

Рис. 1. Спектр поглинання розчину сполуки  $\text{Na}[\text{NdL}_4]$  в ацетонітрилі

В ПМР спектрах сполук одержаного комплексу лантану спостерігається зміщення сигналів протонів в область сильного поля відносно їх положення у спектрі  $\text{NaL}$ . Відсутність у спектрах ПМР  $\text{NaLaL}_4$  сигналу в області 9,36 м.ч. свідчить про координацію ліганду в депротонаній формі.

**Висновки.** Синтезовано новий ліганд сульфонамідофосфатного типу та його натрієву сіль. На їх основі синтезовано і виділено в кристалічному стані координаційні сполуки типу  $\text{Na}[\text{LnL}_4]$ . Сполуки досліджено методом ІЧ, ЯМР  $^1\text{H}$  та електронної спектроскопії. На підставі ІЧ та  $^1\text{H}$  ЯМР спектральних досліджень встановлена бідентатна координація лігандів в аніонній формі  $\text{L}^-$  через атоми оксигену сульфонільної та фосфорильної груп. Даними електронної спектроскопії застосованої для комплексу неодиму підтверджено, що КЧ центрального іону в досліджених аніонних комплексах дорі-

вноє 8. Запропоновано загальну формулу синтезованих координаційних сполук.

#### Список використаних джерел

1. Near-infrared fluorescent materials for sensing of biological targets / C.L. Amiot, S. Xu, S. Liang et al. // *Sensors*. – 2008. – 8. – P. 3082–3105.
2. Каткова М.А. Координационные соединения редкоземельных металлов с органическими лигандами для электролюминесцентных диодов / М.А. Каткова, А.Г. Витуховский, Н.М. Бочкарев // *Успехи химии*. – 2005. – 74, № 12. – С. 1193–1215.
3. Energetic Ionic Liquids based on Lanthanide nitrate Complex Anions / G.-H. Tao, Y. Huang, J.A. Boatz et al. // *Chem. Eur. J.* – 2008. – Vol. 14, № 35. – P. 11167–11173.
4. Шварценбах Г. Комплексометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашка. – М.: Химия, 1970. – 360 с.
5. Определение химического строения координационных соединений лантаноидов на основе их спектров поглощения / К.Б. Яцимирский, Н.К. Давиденко, Н.А. Костромина, Т.В. Терновая // *Теоретическая и экспериментальная химия*. – 1965. – 1, №1. – С. 100–105.

Надійшла до редколегії 17.06.13

И. Олишевец, студент, Н. Каряка, асп., В. Труш, канд. хим. наук, Т. Слива, канд.хим.наук, В. Амирханов, д-р хим. наук, КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

### СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЯ АНИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ С N-(БИС(АЛИЛАМИНО)ФОСФОРЫЛ)-4-МЕТИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОАМИДОМ

Синтезирован новый лиганд сульфониламинофосфатного типа ( $\text{HL} = n\text{-CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_2\text{N}(\text{H})\text{P}(\text{O})(\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ ) и его натриевая соль ( $\text{NaL}$ ). На их основе получен в кристаллическом состоянии ряд координационных соединений состава  $\text{Na}[\text{LnL}_4]$ , где  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}$ . Полученные соединения были исследованы с помощью  $^1\text{H}$  ЯМР, ИК и электронной спектроскопии. Установлено, что лиганд координируется к центральному иону бидентатно через атомы кислорода сульфонильной и фосфорильной групп.

Ключевые слова: сульфониламинофосфаты, лантаноиды, координационные соединения.

I. Olyshevets, stud., N. Kariaka, PhD stud., V. Trush, PhD., T. Sliva, PhD., V. Amirkhanov, Professor, Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

### SYNTHESIS AND INVESTIGATIONS OF ANIONIC LANTHANIDE COMPLEXES WITH N-(DIALLYLAMINOPHOSPHORYL)-4-METHYLBENZENESULFONAMIDE

The new sulfonamidephosphate type ligand ( $\text{HL} = n\text{-CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_2\text{N}(\text{H})\text{P}(\text{O})(\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ ) and its sodium salt ( $\text{NaL}$ ) have been synthesized. Some of lanthanide (III) coordination compounds of the general formula  $\text{Na}[\text{LnL}_4]$  (where  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}$ ) have been obtained and characterized by means of  $^1\text{H}$  NMR, IR and UV-Vis- spectroscopy. The bidentate coordination of the ligand via the oxygens of phosphoryl and sulphonyl has been concluded.

Key words: sulfonamidophosphates, lanthanides, coordination compounds.

УДК 546.65+543.42+535.34

Т. Крачко, студент, В. Труш, канд. хім. наук., К. Знов'як, канд. хім. наук., Т. Слива, канд. хім. наук, КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

### КОМПЛЕКСИ ЛАНТАНОЇДІВ(III) НА ОСНОВІ ФОСФОРИЛЬОВАНИХ СУЛЬФАМІДІВ: СИНТЕЗ ТА СПЕКТРАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ

Синтезовано ряд комплексів лантаноїдів(III) складу  $\text{Na}[\text{Ln}(\text{L}^1)_4]$ , де  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ;  $\text{HL}^1 = n\text{-NO}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{S}(\text{O})_2\text{N}(\text{H})\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$ . На підставі ІЧ і ЯМР спектроскопічних досліджень та аналізу електронних спектрів дифузного відбиття та поглинання комплексів зроблено висновок про бідентатну координацію ( $\text{L}^1$ ) через атоми оксигену фосфорильної та сульфонільної груп. Проведено порівняльний аналіз спектральних характеристик синтезованих комплексів і раніше досліджених комплексів  $\text{Na}[\text{Ln}(\text{L}^2)_4]$ , де  $\text{HL}^2 = n\text{-CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{S}(\text{O})_2\text{N}(\text{H})\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$ .

Ключові слова: лантаноїди, координаційні сполуки, електронна спектроскопія

**Вступ.** Важливим завданням сучасної координаційної хімії є пошук нових амполідентатних лігандів, які

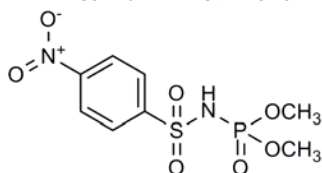
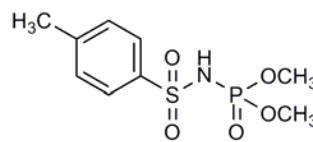
здатні утворювати кінетично, термодинамічно та термічно стабільні металокомплекси з цікавими з точки зору

© Крачко Т., Труш В., Знов'як К., Слива Т., 2013

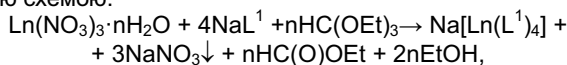
практичного застосування властивостями. Одними з найбільш розповсюджених лігандних систем такого типу є бідентатно-хелатуючі сполуки з донорними оксигеновими атомами –  $\beta$ -дикетони та їх аналоги. Модифікація цих сполук, шляхом введення замісників різної природи, дозволяє цілеспрямовано впливати на фізико-хімічні властивості комплексів на їх основі. Дана стаття присвячена дослідженню нового класу лігандів – фосфорильованих сульфамідів. Наявність у їх складі PO-групи, що характеризується високою спорідненістю до іонів рідкісноземельних елементів (РЗЕ), SO<sub>2</sub>-групи, що містить додаткові донорні центри, а також синтетичні можливості введення ароматичних замісників біля ато-

мів фосфору та сульфуру дозволяють прогнозовано використовувати ліганди такого типу як "антени" для більш ефективного накопичення та переносу енергії збуджуючого випромінювання на іон лантаноїду.

В даній роботі наведено результати дослідження серії нових комплексів лантаноїдів складу Na[Ln(L<sup>1</sup>)<sub>4</sub>] з диметил-*p*-нітрофенілсульфоніламідфосфатом (HL<sup>1</sup>) та, з метою вивчення впливу замісника при SO<sub>2</sub>-групі на спектральні властивості координаційних сполук, проведено їх порівняльний аналіз з отриманими раніше металокомплексами на основі диметил-*p*-толуїлсульфоніламідфосфату (HL<sup>2</sup>) [1]:

HL<sup>1</sup>HL<sup>2</sup>

**Об'єкти та методи дослідження.** Синтез комплексів Na[Ln(L<sup>1</sup>)<sub>4</sub>]. Диметил-*p*-нітрофенілсульфоніламідфосфат (HL<sup>1</sup>) та його натрієву сіль (NaL<sup>1</sup>) отримано і ідентифіковано згідно з [2, 3]. Як вихідні речовини для синтезу координаційних сполук використовували натрієву сіль ліганду, відповідні кристалогідрати нітратів лантаноїдів(III) та ортоетилформіат (ОЕФ) (в еквімолярному до кристалізаційної води співвідношенні) як дегідратуючий агент. Синтез комплексів проводили за реакцією обміну в ізопропанольно-ацетоновому розчині за наступною схемою:



де Ln = La, Nd, Eu, Yb ma Lu.

Наважку  $1 \cdot 10^{-3}$  моль гідратованого нітрату лантаноїду розчиняли у 10 мл ацетону в присутності розрахованої кількості ОЕФ. Розчин перемішували при температурі кипіння до повного розчинення солі РЗЕ, потім доливали його до розчину  $4 \cdot 10^{-3}$  моль NaL<sup>1</sup> в 10 мл ацетону. Реакційну суміш продовжували перемішувати при нагріванні протягом 20 хв, охолоджували до кімнатної температури та відфільтровували осад NaNO<sub>3</sub>. До фільтрату додавали 10 мл ізопропілового спирту і залишали на кристалізацію в ексікаторі над CaCl<sub>2</sub>. Отримані розчини повільно випаровувались до об'єму ~ 1 мл, після чого спостерігали утворення кристалів, які відфільтровували, промивали невеликою кількістю холодного абсолютного ізопропілового спирту та висушували на повітрі. Вихід складав 85–90%. Отримані комплекси є кристалічними речовинами, стійкими на повітрі протягом тривалого часу та слабо забарвленими в кольори відповідних акваіонів Ln(III). Вони добре розчинні у метиловому та етиловому спиртах, ацетоні, гірше в ізопропіловому спирті і практично нерозчинні в неполярних апротонних розчинниках.

**Аналіз і фізико-хімічні методи дослідження.** За результатами трилонометричного титрування на метал

склад синтезованих сполук відповідає формулі Na[Ln(L<sup>1</sup>)<sub>4</sub>]. Метод ІЧ спектроскопії використовували для попереднього аналізу способу координації ліганду. ІЧ спектри у діапазоні 400–4000 см<sup>-1</sup> реєстрували при кімнатній температурі за допомогою спектрометра FT-IR Spectrum BX-II, Perkin-Elmer Spectrum (зразки у вигляді таблеток з KBr). Зйомку спектрів ЯМР <sup>1</sup>H у DMSO-d<sub>6</sub> (ТМС внутрішній стандарт) здійснювали на імпульсному радіоспектрометрі Varian Mercury-400 з робочою частотою 400 МГц при кімнатній температурі. Електронні спектри поглинання розчинів координаційних сполук у діапазоні 320–800 нм реєстрували за допомогою спектрофотометра MDR-23 "ЛОМО", адаптованого для IBM PC при кімнатній температурі з використанням абсолютизованих органічних розчинників. Електронні спектри дифузного відбиття кристалічних зразків реєстрували на спектрометрі SPECORD M-40 при кімнатній температурі в такому ж діапазоні довжин хвиль.

**Результати та їхнє обговорення.** ІЧ спектроскопія. В табл. 1 наведено значення деяких смуг поглинання в ІЧ спектрах синтезованих сполук. Віднесення положення смуг валентного коливання фосфорильної та сульфонільної групи було зроблено на підставі порівняння з отриманими раніше даними для координаційних сполук з лігандами такого типу [4]. Широка смуга поглинання в спектрі HL<sup>1</sup> в області 2960 см<sup>-1</sup> відображає коливання N-H груп. Причому спостерігається її зміщення у низькочастотну ділянку порівняно з HL<sup>2</sup> ( $\nu(\text{NH}) = 2967 \text{ см}^{-1}$ ), що, можливо, пов'язано зі збільшенням кислотності HL<sup>1</sup> при заміні донорного метильного замісника в фенільному фрагменті на акцепторний – NO<sub>2</sub>. Також при переході від HL<sup>2</sup> до HL<sup>1</sup> спостерігається зсув смуг поглинання  $\nu(\text{SO}_2)$  і  $\nu(\text{P}=\text{O})$  у високочастотну ділянку приблизно на 10 см<sup>-1</sup>, що може додатково свідчити про підвищення кратності відповідних зв'язків внаслідок акцепторної дії нітро-замісника.

Таблиця 1

Положення основних смуг поглинання в ІЧ спектрах синтезованих сполук (см <sup>-1</sup> )				
Сполука	$\nu(\text{NH})$	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$	$\nu(\text{P}=\text{O})$	$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$
HL <sup>1</sup>	2960	1351	1246	1178
NaL <sup>1</sup>	–	1271	1214	1139
Na[Ln(L <sup>1</sup> ) <sub>4</sub> ]:				
La	–	1253	1168	1129
Nd	–	1254	1166	1129
Yb	–	1262	1179	1129
Eu	–	1255	1170	1128
Lu	–	1254	1169	1129

У комплексних сполуках смуга поглинання  $\nu(\text{N-H})$  відсутня, що свідчить про входження ліганду  $\text{HL}^1$  в координаційну сферу іону лантаноду в ацидо формі.

При переході сульфамідних лігандів у ацидо форму та при подальшій координації, подібно  $\beta$ -дикетонам, в хелатному OSNPO вузлі виникає  $\pi$ -спряження і кратність зв'язків  $\text{P=O}$  та  $\text{S=O}$  зменшується, що призводить до зниження відповідних частот коливань і є основним критерієм координації лігандів. При переході від  $\text{HL}^1$  до  $\text{NaL}^1$  зсув валентних коливань в низькочастотну ділянку становить  $46 \text{ см}^{-1}$  для  $\text{S=O}$  групи і  $32 \text{ см}^{-1}$  для  $\text{P=O}$  групи, а при порівнянні ІЧ спектрів  $\text{NaL}^1$  та отриманих комплексів було зроблено висновок про координацію ліганду через атоми оксигену сульфонільної та фосфорильної груп:  $\Delta\nu(\text{SO}_2) = 10\text{--}20 \text{ см}^{-1}$  та  $\Delta\nu(\text{PO}) = 35\text{--}50 \text{ см}^{-1}$ . Інші смуги поглинання в ІЧ спектрах синтезованих сполук не є інформативними, тому їх значення не наводяться. Щоб підтвердити будову отриманих комплексів були проведені інші дослідження.

**ЯМР спектроскопія.** Було вивчено та здійснено порівняння  $^1\text{H}$  ЯМР спектрів вільних лігандів  $\text{HL}^1$  та  $\text{HL}^2$ , їх натрієвих солей та відповідних діаманітних тетракіс-комплексів (табл. 2). У розчині  $\text{DMSO-d}_6$  сигнали від

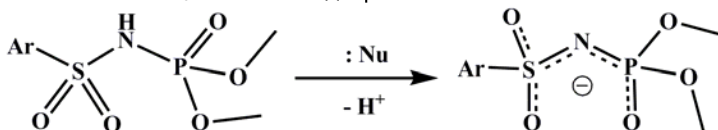
амідного протону за рахунок обмінних процесів уширюються і зафіксувати їх не вдається. У спектрах ПМР для  $\text{HL}^2$  фіксується дублет (3,66 та 3,69 м.ч., 6H) від двох метоксигруп з константою спин-спинової взаємодії  $^3J_{\text{P-H}} = 12 \text{ Гц}$  а для  $\text{HL}^1$  – дублет при 3,62 і 3,65 м.ч. з  $^3J_{\text{P-H}} = 12 \text{ Гц}$  [5].

Таблиця 2

Хімічні зсуви в спектрах ПМР для синтезованих сполук, м. ч.

Сполука	6H, $\text{OCH}_3$	2H, $\alpha\text{-H}$	2H, $\beta\text{-H}$	3H, $\text{CH}_3$
$\text{HL}^1$	3,62; 3,65	8,39; 8,41	8,14; 8,16	–
$\text{NaL}^1$	3,41; 3,44	8,20; 8,22	8,02; 8,04	–
$\text{Na}[\text{Lu}(\text{L}^1)_4]$	3,49; 3,52	8,24; 8,26	8,03; 8,05	–
$\text{HL}^2$	3,66; 3,69	7,80; 7,82	7,27; 7,29	2,41
$\text{NaL}^2$	3,35; 3,38	7,65; 7,67	7,18; 7,20	2,31
$\text{Na}[\text{La}(\text{L}^2)_4]$	3,44; 3,47	7,73; 7,75	7,15; 7,17	2,37

У ПМР спектрах  $\text{NaL}^2$  та  $\text{NaL}^1$  сигнали від метоксигруп зсуваються у сильне поле (табл. 2) порівняно зі спектрами  $\text{HL}^2$  та  $\text{HL}^1$  відповідно. Такий зсув можна пояснити перерозподілом електронної густини в молекулі при її депротонуванні:



Для усіх розглянутих сполук в спектрах спостерігаються сигнали, характерні для протонів толуїльного та нітрофенільного замісників: дублети від  $\alpha$ -протонів та  $\beta$ -протонів, а у випадку  $\text{HL}^2$  також синглет від метильної групи. Як і очікувалося, ці сигнали також зсуваються у сильне поле при депротонуванні.

Цікаво, що при утворенні комплексів сигнали від  $\alpha$ -протонів, протонів метоксигруп та метильної групи (для  $\text{L}^2$ ) зсуваються у слабке поле порівняно із ПМР-спектрами натрієвих солей, а значення сигналів від  $\text{H}_\beta$  практично не змінюються. Це, можливо, пов'язано зі зміною характеру зв'язку  $\text{M-L}$  від іонного до донорно-акцепторного.

**Електронна спектроскопія.** За допомогою спектральних характеристик можна з'ясувати та вивчати симетрію найближчого координаційного оточення комплексних сполук лантанодів [6]. На рис. 1 та 2 наведено електронні спектри дифузного відбиття координаційних сполук неодиму  $\text{Na}[\text{Nd}(\text{L}^1)_4]$  і  $\text{Na}[\text{Nd}(\text{L}^2)_4]$  та спектри поглинання розчинів комплексів в ацетоні та метанолі. Положення сигналів та співвідношення їх інтенсивності в області надчутливого переходу  $^4I_{9/2} - ^4G_{5/2}, ^2G_{7/2}$  свідчить про те, що найближче координаційне оточення центрального атому в розчинах не змінюється порівняно з кристалічними зразками. Такий вигляд тонкої структури надчутливого переходу є характерним для координаційного числа 8 атома неодиму.

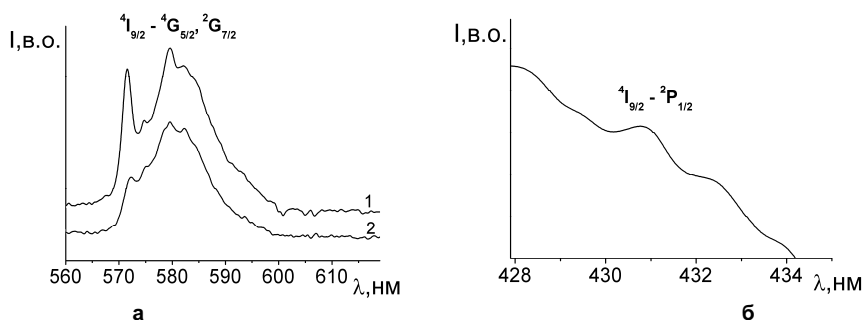


Рис. 1. Електронні спектри поглинання ацетонового (1) та метанольного (2) розчинів комплексу  $\text{Na}[\text{Nd}(\text{L}^1)_4]$  в області  $^4I_{9/2} - ^4G_{5/2}, ^2G_{7/2}$  (а). Електронний спектр дифузного відбиття комплексу  $\text{Na}[\text{Nd}(\text{L}^1)_4]$  в області переходу  $^4I_{9/2} - ^2P_{1/2}$  (б)

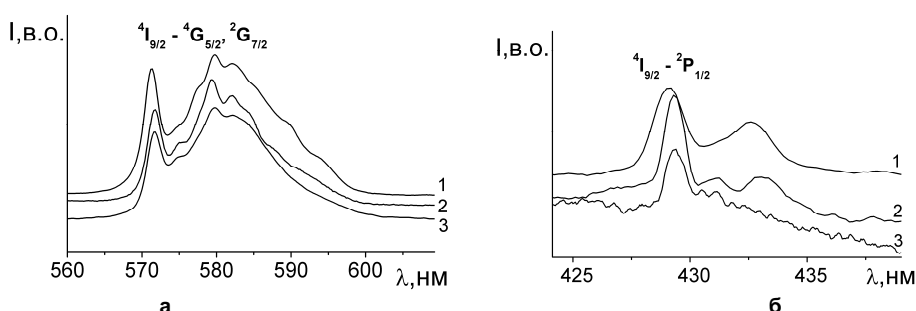


Рис. 2. Електронні спектри дифузного відбиття (1) та поглинання розчинів комплексу  $\text{Na}[\text{Nd}(\text{L}^2)_4]$  в метанолі (2) та ацетоні (3) в області переходів  $^4I_{9/2} - ^4G_{5/2}, ^2G_{7/2}$  (а) та  $^4I_{9/2} - ^2P_{1/2}$  (б)

Терм основного стану неодиму  $^4I_{9/2}$  є п'ятикратно вирожденням у полі сферичної симетрії. Виродження знімається в полі лігандів і в електронних спектрах спостерігаються переходи з підрівнів терму основного стану на терм  $^2P_{1/2}$ . Перехід  $^4I_{9/2} - ^2P_{1/2}$  в даних сполуках є синглетом і це свідчить про чистоту продукту, тобто існує тільки один центр адсорбції. Для комплексу  $Na[Nd(L^1)_4]$  внаслідок наявності хромофорної  $NO_2$ -групи в складі ліганду, в області 420–440 нм спостерігається накладання смуги від даної групи зі смугою f-f переходу неодиму  $^4I_{9/2} - ^2P_{1/2}$  (рис. 16). Із спектрів сполук  $Na[Nd(L^1)_4]$  і  $Na[Nd(L^2)_4]$  в області надчутливих переходів видно, що центри ваги всіх мультиплетів у першому випадку зміщені в довгохвильову ділянку. Це свідчить про більшу ковалентну компоненту у взаємодії метал-ліганд для  $Na[Nd(L^1)_4]$ .

Оскільки до складу отриманих лігандів входять ароматичні замісники, що може сприяти більш ефективному накопиченню і трансферу енергії збуджуючого випромінювання на іон лантаноїду (III), а комплекси на їх основі є стабільними на повітрі та не містять молекул води в координаційній сфері, вони можуть знайти використання як перспективні люмінесцентні матеріали. Тому планується провести люмінесцентні дослідження синтезованих координаційних сполук.

**Висновки.** Синтезовано і досліджено спектральні властивості координаційних сполук лантаноїдів на основі диметил-п-нітрофенілсульфоніламідодифосфату. На підставі сукупності даних ІЧ, ЯМР та електронної спект-

роскопії зроблено висновок про бідентатний спосіб координації лігандів та координаційне оточення центрального атому. Проведено порівняльний аналіз спектральних характеристик координаційних сполук з відповідними характеристиками отриманих раніше комплексів з диметил-п-толуїлсульфоніламідодифосфатом.

*Робота виконана за підтримки бюджетної програми 2201250 "Навчання, стажування, підвищення кваліфікації студентів, аспірантів, науково-педагогічних та педагогічних працівників за кордоном".*

#### Список використаних джерел

1. Синтез та дослідження тетракіс-комплексів лантаноїдів з диметил-п-толуїлсульфоніламідодифосфатом / Крачко Т., Труш В., Слива Т. та ін. // Вісник КНУ ім. Т. Шевченка. – 2010. – Т. 48. – с. 36–38.
2. Кирсанов А.В. Эфиры арилсульфонимидофосфорных кислот / А.В. Кирсанов, В.И. Шевченко // Журн. Общ. Химии. – 1954. – Т. 24. – С. 474–484.
3. Левченко Е.С. Реакция пятихлористого фосфора с N-хлорпроизводными арилсульфамидов / Е.С. Левченко, А.В. Кирсанов // Журн. Общ. Химии. – 1959. – Т. 29. – С. 1813.
4. Синтез та встановлення будови нового класу лігандів фосфорильованих арилсульфоніламідів / В.В. Скопенко, О.В. Мороз, В.О. Труш та ін. // Доповіді НАН України. – 2008. – № 10. – С. 160–165.
5. Амирханов В.М. Свойства и строение диметилового эфира трихлороацетиламидофосфорной кислоты / В.М. Амирханов, В.А. Труш // Журн. общ. химии. – 1995. – 65. – С. 1120–1124.
6. Gawryszewska P. Photophysics and structure of selected lanthanide compounds / P. Gawryszewska, J. Sokolnicki, J. Legendziewicz // Coord. Chem. Rev. – 2005. – Vol. 249. – P. 2489–2509.

Надійшла до редколегії 17.06.13

Т. Крачко, студ., В. Труш, канд. хим. наук., Е. Зновьяк, канд. хим. наук., Т. Слива, канд. хим. наук., КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

### КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНОИДОВ(III) НА ОСНОВЕ ФОСФОРИЛИРОВАННЫХ СУЛЬФАМИДОВ: СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

*Синтезировано ряд комплексов лантаноидов(III) состава  $Na[Ln(L^1)_4]$ , где  $Ln = La, Nd, Eu, Yb, Lu$ ;  $HL^1 = p-NO_2(C_6H_4)S(O)_2N(H)P(O)(OCH_3)_2$ . На основании ИК и ЯМР спектроскопических исследований и анализа электронных спектров диффузного отражения и поглощения комплексов сделан вывод о бидентатной координации  $L^{III}$  через атомы кислорода фосфорильной и сульфонильной групп. Проведен сравнительный анализ спектральных характеристик синтезированных комплексов и ранее исследованных комплексов  $Na[Ln(L^2)_4]$ , где  $HL^2 = p-CH_3(C_6H_4)S(O)_2N(H)P(O)(OCH_3)_2$ .*

*Ключевые слова:* лантаноиды, координационные соединения, электронная спектроскопия.

T. Krachko, stud., V. Trush, PhD, K. Znovjyak, PhD, T. Sliva, PhD, Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

### COMPLEXES OF LANTHANIDES(III) BASED ON PHOSPHORYLATED SULFAMIDES: SYNTHESIS AND SPECTRAL INVESTIGATIONS

*New complexes with formula  $Na[Ln(L^1)_4]$ ,  $Ln = La, Nd, Eu, Yb, Lu$ ;  $HL^1 = p-NO_2(C_6H_4)S(O)_2N(H)P(O)(OCH_3)_2$ , were synthesized. Based on the analysis of IR-, NMR spectroscopy data, electronic absorption and diffuse reflection spectra the bidentate coordination mode of  $L^{III}$  via the oxygens of phosphoryl and sulphonyl groups was found. A comparative analysis of the spectral characteristics of the synthesized complexes and previously investigated complexes with general formula  $Na[Ln(L^2)_4]$ ,  $HL^2 = p-CH_3(C_6H_4)S(O)_2N(H)P(O)(OCH_3)_2$ , was performed.*

*Key words:* lanthanides, coordination compounds, electronic spectroscopy.

УДК 541.49+546.56+547.792

О. Казаков-Кравченко, студ., Д. Хоменко, канд. хим. наук., Р. Дорошук, канд. хим. наук., КНУ имени Тараса Шевченка, Київ

### СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ БІАДЕРНИХ КОМПЛЕКСІВ КУПРУМУ(II) НА ОСНОВІ ПОХІДНИХ 3-(2-ПИРИДИЛ)-1,2,4-ТРИАЗОЛУ

*Синтезовано три нових ліганди похідних 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолу. На їх основі отримано біадерні комплекси Cu(II). Структури цих комплексів в кристалічному стані підтверджено методом РСА.*

*Ключові слова:* комплекси міді, триазол.

**Вступ.** Значна кількість біологічних процесів проходить за участі металовмісних протеїнів. Наприклад, активний центр катехолоксидази містить два іони міді. Також іони перехідних металів виступають кофакторами протеїнів. Біадерні комплекси міді на основі похідних 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолу є досить цікавими сполуками, як з точки зору координаційної хімії, так і з точки зору біохімії. Такі комплекси привертають головну увагу тим, що вони можуть бути використані як штучні нуклеази [1–2].

Порівняно з одноядерними комплексами, біадерні комплекси міді мають більш високу активність у процесах реплікації ДНК [3]. Похідні 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолу, які містять в 5-му положенні азолу замісник, здатний до утворення шестичленного метало циклу, схильні до утворення біадерних комплексів з іонами  $Cu^{2+}$  [4–5]. Тому було синтезовано ряд лігандів, що задовольняли б вищезгаданим умовам (рис. 1).

**Об'єкти і методи досліджень.** В основу синтезу похідних 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолу покладена здатність