

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

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.

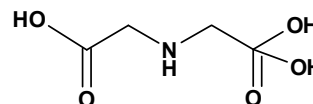


Рис. 1. Структурна формула гліфосату

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).

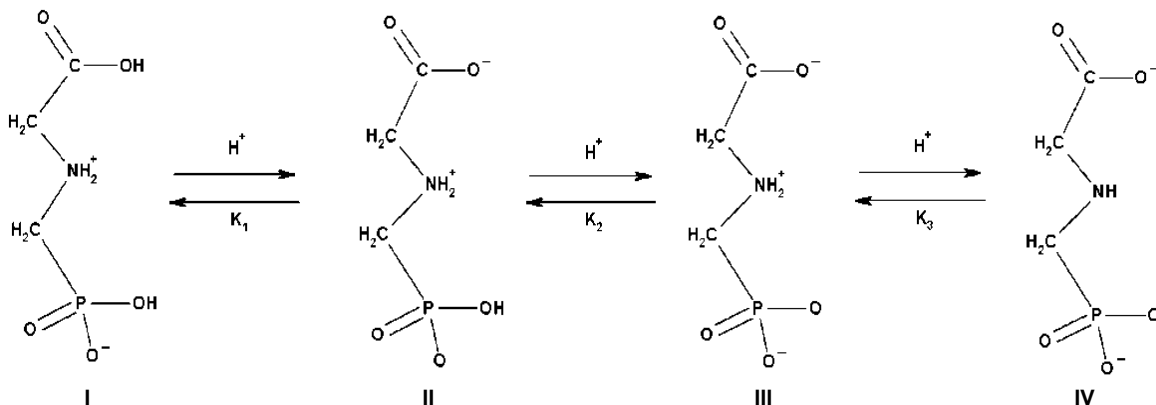


Рис. 2. Дисоціація H_3L в водному розчині

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

Даний ліганд H_3L характеризується здатністю утворювати комплекси з $3d$ -металами [3, 4, 5, 6]. Дослідження комплексів з $Cu(II)$ та $Co(II)$ показали прерогативу гідротермального синтезу для їхнього отримання, з різними способами координації ліганду [3, 4]. Гліфосат містить три функціональні групи (амінну,

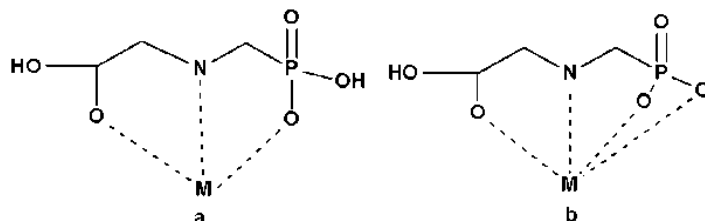


Рис. 3. Способи координації H_3L :

а – тридентатно, б – тетрадентатно

Таким чином, як сильний хелатоутворюючий агент гліфосат викликає гіперакумуляцію іонів міді та інших металів, таких як Co , Fe , Cu , Zn у ґрунтах і рослинах. Досліджена фунгіцидна функція гліфосату в комплексі з міддю [8].

З іншого боку, наявність фосфорильної, аміно- та карбокси- групи (рис. 1), а також загальна формула $HOOCCH_2NHCH_2P(O)(OH)_2$ свідчать про схожість цієї сполуки з карбоциламідофосфатами (КАФ) – сполуками, що є бідентантними O,O -донор лігандами, з загальною формулою $R^1C(O)NHP(O)R^2$ (де R^1 - Alk, -Ar, R^2 - $N(Alk)_2$, OAlk, -OAr) (рис. 4).

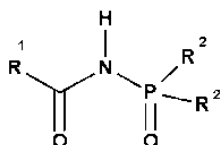


Рис. 4. Структурна формула КАФ лігандів,
де R^1 - Alk, -Ar, R^2 - $N(Alk)_2$, OAlk, -OAr

Науковий інтерес зазначених координаційних сполук з КАФ лігандами неодноразово доведений в роботах [9, 10]. Де вони демонструють широкий спектр біологічної активності при діагностиці і лікуванні раку [11]; виявляють люмінесцентні властивості [12]; координаційна поведінка КАФ є різноманітною та добре вивченою [13]. Тому метою даної роботи було встановити оптимальні умови синтезу стійких координаційних сполук гліфосату з іонами $Cu(II)$, $Co(II)$ і $Zn(II)$, з'ясувати склад та будову утворених комплексних сполук та запропонувати тип координації.

Об'єкти та методи дослідження. В експериментальній роботі як розчинники використовували дистильовану воду та абсолютизований метиловий спирт. Зневоднення та очистку виконували за допомогою стандартних препаративних методів [14]. ІЧ-спектри реєстрували за допомогою спектрометра "Perkin-Elementer Spectrum BX", в області 400 – 4000 cm^{-1} , зразки у вигляді таблеток КВг. Електронні спектри відбиття розчинів координаційних сполук в області 200 – 800 нм реєстрували на приладі Termosantific Evolution 600. Елементний аналіз проводився на аналізаторі vario MICRO Cube ELEMENTAR. Термічний аналіз здійснювали на дериватографі DTG-60H, який дає можливість для одного зразка одночасно визначити втрату маси (термогравіметричний ТГ) та теплові ефекти (диференційно-термічний аналіз ДТА). Дослідження здійснювали в динамічному режимі в атмосфері повітря. Зразки нагрівали у платиновому тиглі зі швидкістю 10 К/хв до температури 1073 К. Як стандартний зразок використовували Al_2O_3 .

Виділення ліганду N -(фосфометил)гліцина з промислового препарату "RoundUp" (водний розчин K_2HL жовтого кольору, $\rho = 662$ л) проводили за стандартною

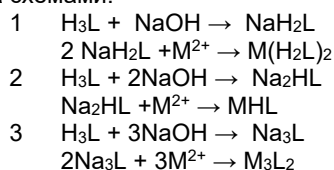
карбоксильну і фосфатну) і, залежно від рН реакційного середовища, ступеня депротонування, може координувати іон металу *тридентатно* через нітроген аміної групи, оксиген карбоксильної та фосфатної груп (рис. 3а) або *тетрадентатно*, якщо координація по фосфатній групі відбувається через два атоми оксигену (рис. 3б) [7].

методикою. Концентрований розчин калійної солі підкислували хлороводневою кислотою до рН $\sim 1,5$. Осад, що випав, відфільтрували, двічі промивали водою до нейтрального рН і висушували на повітрі до постійної маси. В результаті отримали білі кристали гліфосата, які були використані як ліганд ($M_r = 169,08$ г/моль).

Чистоту препарату H_3L встановлювали методом ПМР з використанням $NaOD$ у важкій воді (D_2O), а *три*-триетиламонійної солі в розчині $DMSO(D_6)$ та методом ІЧ-спектроскопії.

Синтез координаційних сполук з використанням гідратованих хлоридів d -металів кваліфікації "х.ч." та "ч.д.а." без попередньої очистки та зневоднення. Кількість кристалізаційної води визначали за результатами трилонометричного аналізу на метал за методиками [15]. Чистота реактивів контролювалася ІЧ-спектроскопією та елементним аналізом. Приготування серії комплексів купруму, кобальту та цинку проводили шляхом депротонування гліфосату водним розчином луку та подальшої взаємодії депротонованої форми ліганду з водним розчином солі у зазначених мольних співвідношеннях. Через 3–5 днів утворювались кристали.

Синтез комплексних солей $Co(II)$, $Cu(II)$ та $Zn(II)$ виконували за схемами:



Результати та їх обговорення. ІЧ-спектральні дослідження синтезованих координаційних сполук. Характеристичними смугами в ІЧ спектрах гліфосату є смуги поглинання фосфорильної, фосфатної та карбонільної груп. Методом ІЧ-спектроскопії було встановлено, що незалежно від співвідношення реагуючих компонентів (солі металу та гліфосату) за наведеними вище схемами синтезу комплексів, завжди утворюються координаційні сполуки одного типу для кожного металу. Порівнюючи ІЧ спектри отриманих координаційних сполук і вільного ліганду [16], можна помітити певні закономірності у зсувах характеристичних смуг поглинання та, з достатньо високим ступенем ймовірності, визначити спосіб координації ліганду та тип координованих груп (табл. 1). Участь карбоксильної групи в координації можна встановити за появою нових двох смуг, відповідних антисиметричних (1588 – 1610 cm^{-1}) і симетричних (1394 – 1400 cm^{-1}) коливань COO^- групи. Такі смуги спостерігаються у кожному з синтезованих комплексів. Значення зсуву карбоксильної групи $\Delta(CO)$ і фосфатної групи $\Delta(PO)$ для комплексів наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Групові коливання	Частота коливання, cm^{-1}					ZnHL
	H_3L	Na_4CuL_2	$\text{Na}_4\text{CuL}_2\cdot\text{O}^\ominus$	Na_4CoL_2	$\text{Na}_4\text{CoL}_2\cdot\text{O}^\ominus$	
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1733	1631	-	1600	-	1610
$\nu(\text{C}-\text{O})^{\text{a}}$		1588		1605		1610
$\nu(\text{C}-\text{O})^{\text{s}}$		1394		1400		1385
$\delta(\text{NH}_2^+)$	1560	1416	-	1392	-	1503
$\nu(\text{P}-\text{O})^{\text{a}}$	1190	1063	1009	1046	1065	1169
$\nu(\text{P}-\text{O})^{\text{s}}$	919	996		990		925
$\Delta(\text{C}=\text{O}) \text{ cm}^{-1}$	-	102	-	133	-	123
$\Delta(\text{PO}) \text{ cm}^{-1}$	-	127	181	144	125	21

Для вільного ліганду, що знаходиться у формі *цвітеріона* деформаційні коливання протонованої аміно-групи $\delta(\text{NH}_2^+)$ знаходяться при 1559 cm^{-1} та 1485 cm^{-1} . У комплексах з міддю, кобальтом та цинком спостерігається зсув цих смуг до 1416 , 1392 і 1503 cm^{-1} , відповідно. Зміни в області коливань карбонільної, аміної та фосфатної груп вказують на можливість координації з металом (табл. 1).

Таким чином, аналіз ІЧ-спектрів вільного ліганду та синтезованих комплексів дає можливість припустити *тридентатний* спосіб координації ліганду через оксиген карбонільної групи, нітроген аміногрупи та оксиген фосфатної групи.

Електронні спектри дифузного відбиття. В електронному спектрі дифузного відбиття комплексу кобальту (II) спостерігається перехід ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ в області 534 nm , який є характерним для октаедричних комплексів кобальту і зумовлює його рожеве забарвлення [17].

Аналіз електронного спектру комплексу купруму (II) пов'язаний з труднощами через відсутність чітких правил співвідношення спектра зі структурою.

Елементний аналіз. За результатами елементного аналізу був підтверджений склад комплексних сполук Na_4CoL_2 , Na_4CuL_2 , ZnHL (табл. 2).

Таблиця 2

Склад синтезованих сполук за даними CHN-аналізу

	%C		%H		%N	
	Теор.	Експ.	Теор.	Експ.	Теор.	Експ.
Na_4CoL_2	14,9	14,4	2,5	3,9	5,7	5,2
Na_4CuL_2	14,7	14,1	2,05	2,7	5,7	5,1
ZnHL	15,50	15,36	2,61	2,55	6,03	5,84

Термогравіметричні дослідження. Аналіз даних ТГА та ІЧ-спектрів вільного ліганду та комплексів кобальту і міді (рис. 5, 6) до та після деструкції (табл. 1) показав, що для всіх випадків розклад проходить за трьома стадіями: **1-а** стадія $100\text{--}110^\circ\text{C}$, що супроводжується втратою води; **2-а** стадія спостерігається в межах 230--

246°C (екзотермічна), супроводжується втратою карбоксильної групи, так як характеристична смуга поглинання $\text{C}=\text{O}$ групи в області 1631 cm^{-1} зникає при деструкції; на **3-й** стадії в інтервалі температур $540\text{--}560^\circ\text{C}$ відбувається розклад сполук з утворенням поліфосфатів.

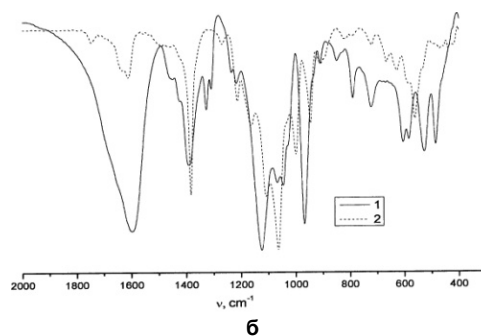
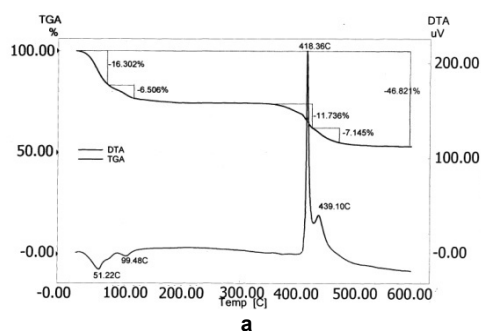


Рис. 5. а – Криві ТГ та ДТА для Na_4CoL_2
б – ІЧ спектри Na_4CuL_2 до (1) і після термогравіметричного аналізу (2)

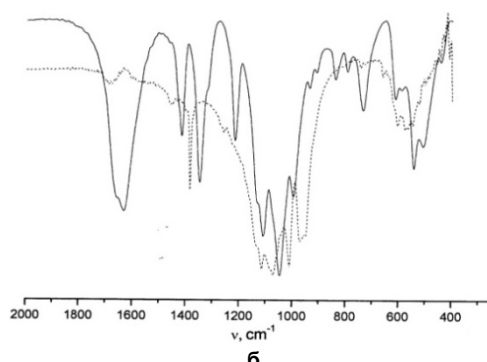
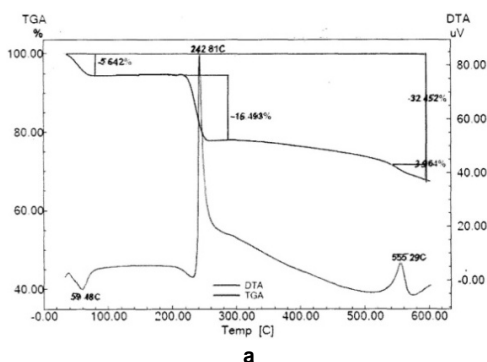


Рис. 6. а – Криві ТГ та ДТА для Na_4CuL_2
б – ІЧ спектри Na_4CuL_2 до (1) і після термогравіметричного аналізу (2)

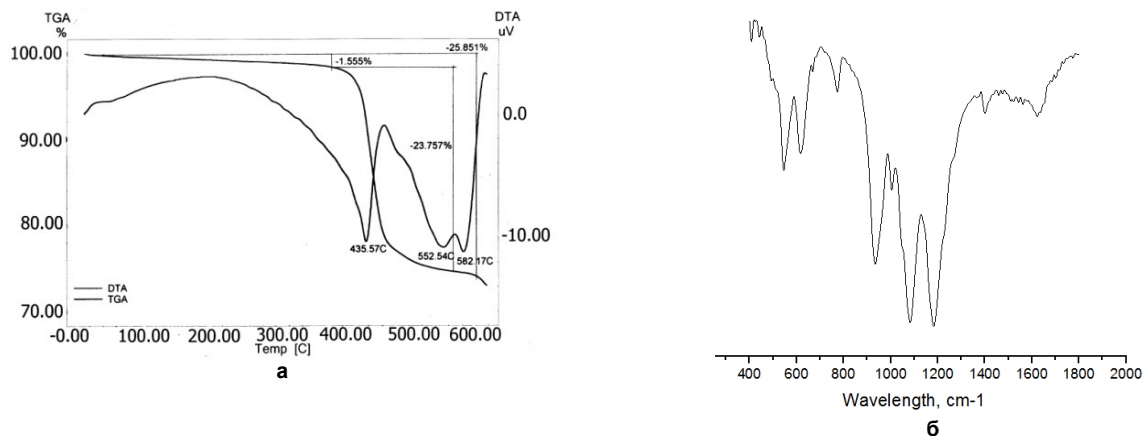


Рис. 7. а – Криві ТГ та ДТА для ZnHL; б – ІЧ-спектр продуктів термогравіметричного аналізу

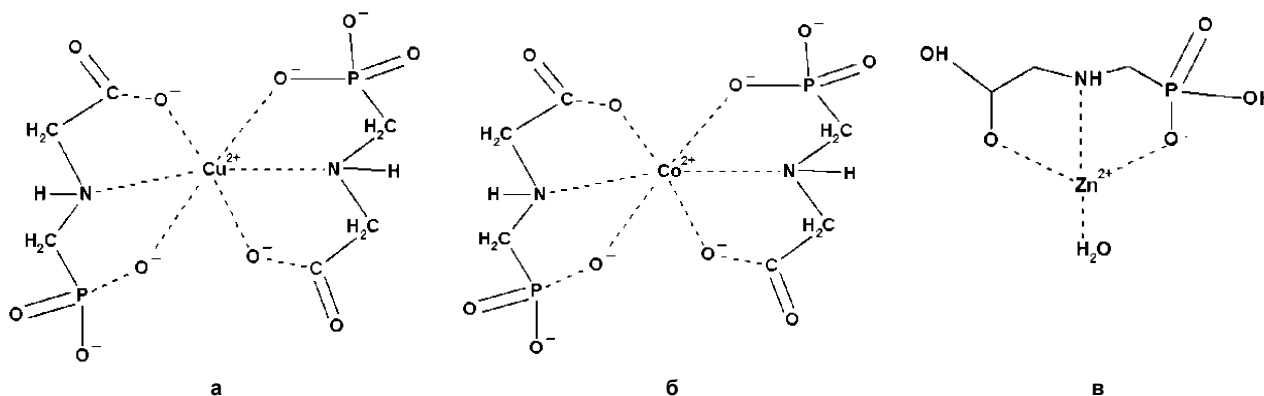


Рис. 8. Будова комплексів а- Na_4CoL_2 , б- Na_4CuL_2 , в- ZnHL

Комплекс Zn(II) з N-фосфометилгліцином не містить кристалізаційної води, що підтверджується кривими ТГА і ДТА (рис. 7). Комплекс розкладається у дві стадії. Перша стадія (ендотермічна) проходить в інтервалі температур $370\text{--}440^\circ\text{C}$. На другій стадії ($520\text{--}600^\circ\text{C}$) відбувається подальше розкладання зразку комплексу, що супроводжується подальшим окисненням проміжних продуктів.

Висновки. Синтезовано координаційні сполуки Co(II) , Cu(II) та Zn(II) з N-фосфометилгліцином в якості карбоніламінофосфорильного ліганду. На підставі даних спектрального та термогравіметричного аналізу встановлено спосіб тридентатної координації депротонованого ліганду, гліфосату, через атоми оксигена карбонільної групи, нітрогену аміногрупи та оксигена фосфатної групи. За даними електронної спектроскопії комплексів кобальту для центрального іону передбачено КЧ 6. За даними елементного аналізу запропонований склад синтезований координаційних сполук: Na_4CuL_2 , Na_4CoL_2 , та ZnHL і представлена будова комплексів (рис. 8).

Список використаних джерел

1. Гігієнічна класифікація пестицидів за ступенем небезпечності. ДСП 8.8.1.2.002-98. Hygienic classification of pesticides according to the degree of danger. State sanitary epidemiological control 8.8.1.2.002-98.
2. Madsen H., Christensen H., Gotlieb-Peterson C., *Acta. Chem. Scand.*, 1978, A 32, P. 79.
3. Sheals J., Persson P., Hedman B., *Inorg. Chem.*, 2001, 40, 4302–4309.
4. Barja B., Herszage J., dos Afonso S., *Polyhedron*, 2001, 20, 1821–1830.
5. Han G., Hui-Zhou L., Ye Q., Xiong R., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2008, 634, 1991–1995.

6. Sun X., Liang Z., Ma P., Ban R., Jiang M., Zhang D., Wang J., Niu J., *Dalton Trans.*, 2015, 44, 17544–17550.
7. Clarke E.T., Rudolf P.R., Martell A.E., Clearfield A., *Inorg. Chim. Acta*, 1989, 164, 59–63.
8. Franz J.E., Mao M.K., Sikorski J.A. Glyphosate: A Unique Global Herbicide. Washington, American Chemistry Society, 1997, 653 p.
9. Skopenko V.V., Amirkhanov V.M., Sliva T.Yu., Vasilchenko I.S., Anpilova E.L., Garnovskii A.D., *Russ. Chem. Rev.*, 2004, 73(8), 737–752.
10. Gubina K., Shatrava J., Ovchinnikov V., Amirkhanov V., *Polyhedron*, 2000, 19, 2203–2209.
11. Oroujzadeh N., Gholivand K., Rezaei N., Jamalabadi R., *Polyhedron*, 2016, 28, 3731–3738.
12. 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.
13. Amirkhanov 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*. New York, Nova Science Publishers Inc., 2014, 199–248.
14. Гордон А. Спутник химика: физико-химические свойства, методики, библиография / А. Гордон, Р. Форд. – М.: Мир, 1976. – 541 с. Gordon A., Ford R. *The chemist's companion: A handbook of practical data, techniques, and references*, Mir, Moscow, 1976, 541 p.
15. Шварценбах Г. Комплексонометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашка. – М.: Мир, 1970. – 321 с. Shvarzenbach G., Flashka G. *Complexometric titration*. Moscow: Khimija, 1970, 321.
16. Piccolo A., Celano G., Environ J. Sci. Health, 1993, B28, 447–457.
17. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений / Э. Ливер. – М.: Мир, 1987. – 493 с. Liver E. *Electron spectroscopy of inorganic compounds*. Moscow: Mir, 1987, 493 p.

Надійшла до редколегії 15.10.18

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 $^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ 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}N 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 C(O)NHP(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.