UV-Vis absorption spectroscopy. The ligand and all complexes are soluble in water, poorly soluble in methanol and isopropanol, insoluble in nonpolar solvents. It was found, that each $Ln(III)$ ion of the complexes under consideration is bonded with oxygen atoms belonging to the phosphoryl and carboxyl groups of three bidentate chelated coordinating arms of the ligand (six lanthanide-oxygen bonds totally). In the 1H NMR spectrum of lanthanum coordination compound (LaL) all signals are shifted in the region of a strong field compared to analogous signals in the respective H_3L spectrum, which can be explained by the redistribution of electronic density in the ligand due to deprotonation. The fine structure of the supersensitive transitions in the electronic spectrum of the synthesized neodymium complex proves in favor of the coordination number 8. In the region of $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ transition (425–435 nm) a single absorption band is observed, indicating the presence of only one absorption center. The thermal stability of NdL complex has been investigated and the presence of two coordinated water molecules in the synthesized complexes has been established. Thus, coordination number of lanthanide ions is equal to eight (coordination formula $[LnL(H_2O)_2]$) which is in agreement with electronic spectroscopy results. Based on the data of the TGA for the coordination compound $[NdL(H_2O)_2]$ one can conclude that significant mass loss occurs in one step. The complex compound begins to decompose above 200°C. Considerable mass loss continues to a temperature of 380–400°C. The DTA curve shows an exothermic effect at a temperature of 287°C, which can be connected with the oxidation processes.

Keywords: carbacylamidophosphates, lanthanides, coordination compounds.

УДК 543.552:543.62

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2018.1\(55\).9](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2018.1(55).9)

А. Ковалик, асп., anastasiakovalyk@ukr.net
О. Тананайко, канд. хим. наук, доц.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ

ЕЛЕКТРОДИ НА ОСНОВІ ОКСИДІВ ІНДІЮ ТА СТАНУМУ, ЩО МОДИФІКОВАНІ MnO_2 , ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ГІДРОГЕН ПЕРОКСИДУ

Розроблено чутливий елемент вольт-амперометричного сенсора для визначення гідроген пероксиду на основі ІТО (оксид індію та стануму) електрода, модифікованого частинками MnO_2 та плівкою SiO_2 . Поєднання частинок MnO_2 з плівкою SiO_2 як модифікатора ІТО електрода, дозволяє детектувати H_2O_2 за струмом його окиснення в діапазоні концентрацій 0,1–1,0 ммоль/дм³ з межею виявлення 0,09 ммоль/дм³. Це на порядок нижче, ніж на немодифікованому ІТО. Визначенню H_2O_2 на ІТО/ MnO_2 / SiO_2 електроді не заважають еквімолярні кількості аскорбінової кислоти, сечовини та тіосечовини.

Ключові слова: вольт-амперометрія, частинки MnO_2 , гідроген пероксид, електрохімічне осадження, плівки на основі SiO_2 , електроди на основі оксидів індію та стануму.

Вступ. Визначення біологічно активних речовин у біологічних рідинах і продуктах харчування – важливе завдання сучасної аналітичної хімії. Амперометричні біосенсори є гарною альтернативою складним та високовартісним методам спектроскопії та хроматографії [1]. Як чутливий елемент біосенсора використовують покриття з іммобілізованими ферментами класу оксидаз. Фермент забезпечує вибірковість реакції, зокрема вилучення аналіту зі складної матриці. Продуктом ферментативної реакції є H_2O_2 , струм окиснення–відновлення якого є аналітичним сигналом [2, 3]. Серед проблем вже створених ферментативних сенсорів, у яких індикаторною реакцією є струм окиснення H_2O_2 , можна назвати заважаючий вплив органічних відновників: аскорбінової кислоти, сечовини та тіосечовини, присутніх у досліджуваних об'єктах. Такі відновники окиснюються при тому самому або близькому потенціалі до гідроген пероксиду [4]. З метою покращення вибірковості індикаторної реакції

для визначення гідроген пероксиду перспективним є модифікація поверхні електрода наночастинками оксидів перехідних металів. Відомо, що оксид мангану (VI) проявляє електрокаталітичні властивості при окисненні гідрогенпероксиду. Модифікування електрода частинками MnO_2 дозволить знизити потенціал окиснення H_2O_2 , що покращить селективність і чутливість його визначення [5]. Водночас важливим питанням залишається міцне та рівномірне закріплення частинок MnO_2 на поверхні електрода. Метод електроосадження дозволяє рівномірно та швидко нанести часточки на поверхню електрода [6, 7]. Проте, недоліком такого закріплення модифікатора є часткове вимивання оксиду металу з поверхні робочого електрода та її забруднення продуктами окиснення–відновлення. Одним з перспективних способів стабілізації частинок є нанесення тонкої плівки SiO_2 на поверхню електрода за золь-гель технологією [8, 9].