

х: для них опір майже не змінюється з температурою і відповідає металічному характеру провідності) підкоряється закону Арреніуса з невеликою енергією активації.

#### Список використаних джерел

1. Muta K., Kobayashi Y., Asai K., J. Phys. Soc. Jpn., 2002, 71(11), 2784–2791.
2. Taguchi H., Shimada M., Koizumi M., J. Solid State Chem., 1982, 41(3), 329–332.
3. Zock Ch., Haupt L., Bärner K., Todris B.M., Asadov K., Zavadskii E.A., Gron T. J., Magn. Magn. Mater., 1995, 150(2), 253–262.

4. Ganguly R., Gopalakrishnan I.K., Yakhmi J.V., Physica B, 1999, 271(1–4), 116–124.
5. Burley J.C., Mitchell J.F., Short S., Phys. Rev. B: Condens. Matter, 2004, 69(5), 054401(1–5).
6. Nediiko S.A., Kulichenko V.A., Dziuzko A.G., Zenkovich E.G., J. Alloys Compd., 2004, 367(1–2), 251–254.
7. Suntivich J., Hong W.T., Lee Y.L., Rondinelli J.M., Yang W., Goodenough J.B., Dabrowski B., Freeland J.W., Shao-Horn Y., J. Phys. Chem. C, 2014, 118, 1856–1863.

Надійшла до редколегії 19.10.18

А. Дзязко, канд. хім. наук, dziuzko@univ.kiev.ua,  
С. Недилько, д-р хім. наук,  
И. Фесич, канд. хім. наук,  
Т. Войтенко, канд. хім. наук,  
Н. Зеленько, канд. хім. наук,  
Е. Бондар, студ.  
Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев

### СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА (Li, Ca)-ЗАМЕЩЕННЫХ КОБАЛЬТАТОВ ЛАНТАНА

*(Li, Ca)-замещенные кобальтаты лантана состава  $La_{1-3x}Li_xCa_{2x}CoO_{3-5}$  ( $0 \leq x \leq 0,33$ ) были синтезированы методом совместного осаждения гидроксокарбонатов. Процессы фазообразования исследовано с использованием рентгеновской дифракции. Существование твердых растворов ограничиваются интервалом ( $0 \leq x \leq 0,1$ ). Размеры индивидуальных кристаллитов находятся в пределах от 1 до 2 мкм. При увеличении количества заместителей происходит переход от полупроводникового к металлическому характеру проводимости.*

*Ключевые слова: метод совместного осаждения, замещенные кобальтаты лантана, переход полупроводник–металл.*

A. Dziuzko, PhD, dziuzko@univ.kiev.ua,  
S. Nediiko, Dr.Sci.,  
I. Fesych, PhD,  
T. Voitenko, PhD,  
M. Zelenko, PhD,  
O. Bondar, stud.  
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

### SYNTHESIS AND ELECTRICAL PROPERTIES OF (Li, Ca)-SUBSTITUTED LANTHANUM COBALTATES

*(Li, Ca)-substitute lanthanum cobaltates with composition  $La_{1-3x}Li_xCa_{2x}CoO_{3-5}$  ( $0 \leq x \leq 0,33$ ) was synthesized by co-precipitation method of hydroxycarbonates. It is determined that the homogeneity region for the system  $La_{1-3x}Li_xCa_{2x}CoO_{3-5}$  is limited to the composition of  $x = 0,1$ . As in the case of Sr- and Ba-containing cobaltates, at  $x > 0,1$ , peaks on the diffractograms of the compounds correspond to the phase of lithium cobaltite  $Li_yCoO_2$  with a layered structure. It turned out that the crystallographic parameters of orthorhombic Ca-containing cobaltates increases in comparison with the parameters of the unsubstituted  $LaCoO_3$ .*

*It is found that with an increase in the mean ion radius of the substituent in the region of homogeneity there is an increase in the average oxidation state of cobalt. The morphological characteristics of complex oxides were studied by using scanning electron microscopy. The grain sizes are in the range from 1 to 2 microns. In the photo along with the small grains you can notice enough large sintered particles in the size of 3 – 4 microns. Also, in SEM-photos, it is possible to detect the impurity phase of lithium cobaltate in the form of grains of the correct hexagonal form, which confirms the results of the X-Ray phase analysis.*

*The 3d-hole ( $Co^{4+}$ ) formed by the adding of a small amount of  $Ca^{2+}$  and  $Li^+$  remains bound to adjacent closely spaced cobalt ions and acts as deep acceptor levels. With increasing substitution degree  $x$ , the acceptor complexes interact, forming an  $\sigma^*$  conduction band. Due to this, at  $x \geq 0,3$ , the conductivity section of the semiconductor type disappears at the temperature dependence of the electric resistance and the conductivity begins to take a metallic character. On the other hand, contributing to the overall resistance of the system may introduce impurity phases, which is more likely, taking into account the results of the X-Ray phase analysis. It should also be noted that when the concentration of additives increases, the steepness of the curves  $\rho(T)$  decreases.*

*Keywords: co-precipitation method, substituted lanthanum cobaltates, semiconductor-metal transition.*

УДК 546.732+546.562

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2018.1\(55\).6](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2018.1(55).6)

В. Зозуля, магістр, valeriaz@bigmir.net,  
Ю. Шатрава, пров. інж,  
Т. Слива, канд. хім. наук,  
В. Овчинников, канд. хім. наук.,  
В. Амірханов, д-р хім. наук,

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ

### КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ КОБАЛЬТУ ТА КУПРУМУ З КАФ ЛІГАНДОМ N,N'-ДИБЕНЗИЛ-N''-ТРИХЛОРАЦЕТИЛФОСФОРТРИАМІДОМ

*На основі ліганду карбаціламідодифосфорного типу (КАФ ліганду) N,N'-дибензил-N''-трихлорацетилфосфортриаміду (HL) синтезовано ди- та тетрамерні координаційні сполуки: кобальту(II)  $Co_2L_4(CH_3OH)_2$  та купруму(II)  $Cu_4L_4(OCH_3)_4$ . Склад та будову синтезованих сполук досліджено за допомогою методів ІЧ-спектроскопії, термогравіметричного та рентгеноструктурного аналізу. Бідентатно-циклічну координацію лігандів через атоми оксигену фосфорильної та карбонільної груп встановлено на підставі даних рентгеноструктурного аналізу. У комплексі складу  $Co_2L_4(CH_3OH)_2$  іони кобальту пов'язані в центросиметричні димери за рахунок місткової функції фосфорильної групи. До складу координаційної сфери входять також молекули метанолу. Сполука купруму – тетрамер  $Cu_4L_4(OCH_3)_4$ , у якому метилат-іони з  $m_3$ -містковою координацією зв'язують чотири атоми купруму в тетрамер.*

*Ключові слова: карбаціламідодифосфати, 3d-метали, координаційні сполуки.*

**Вступ.** Карбаціламідодифосфати (КАФ) – це клас органічних сполук, що мають у своєму складі фрагмент –  $C(O)NHP(O)=$ . Наявність одночасно пептидної та фосфорамідної груп в одній молекулі обумовлює широкий спектр притаманих їм біологічних властивостей [1, 2].

З іншого боку КАФ сполуки можна розглядати як структурні аналоги таких відомих хелатуючих лігандів як  $\beta$ -дикетони, що робить їх привабливими об'єктами досліджень у різних галузях координаційної хімії [3, 4]. Порівняно із

β-дикетонами КАФ сполуки мають низку переваг для практичного застосування.

КАФ сполуки є слабкими NH-кислотами, яким притаманне явище амід-імідольної таутомерії [5].

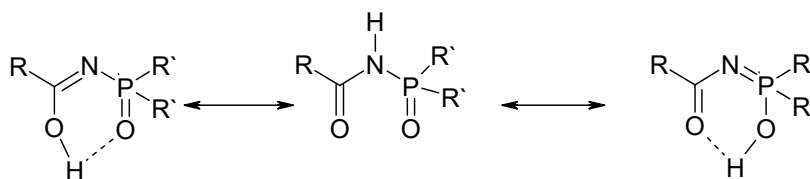


Рис. 1. Амід-імідольна таутомерія

Попередні дослідження показали, що, як правило, реалізуються два основних способи координації ліганду до металу [6]. На рис. 2, а ліганд N,N'-дибензил-N''-трихлорацетилфосфортриамід у депротонованій формі координований найбільш поширеним способом

координації – бідентатно-циклічно через атоми оксигену фосфорильної та карбонільної груп. На рис. 2, б наведено монодентатну координацію ліганду в нейтральній (молекулярній) формі через атом оксигену фосфорильної групи.

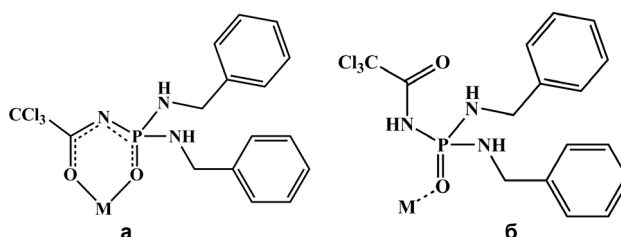


Рис. 2. Способи координації ліганду до металу

**Мета роботи** – синтез комплексів кобальт (II) та купруму(II) на основі нового ліганду карбациламідофосфатного типу, встановлення особливостей будови синтезованих координаційних сполук.

**Методи та об'єкти дослідження.** В ході експериментальної роботи був використаний органічний розчинник метанол. Для синтезу координаційних сполук використовувались гідратовані купрум(II) нітрат та безводний кобальт (II) хлорид. Кількість кристалізаційної води визначали за результатами трилонометричного титрування на вміст металу [7].

ІЧ-спектри реєстрували за допомогою спектрометра "Perkin-Elementer Spectrum BX" в діапазоні 200-4000 см<sup>-1</sup>, зразки у вигляді таблеток KBr.

Термогравіметричний аналіз був проведений на синхронному ТГ/ДТА аналізаторі Shimadzu DTG-60H у температурному діапазоні від 0°C до 600°C. Зразки

нагрівали в атмосфері повітря (100 мл/хв) зі швидкістю 10°C/хв. Як еталон використовували α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Синтез ліганду HL** (рис. 3) проводили за описаною раніше методикою [8]. Розчин бензиламіну (0,25 моль) у хлороформі охолоджували до 10°C, розчин дихлориду трихлорацетиламідофосфорної кислоти (0,047 моль) у хлороформі повільно додавали, перемішуючи. Перемішування продовжували приблизно 40 хв так, щоб температура не перевищувала 15°C. Отриману суміш, яка містила HL, H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>\*HCl і надлишок дибензиламіну, відокремлювали від осаду (H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>\*HCl) фільтруванням. Потім розчин випарювали та залишок обробляли водним HCl; продукт осаджували як жовтий кристалічний порошок з 90 % виходом. Після перекристалізації з ацетону одержували безбарвну кристалічну речовину. Сполука стійка на повітрі, розчинна у спиртах та гарячому ацетоні, нерозчинна у неполярних апротонних розчинниках та воді.

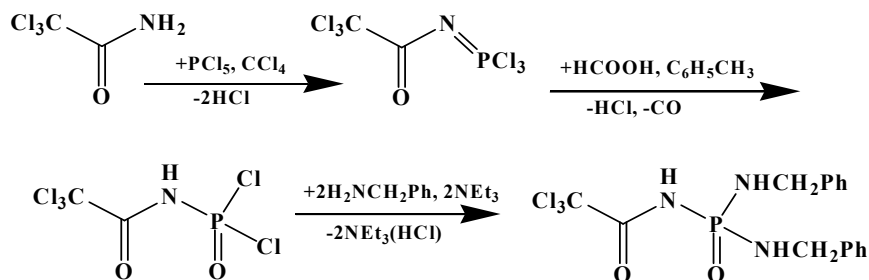


Рис. 3. Схема синтезу ліганду HL

**Натрієву сіль** синтезували за реакцією обміну між еквімолярними кількостями метилату натрію та N,N'-дибензил-N''-трихлорацетилфосфортриаміду у метиловому спирті.

**Координаційні сполуки кобальту та купруму** синтезували реакцією обміну у метиловому спирті між натрієвою сіллю ліганду та хлориду або нітрату відповідного

металу (рис. 4). Після проведення реакції розчин на деякий час залишали для встановлення рівноваги, після чого відфільтровували осад нітрату або хлориду натрію, та залишали маточний розчин на кристалізацію. Кристали утворювались через добу.

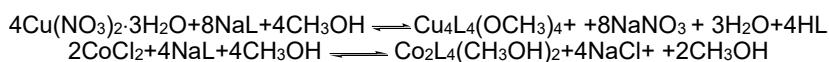


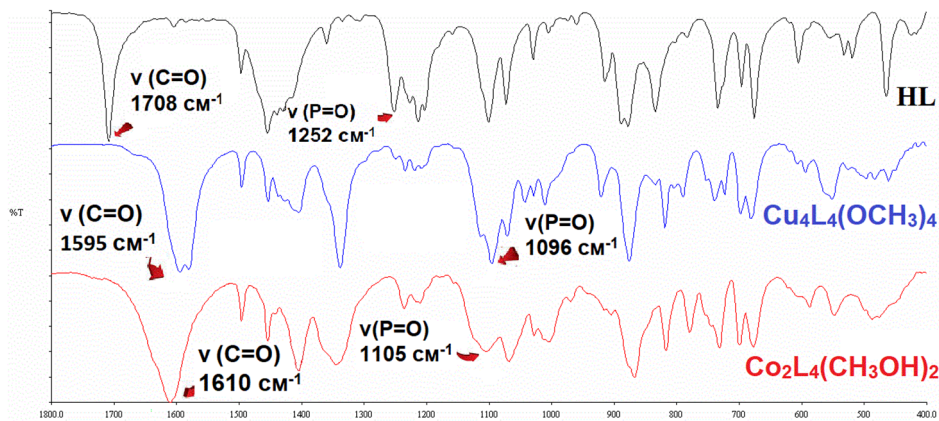
Рис. 4. Схема синтезу координаційних сполук кобальту і купруму

**Результати та їх обговорення.** ІЧ-спектральні дослідження синтезованих координаційних сполук. Основними характеристичними смугами поглинання для ідентифікації лігандів КАФ-типу та комплексів на їхній основі є смуги валентних коливань  $\nu(\text{C}=\text{O})$  та  $\nu(\text{P}=\text{O})$  [9]. У

табл. 1 наведено дані ІЧ-спектрів ліганду, його натрієвої солі та синтезованих комплексів, вказано зсуви характеристичних смуг відносно смуг у спектрах натрієвої солі ліганду. ІЧ-спектри сполук HL,  $\text{Co}_2(\text{L})_4(\text{CH}_3\text{OH})_2$  та  $\text{Cu}_4(\text{L})_4(\text{OCH}_3)_4$  наведено на рис. 5.

Таблиця 1

Значення смуг поглинання $\nu(\text{C}=\text{O})$ та $\nu(\text{P}=\text{O})$ ліганду, натрієвої солі, комплексів та величини зсувів відносно натрієвої солі в ІЧ-спектрах				
	$\nu(\text{C}=\text{O}), \text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu(\text{C}=\text{O}), \text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{P}=\text{O}), \text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu(\text{P}=\text{O}), \text{cm}^{-1}$
HL	1708		1252	
NaL	1600	***	1096	***
$\text{Co}_2\text{L}_4(\text{CH}_3\text{OH})_2$	1610	10	1105	9
$\text{Cu}_4\text{L}_4(\text{OCH}_3)_4$	1595	5	1096	0

Рис. 5. ІЧ- спектри HL,  $\text{Cu}_4(\text{L})_4(\text{OCH}_3)_4$  та  $\text{Co}_2(\text{L})_4(\text{CH}_3\text{OH})_2$ 

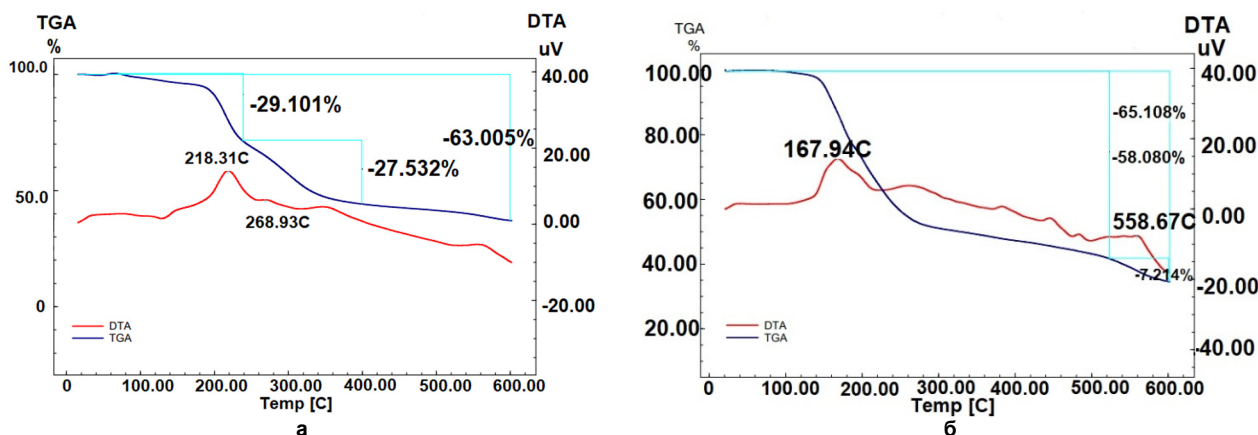
Максимум смуги поглинання  $\nu(\text{C}=\text{O})$  "вільного" ліганду HL лежить при  $1708 \text{ cm}^{-1}$ , у спектрі його натрієвої солі – при  $1600 \text{ cm}^{-1}$ . Смуги поглинання  $\nu(\text{P}=\text{O})$  "вільного" ліганду HL та його натрієвої солі відповідають значенням  $1252 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1096 \text{ cm}^{-1}$ , відповідно. Смуги поглинання  $\nu(\text{C}=\text{O})$  та  $\nu(\text{P}=\text{O})$  в ІЧ спектрах комплексів зміщені в низькочастотну ділянку порівняно з "вільним" лігандом та натрієвою сіллю, оскільки при координації відбувається пониження порядку зв'язку карбонільної та фосфорильної груп і відповідні зсуви становлять  $\Delta\nu(\text{C}=\text{O})$  5–10  $\text{cm}^{-1}$  та  $\Delta\nu(\text{P}=\text{O})$  у середньому 5  $\text{cm}^{-1}$ . Ці зсуви можна використовувати як ІЧ спектральний критерій бідентатної координації ліганду через фосфорильний та карбонільний атоми оксигену.

**Термогравіметричні дослідження координаційних сполук.** Дані термогравіметричних досліджень дуже важливі коли йдеться про практичне застосування синтезованих сполук [10]. Тому комплекси  $\text{Co}_2\text{L}_4(\text{CH}_3\text{OH})_2$  та

$\text{Cu}_4\text{L}_4(\text{OCH}_3)_4$  було досліджено методом термогравіметричного аналізу. На рис. 6 представлено результати термогравіметричного аналізу сполук  $\text{Co}_2\text{L}_4(\text{CH}_3\text{OH})_2$  та  $\text{Cu}_4\text{L}_4(\text{OCH}_3)_4$ .

Перша втрата маси для комплексу кобальту спостерігається у діапазоні від  $80^\circ\text{C}$  до  $150^\circ\text{C}$  та відповідає втраті двох молекул метанолу. На кривій ТГА спостерігається два екзотермічних ефекти при температурах  $218.31^\circ\text{C}$  та  $268.93^\circ\text{C}$ , які обумовлені процесом окиснювальної деструкції органічних лігандів. Залишок після руйнування комплексу відповідає певним поліфосфатам.

На відміну від сполуки кобальту, у складі тетраедерного комплексу купруму міститься метилат-іон, тому комплекс стійкий до температури  $110^\circ\text{C}$ ; при подальшому підвищенні температури спостерігається руйнування органічної частини цього комплексу. На кривій ДТА спостерігається екзотермічний ефект при температурі  $167.94^\circ\text{C}$ . Залишки відповідають поліфосфатам купруму.

Рис. 6. Дані термогравіметричного аналізу для комплексів  $\text{Co}_2\text{L}_4(\text{CH}_3\text{OH})_2$  (а) та  $\text{Cu}_4\text{L}_4(\text{OCH}_3)_4$  (б)

**Структурні дослідження.** У структурі центросиметричного димерного комплексу кобальту  $[\text{Co}_2\text{L}_4(\text{CH}_3\text{OH})_2]$  один ліганд координований бідентатно-циклічно через атоми оксигену карбонільної та форфорильної груп, другий – у хелатно-містковий спосіб з  $m_2$ -функцією атома оксигену фосфорильної групи. Склад координаційної сфери доповнюють дві молекули метанолу, які координовані до атому металу та додатково зв'язані з атомом оксигену карбонільної групи водневими зв'язками, що можна розглядати як додатковий стабілізуючий фактор

при утворенні саме димерної структури. Координаційне оточення атомів кобальту можна описати як викривлений октаедр. Тетраядерний каркас у структурі  $[\text{Cu}_4\text{L}_4(\text{OCH}_3)_4]$  формується за рахунок місткових атомів  $m_2$ -оксигену фосфорильних груп лігандів  $L^-$  та  $m_3$ -оксигену метилат-іона. Координаційне оточення купруму – квадратна піраміда ( $KЧ = 5$ ,  $\tau_5 = 0,012$ ). Схематичне зображення комплексів наведено на рис. 7.

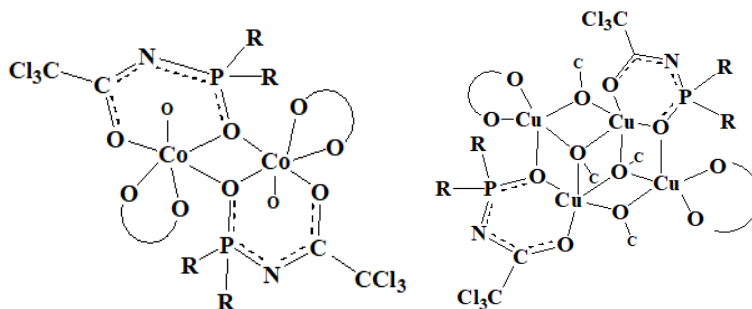


Рис. 7. Схематичне зображення комплексів  $\text{Co}_2\text{L}_4(\text{CH}_3\text{OH})_2$  та  $\text{Cu}_4\text{L}_4(\text{OCH}_3)_4$  (для спрощення бензильні фрагменти позначені R, координовані молекули метанолу зображені у вигляді донорного атому оксигену, а метилат-іони зображені у вигляді донорних СО груп)

**Висновки.** Синтезовано нові координаційні сполуки: димерний комплекс кобальту  $\text{Co}^{2+}$  та тетраядерний комплекс  $\text{Cu}^{2+}$  на основі ліганду N,N'-добензил-N''-трихлорацетилфосфортриаміду (HL). За результатами ІЧ-спектроскопії була запропонована бідентатна координація ліганду  $L^-$  до іонів металів. На підставі досліджень методом ТГА було встановлено, що деградація сполуки  $\text{Co}_2\text{L}_4(\text{CH}_3\text{OH})_2$  починається з відщеплення молекул метанолу у температурному інтервалі 80–150°C, а руйнування сполуки  $\text{Cu}_4\text{L}_4(\text{OCH}_3)_4$  відбувається з деградацією органічного ліганду при температурі 110°C. Бідентатно-циклічна координація лігандів для комплексу кобальту та хелатно-місткова координація з  $m_2$ -функцією атома оксигену фосфорильної групи для комплексу купруму встановлена на підставі даних рентгеноструктурного аналізу.

#### Список використаних джерел

- Oroujzadeh N., Ghollivand K., Jamalabadi N.R., Polyhedron, 2016, 122, 29–38.
- Zabirov N.G., Shamshevaliev F.M., Cherkasov R.A., Russ. Chem. Rev., 1991, 60(10), 1128–1144.
- Bundy E.A., Amirhanov V.M., Ovchinnikov V.A., Trush V.A., Domasevitch K.V., Sieler J., Skopenko V.V., Z. Naturforsch., 1999, 54b(6), 1033–1038.

- Krachko T., Trush V., Znov'jak K., Sliva T. // Вісн. Київ. нац. ун-ту імені Тараса Шевченка, 2013. – Т. 1(49). – С. 13–16.
- Krachko T., Trush V., Znov'jak K., Slyva T., Visnyk Kyiv'skoho natsional'noho universytetu imeni Tarasa Shevchenka, 2013, 1(49), 13–16 (in Ukrainian).
- Amirhanov V., Ovchinnikov V., Trush V., Gawryszewska P., Jerzykiewicz L.B. Powerful new ligand systems: carbacylamidophosphates (CAPH) and sulfonylamidophosphates (SAPH). In: Ligands. Synthesis, characterization and role in biotechnology. Nova Science Publishers Inc, New York, 2014, 199–248.
- Skopenko V.V., Amirhanov V.M., Sliva T.Yu., Vasilchenko I.S., Anpilova E.L., Garnovskii A.D., Russ. Chem. Rev., 2004, 73(8), 737–752.
- Шварценбах Г. Комплексонометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашка. – М.: Химия, 1970. – 360 с.
- Shvarcenbah G., Flashka G. Complexometric titration. Moscow, Khimiya, 1970, 360 p. (in Russian).
- Ovchinnikov V., Acta Cryst., 2010, E66, 1425.
- Зуб В.Я. Инфракрасная та електронна спектроскопія неорганічних і координаційних сполук: навч. посіб. / В.Я. Зуб, В.М. Амірханов. – К.: ВПЦ "Київський університет", 2012. – 271 с.
- Zub V., Amirhanov V., Infrachervona та elektronna spektroskopii neorhanichnykh та koordynatsijnykh spolk navchal'nyj posibnyk. Kyiv: "Vydavnycho-polihrafichnyj tsentr Kyiv's'kyj universytet", 2012, 271 p. (in Ukrainian).
- Берг Л.Г. Введение в термографию. 2-е доп. изд. / Л.Г. Берг. – М.: Наука, 1969. – 396 с.
- Berg L.G. Introduction to thermography. Second edition. Moscow: Nauka, 1969, 396 p. (in Russian).

Надійшла до редколегії 15.10.18

В. Зогуля, магістр, valeriiaz@bigmir.net,

Ю. Шатрава, вед. инж.,

Т. Слива, канд. хим. наук,

В. Овчинников, канд. хим. наук,

В. Амирханов, д-р хим. наук

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев

### КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КОБАЛЬТА И КУПРУМА С КАФ ЛИГАНДОМ N,N'-ДИБЕНЗИЛ-N''-ТРИХЛОРАЦЕТИЛФОСФОРТРИАМИДОМ

На основе лиганда карбациламидофосфорного типа (КАФ лиганда) N,N'-добензил-N''-трихлорацетилфосфортриамиды (HL) синтезированы ди- и тетрамерные координационные соединения: кобальта(II)  $\text{Co}_2\text{L}_4(\text{CH}_3\text{OH})_2$  и меди(II)  $\text{Cu}_4\text{L}_4(\text{OCH}_3)_4$ . Состав и строение синтезированных соединений исследованы с помощью методов ИК спектроскопии, термогравиметрического и рентгеноструктурного анализа. Бидентатно-циклическую координацию лигандов через атомы кислорода фосфорильной и карбонильной групп установлено на основании данных рентгеноструктурного анализа. В комплексе состава  $\text{Co}_2\text{L}_4(\text{CH}_3\text{OH})_2$  ионы кобальта связаны в центросимметрические димеры за счет мостиковой функции фосфорильной группы. В состав координационной сферы входят также молекулы метанола. Соединение меди представляет собой тетрамер  $\text{Cu}_4\text{L}_4(\text{OCH}_3)_4$ , в котором метилат-ионы с  $m_3$ -мостиковой координацией связывают четыре атома меди в тетрамер.

Ключевые слова: карбациламидофосфаты, 3d-металлы, координационные соединения.

V. Zozulia, Master, valeriaz@bigmir.net,  
J. Shatrava, Lead Engineer,  
T. Silva, PhD,  
V. Ovchynnikov, PhD,  
V. Amirhanov, Dr. Sci.  
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

### COORDINATION COMPOUNDS OF COBALT AND COPPER BASED ON CAPH LIGAND N,N'-DIBENZYL-N"-TRICHLOROACETYLPHOSPHORIC TRIAMIDE

Carbacylamidophosphates is a class of organic compounds having a composition  $-C(O)NHP(O)=$ . The presence of both peptide and phosphoramidic groups in the same molecule causes a wide range of inherent biological properties. On the basis of the ligand of the carbacylamide phosphorus type (CAPH ligand) N, N'-dibenzyl-N"-trichloroacetylphosphoric triamide (HL), di- and tetramer coordination compounds were synthesized: cobalt (II)  $Co_2L_4(CH_3OH)_2$  and copper (II)  $Cu_4L_4(OCH_3)_4$ . The composition and structure of the synthesized compounds was studied using the methods of IR spectroscopy, thermogravimetric and X-ray diffraction analysis. The bidentate-cyclic coordination of ligands through oxygen atoms of the phosphoryl and carbonyl groups was established on the basis of X-ray structural analysis data. In the  $Co_2L_4(CH_3OH)_2$  complex ionic cobalt associates together forming centrosymmetric dimers due to the bridging function of the phosphoryl group. The coordination sphere also includes methanol molecules, which are coordinated to the metal atom and additionally linked to the oxygen atom of the carbonyl group by hydrogen bonding, which can be considered as an additional stabilizing factor in the formation of the dimeric structure. The copper compound is a  $Cu_4L_4(OCH_3)_4$  tetramer, in which methylate ion through  $M_3$ -bridging coordination bind four copper atoms to a tetramer. According to the thermogravimetric data, the first mass loss for the cobalt complex is observed in the range from 80°C to 150°C and corresponds to the loss of two methanol molecules. On the TGA curve, two exothermic effects are observed at temperatures of 218°C and 269°C, which are due to the process of oxidative degradation of organic ligands. Unlike the compound of cobalt, the tetramer complex of copper contains methylate ion, therefore the complex is resistant to a temperature of 110°C; with further rise in temperature there is a destruction of the organic part of this complex. The DTA curve shows an exothermic effect at a temperature of 168°C. Residues after the destruction of the complexes correspond to polyphosphates of copper and cobalt.

Keywords: carbacylamidophosphates, 3d-metals, coordination compounds.

УДК 546.732+546.562+546.47

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2018.1\(55\).7](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2018.1(55).7)

А. Аблятіпова, студ.,

Т. Бєруашвілі, студ.,

К. Губіна, канд. хім. наук, [gubina@agrotest.com](mailto:gubina@agrotest.com)

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ

### ІЧ-СПЕКТРОМЕТРИЧНІ ТА ТЕРМОГРАВІМЕТРИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСІВ КОБАЛЬТУ, КУПРУМУ ТА ЦИНКУ НА ОСНОВІ ГЛІФОСАТУ

На основі гліфосату (N-фосфонометилгліцину  $H_3L$ ), ліганду карбаціламінофосфорильного типу, синтезовано координаційні сполуки з  $Co(II)$ ,  $Cu(II)$ ,  $Zn(II)$ . Комплекси досліджено методами ІЧ-, електронної спектроскопії дифузного відбиття, термогравіметричного та елементного аналізу. Встановлено склад утворених комплексів  $Na_4CuL_2$ ,  $Na_4CoL_2$  та  $ZnHL$ . З'ясовано умови синтезу вказаних сполук. Запропоновано способи координації ліганду.

Ключові слова: карбаціламідофосфати, гліфосат, комплекси 3d-металів, термогравіметрія.

**Вступ.** Інтенсифікація сільського господарства веде до зростання антропогенного навантаження на ґрунти і суміжні середовища внаслідок використання пестицидів та гербіцидів. Мінімізація такого впливу шляхом координації органічних гербіцидів з металами у кінетично, термодинамічно та термічно стабільні комплекси має надзвичайну актуальність. Дослідження координаційних сполук одного з найрозповсюджених гербіцидів суцільної дії, гліфосату (Roundup Ready (N-фосфонометилгліцин  $H_3L$ ), відомого як вискоєфективний, системний та малотоксичний (3 клас небезпеки) гербіцид [1], набуває все більшого інтересу з точки зору як екологічної, так і координаційної хімії (рис.1). Основною функцією цієї

сполуки є знищення багаторічних бур'янів на ґрунтах різного призначення.

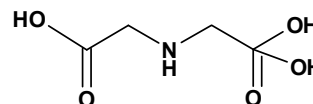


Рис. 1. Структурна формула гліфосату

Відомо, що гліфосат – похідна сполука від амінокислоти гліцину і в розчинах може існувати як цвіттер-іон [2]. Дана властивість дає змогу припустити різноманітне поведіння молекули гліфосату в ролі ліганду. Дисоціація гербіциду протікає за схемою (рис. 2).

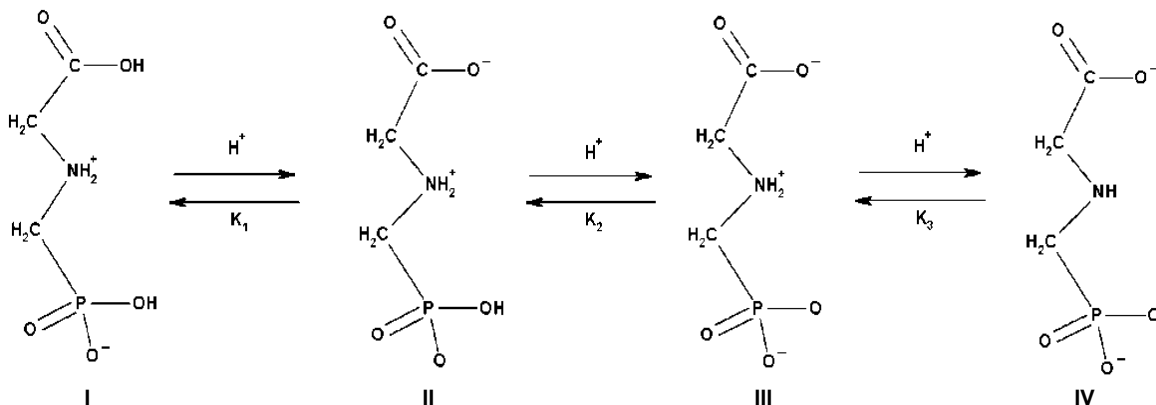


Рис. 2. Дисоціація  $H_3L$  в водному розчині

I – цвіттер-іон, II – моно-аніон (pH=4), III – ді-аніон (pH=8), IV – три-аніон (pH=12)