

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 Шевченка, 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. Znovnyak, 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

імідоефірів карбонових кислот ацилювати гідразиди, з подальшою внутрішньою циклізацією в 1,2,4-триазол.

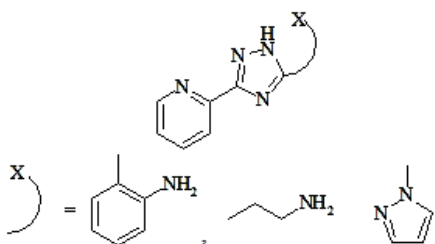


Рис. 1. Схематичне зображення отриманих лігандів похідних 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолу

Синтез  $HL^1$  здійснювали за схемою, наведеною на рис. 2: 5 г (0,05 моль) 2-ціанопіридину розчинили у 50 мл метанолу і додали 0,23 г (0,01 моль) подрібненого Na. До утвореного імідоефіру додали 6,8 г (0,045 моль) гідразиду. Суміш кип'ятили 5 годин, без доступу вологи, з обереним холодильником. Після охолодження суміші, випали світло-жовті кристали (1), які відфільтрували, промили метанолом і висушили. Суху речовину нагріли до повного її розплавлення. Після охолодження розплаву долили 150 мл води і додали 2 г (0,05 моль) NaOH. Утворений осад відфільтрували. До фільтрата прилили HCl, утворився осад. Осад відфільтрували і перекристалізували з ацетонітрилу. Отримали дрібнокристалічний продукт (2) білого кольору (2,5 г, вихід 47%).

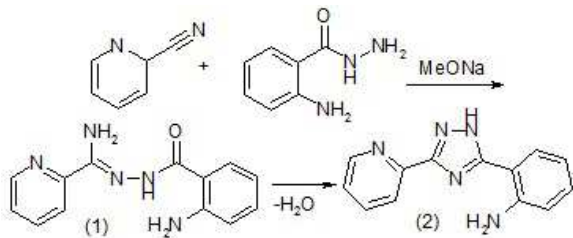


Рис. 2. Схема синтезу  $HL^1$

Синтез  $HL^2$  (рис. 3):  $\beta$ -фталімідопропіонітрил (1) отримували за описаною методикою [6]. Імідоефір (2), одержаний продуванням в нітрил газоподібного HCl, розчиняли у 100 мл метанолу, до розчину додавали 13,6 г (0,01 моль) гідразиду піколінової кислоти. Суміш кип'ятили впродовж 7 годин. Після охолодження, утворювалися світло-сірі кристали (3), які відфільтрували, промивали метанолом і висушували. Суху речовину (3) нагрівали до повного її розплавлення. Охолодженій розплав перекристалізували з ДМФА. Отримали білі кристали (4). Для зняття фталевого захисту використовували гідразин гідрат. Вихід становив 9,5 г (68%).

Синтез  $HL^3$  (рис. 4): Першою стадією синтезу було алкілювання піразолу метил хлорацетатом [7]. Далі одержували гідразид (2), який ацилювали з імідоефіром (1). У даному синтезі сполука зациклізувалась *in situ*. Наважку 3,328 г (0,032 моль) 2-ціанопіридину розчиняли у 50 мл метанолу і додавали 0,74 г (0,032 моль) подрібненого Na. До утвореного імідоефіру додавали 4 г (0,028 моль) гідразиду. Суміш кип'ятили протягом 8 годин без доступу вологи, з обереним холодильником, упарювали, доливали 150 мл води і 1,85 мл (0,032 моль) оцтової кислоти. Білі кристали (3), що утворилися, відфільтрували, промивали водою і висушували. Вихід становив 2 г (64%).

Синтез комплексу  $[Cu_2(L^1)_2(MeOH)_2(NO_3)_2]$ : наважку  $HL^1$  масою 0,237 г (0,001 моль) і наважку  $Cu(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$  масою 0,139 г (0,0005 моль) розчиняли у метанолі при нагріванні. Нагрітий до кипіння розчин ліганду доливали до розчину солі металу. Через деякий час після змішування розчинів утворювалися зелені кристали, які відфільтро-

ували, промивали метанолом і сушили. Вихід 0,3465 г (87%).  $CHN_{теор.}$  C(37,55%) H(3,68%) N(25,54%);  $CHN_{практ.}$  C(41,57%) H(3,542%) N(21,00%).

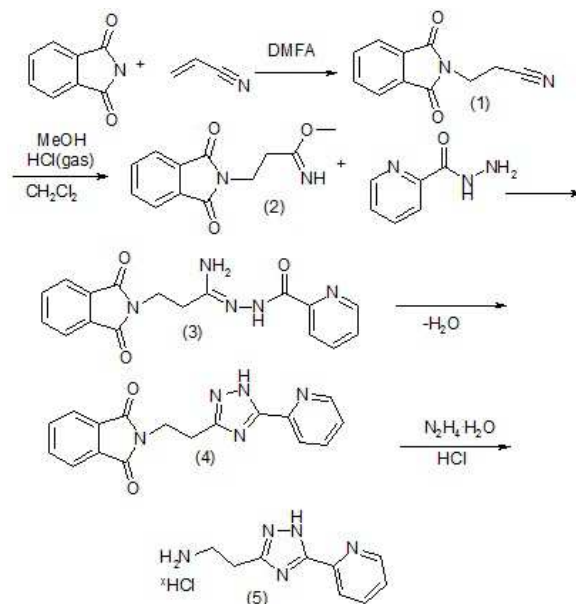


Рис. 3. Схема синтезу  $HL^2$

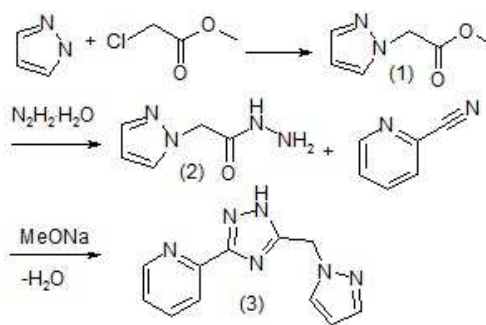


Рис. 4. Схема синтезу  $HL^3$

Синтез  $Cu_2(L^2)_2(MeOH)_4(NO_3)_2$ : наважку  $HL^2$  масою 0,2275 г (0,001 моль) розчиняли в метанолі при нагріванні і додавали 0,14 мл триетиламіну для нейтралізації гідрохлориду. Наважку  $Cu(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$  масою 0,139 г (0,0005 моль) розчиняли в метанолі при нагріванні. Нагрітий до кипіння розчин ліганду доливали до розчину солі металу. Через деякий час утворювалися сині кристали. Одержані кристали відфільтрували, промивали метанолом і сушили. Вихід 0,327 г (73%).  $CHN_{теор.}$  C(34,87%) H(5,05%) N(22,18%);  $CHN_{практ.}$  C(33,76%) H(4,338%) N(23,83%).

Синтез  $[Cu_2(L^3)_2(NO_3)_2]$ : наважку  $HL^3$  масою 0,226 г (0,001 моль) і наважку  $Cu(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$  масою 0,139 г (0,0005 моль) розчиняли в метанолі при нагріванні. Нагрітий до кипіння розчин ліганду доливали до розчину солі металу. Через деякий час утворювалися сині кристали, які відфільтрували, промивали метанолом і сушили. Вихід 0,334 г (77%).  $CHN_{теор.}$  C(37,56%) H(2,87%) N(27,87%);  $CHN_{практ.}$  C(38,35%) H(2,871%) N(27,23%).

ІЧ-спектроскопічне дослідження синтезованих сполук проводилося на приладі "Spektrum BX Perkin Elmer" в діапазоні 400–4000  $cm^{-1}$  з використанням таблеток KBr. ЯМР-спектри отриманих сполук отримано за допомогою приладу "Mercury 400" (Varian). Як розчинники було використано  $DMSO-d_6$  і  $CDCl_3$ . Кристалічна та молекулярна будова комплексів була досліджена рентгено-структурним аналізом.

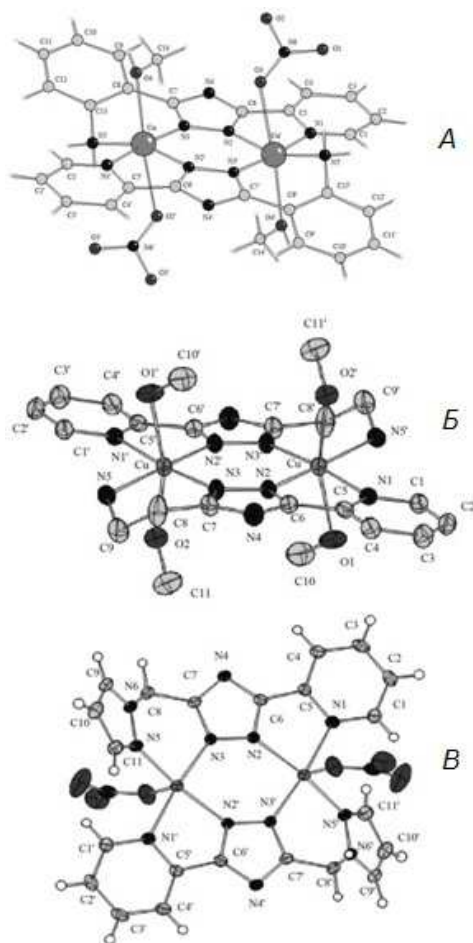


Рис. 5. Молекулярна будова комплексів  $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2(\text{MeOH})_2](\text{NO}_3)_2$  (А);  $[\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2(\text{MeOH})_4](\text{NO}_3)_2$  (Б);  $[\text{Cu}_2(\text{L}^3)_2](\text{NO}_3)_2$  (В)

**Результати та їхнє обговорення.** У кристалічному стані комплекси є центросиметричними димерами (рис. 5 А,Б,В). Координаційні поліедри атомів купруму представляють собою викривлені октаедри утворені двома молекулами (L) в екваторіальних положеннях, та доповнені молекулами розчинника або аніонами в аксіальних. При цьому аксіальні зв'язки суттєво подовжені порівняно з екваторіальними. Координаційне число купруму 6 (А, Б) і 5 (В). Координація йонами металів відбувається через азот піридинового кільця, N2 та N3 триазола, а також через азот який входить до складу замісника в п'ятому положенні. Кожен ліганд утворює п'яти- і шестичленний металоцикл з різними атомами купруму, відстань Cu ... Cu становить ~4 Å.

**Висновки.** Розроблено методику синтезу та синтезовано ліганди  $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2(\text{MeOH})_2](\text{NO}_3)_2$ ,  $[\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2(\text{MeOH})_4](\text{NO}_3)_2$ ,  $[\text{Cu}_2(\text{L}^3)_2](\text{NO}_3)_2$ . Синтезовано 3 нових біядерних комплекси та встановлено їх структуру.

#### Список використаних джерел

1. Verma S. Copper containing nucleus mimics: synthetic models and biochemical applications / S. Verma, S.G. Srivatsan, C. Madhavaiah // In Artificial nucleases, Marina A. Zenkova (Ed.). – Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 2004. – P. 129–150.
2. A novel 1,2,4-triazole-based copper(II) complex: Synthesis, characterization, magnetic property and nuclease activity / Dong-Dong Li, Jin-Lei Tian, Wen Gu et al. // J. Inorg. Biochem. – 2010. – Vol. 104. – P. 171–179.
3. Syntheses, crystal structures, and oxidative DNA cleavage of some Cu(II) complexes of 5-amino-3-pyridin-2-yl-1,2,4-triazole / Ferrer S., Ballesteros R., Sambartolomé A. et al. // J. Inorg. Biochem. – 2004. – Vol. 98. – P. 1436–1446.
4. Координаційні сполуки міді(II) на основі етилового ефіра 5-(2-піридил)-1,2,4-триазолілукусної кислоти, їх кристаллохімічні характеристики і можливий механізм утворення / Д.Н. Хоменко, Р.А. Дорошук, О.А. Егоров, Р.Д. Лампека // Укр. хім. журнал. – 2012. – № 5/6. – С. 22–27.
5. Хоменко Д.Н. Синтез та будова координаційних сполук деяких d-металів з похідними  $\alpha$ -триазолілоцтових кислот: автореф. дис. ... канд. хім. наук: 02.00.01 / Д. М. Хоменко; Київ. нац. ун-т ім. Т. Шевченка. – К., 2010. – 19 с.
6. Беккер Х. Органикум. В 2 т. / Х. Беккер – М: Мир, 2008. – Т. 1. – 504 с.
7. Джоуль Дж. Химия гетероциклических соединений / Дж. Джоуль, К. Миллс – М.: Мир, 2004. – 728 с.

Надійшла до редколегії 14.06.13

А. Казаков-Кравченко, студент, Д. Хоменко, канд. хім. наук, Р. Дорошук, канд. хім. наук, КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

### СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ (II) НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ 3-(2-ПИРИДИЛ)-1,2,4-ТРИАЗОЛА

Статья посвящена синтезу, исследованию строения и свойств координационных соединений меди (II) с лигандами на основе производных 3-(2-пиридил)-1,2,4-триазола. Было синтезировано 3 лиганда и 3 новых комплекса меди (II) на их основе. Разработаны методики синтеза лигандов. Полученные соединения охарактеризованы с помощью рентгено-структурного анализа.

Ключевые слова: комплексы меди, триазол.

O. Kazakov-Kravchenko, student, D. Khomenko, PhD, R. Doroschuk, PhD., Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

### SYNTHESIS AND INVESTIGATION BINUCLEAR COPPER (II) BASED ON DERIVATIVES 3-(2-PYRIDYL)-1,2,4-TRIAZOLE

Three new binuclear Cu(II) complexes of 3-(2-pyridyl)-1,2,4-triazole derivatives, have been synthesized and characterized by single crystal X-ray diffraction.

Key words: complexes of copper, triazole

УДК 547+546.712'742'562

О. Гавриленко, студ., Д. Хоменко, канд. хім. наук, Р. Дорошук, канд. хім. наук, КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

### СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК УРАНІЛ-ІОНУ НА ОСНОВІ ПОХІДНИХ 3-(2-ГІДРОКСИФЕНІЛ)-1,2,4-ТРИАЗОЛУ

Синтезовано ряд координаційних сполук на основі похідних 3-(2-гідроксифеніл)-1,2,4-триазолу. Отримані сполуки досліджено методом ПІР-спектроскопії. На основі отриманих даних запропонована будова синтезованих комплексів.

Ключові слова: 1,2,4-триазол, депротонування, ураніл-іон.

**Вступ.** Уран та його сполуки широко використовуються у ядерній енергетиці, промисловості і виробництві. Основні напрямки досліджень базуються на можливості ви-

користання певних лігандів чи лігандних систем в "PUREX процесі" – так званому водно-екстракційному методі, який є основним для переробки ядерного палива. Нещодавно

© Гавриленко О., Хоменко Д., Дорошук Р., 2013