

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА



Хімічний факультет  
Кафедра фізичної хімії

Кваліфікаційна робота  
Герасименка Євгенія Валерійовича

**КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ ЗD-МЕТАЛІВ  
НА ОСНОВІ МАКРОЦИКЛІЧНИХ ЛІГАНДІВ ГІДРАЗИДНОГО ТИПУ**

на здобуття освітнього ступеня «бакалавр»  
спеціальність 102 «Хімія»  
спеціалізація «Фізична хімія»  
галузь знань 10 «Природничі науки»

Науковий керівник:  
Фрицький І. О., д.х.н., професор

Допустити до захисту:

завідувач кафедри, д.х.н., професор

“ \_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2021 р.

Фрицький І. О.

Київ – 2021

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	4
РОЗДІЛ 1. Ліганди гідразидного типу та макроциклічні ліганди на їх основі, їх властивості та координаційні сполуки (Літературний огляд).....	6
1.1. Координаційні сполуки 3d-металів на основі лігандів гідразидного типу та інших лігандів з донорним атомом азоту.....	6
1.2. Донорні властивості амідної групи та гідразидів.....	10
1.3. Стабілізація високих ступенів окиснення гідразидними лігандами.....	12
РОЗДІЛ 2. Експериментальна частина.....	15
2.1. Вихідні речовини.....	15
2.2. Методи дослідження синтезованих сполук.....	15
2.3. Синтез L <sub>1</sub> , L <sub>2</sub> , L <sub>3</sub> .....	16
2.3.1. Синтез етил 1 <i>H</i> -1,2,4-триазол-3-карбоксилату.....	16
2.3.2. Синтез 1-метил-заміщених 1,2,4-триазолкарбоксилатів.....	17
2.3.3. Синтез 1,2,4-триазолкарбогідразидів.....	17
2.4. Синтез ОХН.....	18
2.5. Координаційні сполуки на основі L <sub>1</sub> , L <sub>2</sub> , L <sub>3</sub> .....	19
2.6. Координаційні сполуки на основі ОХН.....	20
РОЗДІЛ 3. Фізико-хімічні властивості використаних лігандів та координаційних сполук, одержаних на їх основі (Обговорення експериментальних даних).....	21
3.1. Спектральні характеристики комплексів.....	21
3.2. Результати мас-спектрометричних досліджень.....	23
3.3. Кристалічна та молекулярна будова [Ni(L <sub>1</sub> -4H)]·2H <sub>2</sub> O.....	26
3.4. Дослідження каталітичних властивостей Na <sub>2</sub> [Fe(L <sub>4</sub> -6H)]·2H <sub>2</sub> O.....	27
3.5. Дослідження стійкості Na <sub>2</sub> [Fe(L <sub>4</sub> -6H)]·2H <sub>2</sub> O у присутності KCN.....	29
ВИСНОВКИ.....	31
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	32

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

OXH – оксалодигідразид

POH – 2-оксимінопропангідразид

TAML – тетра-амідо макроциклічний ліганд

L<sub>1</sub> – макроциклічний ліганд, утворений зшиванням 1-метил-4,5-дигідро-1*H*-1,2,4-триазол-5-карбогідразиду формальдегідом

L<sub>2</sub> – макроциклічний ліганд, утворений зшиванням 1-метил-1*H*-1,2,4-триазол-3-карбогідразиду формальдегідом

L<sub>3</sub> – макроциклічний ліганд, утворений зшиванням 1*H*-1,2,4-триазол-3-карбогідразиду формальдегідом

L<sub>4</sub> – макроциклічний ліганд, утворений зшиванням OXH оцтовим альдегідом

L<sub>oct</sub> – макроциклічний ліганд, утворений зшиванням OXH октиловим альдегідом

L<sub>but</sub> – макроциклічний ліганд, утворений зшиванням OXH бутиловим альдегідом

L<sub>iv</sub> – макроциклічний ліганд, утворений зшиванням OXH формальдегідом

DMF – диметилформаїд

## ВСТУП

*Координаційна хімія* на сьогоднішній день є однією з найбільш широко досліджуваних та різноманітних галузей хімії. Це пов'язано з надзвичайно широким різноманіттям можливих комплексних сполук та їх властивостей. Зокрема, проводяться інтенсивні дослідження як виключно з метою одержання нових теоретичних знань, так і для здобуття нових речовин, що будуть мати прикладне значення для таких галузей як: *молекулярні магнетизм та електроніка, каталіз, біонеорганічна хімія, медицина, супрамолекулярна хімія, матеріалознавство* тощо.

У якості прикладів суттєвих результатів, одержаних у найактуальніших тематиках, можна виділити:

- синтез нових наночастинок, інкапсульованих в поліамідоамінових дендримерах [1];
- флуоресцентні зонди для візуалізації та відстеження органел в живих клітинах на основі нафталіну [2];
- синтез та використання різноманітних метал-органічних каркасів у виготовленні плівок у оптиці, сенсоріці, каталізі, адсорбції та електрохімічному збереженні енергії [3];
- використання нанокомпозитів лантаноїдів у термометрії [4].

В особливості останніми десятиріччями значної популярності почало набувати вивчення координаційних сполук металів з макроциклічними лігандами. Причиною цього є особливо висока термодинамічна та кінетична стійкість сполук такого типу а також їх здатність до стабілізації незвично високих ступенів окиснення центрального атому. Стрімкий розвиток методів одержання таких комплексів найкраще можна продемонструвати на прикладі *темплатного або матричного синтезу*. Найпоширенішими типами макроциклічних лігандів є:

- *поліазамакроцикли* – сполуки, які містять донорні атоми нітрогену;
- *політіомакроцикли* – сполуки, що мають донорні тіоетерні групи або атоми сірки тіофену;
- *поліоксомакроцикли* – макроциклічні етери, краун-етери і т.д.

*Темплатний синтез* – метод одержання координаційних сполук шляхом проведення одночасного синтезу як макроциклічного ліганду, так і самого комплексу. Іон металу виступає в якості матриці, на якій проходить органічний синтез складних за будовою сполук. Це відбувається за рахунок здатності до реорганізації стеричної конформації вихідних молекул у придатну для замикання циклу, що дозволяє прискорити відповідні реакції та покращити їх вихід. Це явище має назву *кінетичного темплатного ефекту*.

Дана тематика є цікавою в першу чергу через надзвичайне різноманіття макроциклічних лігандів та мало досліджені властивості комплексів металів у нестандартно високих ступенях окиснення через їх низьку стійкість. З точки зору практичного використання, слід зазначити суттєвий потенціал таких сполук у каталізі та моделюванні ферментативних активних центрів [5-9]. Зокрема, було отримано стійку сполуку заліза (IV) шляхом темплатного синтезу з використанням гідрозидного ліганду. Окиснення заліза в даному випадку відбувалося киснем повітря без використання каталізаторів [10].

Під час проведення експериментальної частини даної роботи підбирався широкий спектр металів для синтезу комплексів з метою одержання якомога більшої кількості сполук. Ліганди були вибрані через можливість (у випадку ОХН – підтверджену [10]) їх здатності до стабілізації високих ступенів окиснення іонів металів та простоту у використанні для синтезу макроциклічних (або хелатних) лігандів шляхом альдегідної зшивки.

Методи дослідження були підібрані згідно з типовими методиками синтезу та фізико-хімічного аналізу координаційних сполук.

Дослідження проводилися з метою огляду комплексоутворюючих властивостей використаних лігандів, одержання нових координаційних сполук та вивчення їх властивостей.

## РОЗДІЛ 1

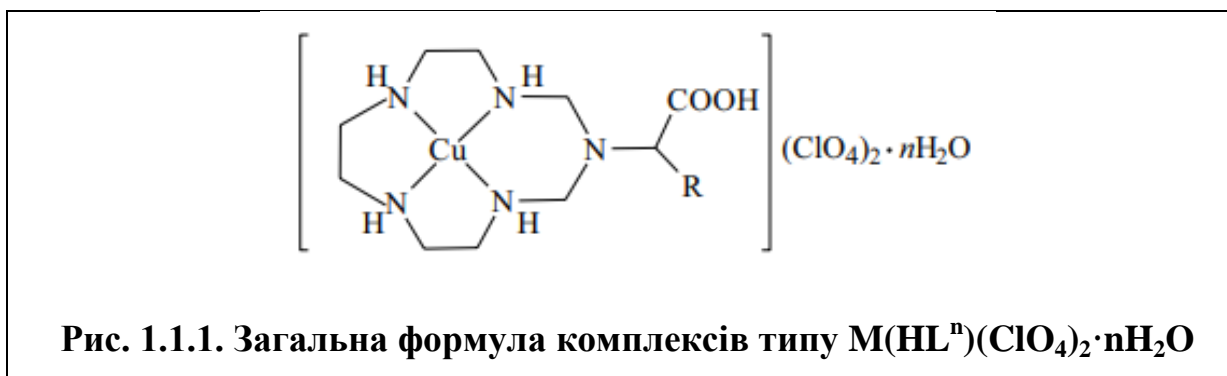
# ЛІГАНДИ ГІДРАЗИДНОГО ТИПУ ТА МАКРОЦИКЛІЧНІ ЛІГАНДИ НА ЇХ ОСНОВІ, ЇХ ВЛАСТИВОСТІ ТА КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ

(Літературний огляд)

### 1.1 Координаційні сполуки 3d-металів на основі лігандів гідразидного типу та інших лігандів з донорним атомом нітрогену

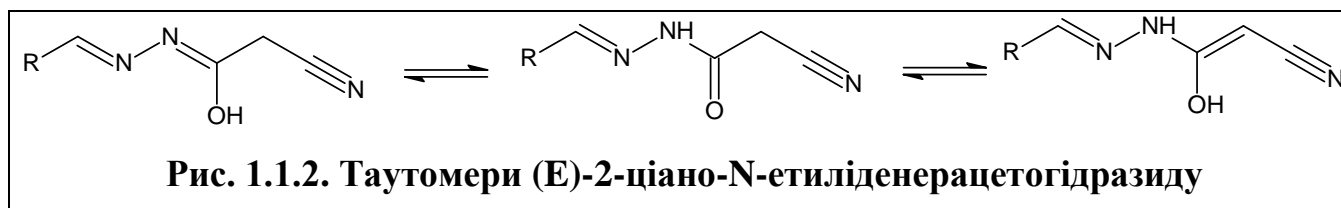
Останнім часом виникає все більше зацікавленості довкола використання різноманітних гідразидів для синтезу комплексів 3d-металів. Це пов'язано з тим, що такі системи демонструють хороші донорні властивості, в першу чергу, виявлені атомом нітрогену амідної групи. Наслідком цього є те, що для кращого розуміння поведінки та властивостей важливо також розглянути й інші типи лігандів, що мають подібну будову з наявністю цієї функціональної групи. У той же час, сусідній атом нітрогену аміногрупи є дуже зручним центром для зшивання координаційної сполуки альдегідами або кетонами, що значно розширює можливе коло утворюваних макроциклів або хелатів [11]. Незважаючи на те, що з даної тематики існує безліч публікацій, значна кількість питань все ще залишаються невирішеними, тому вона не втрачає своєї актуальності.

Шляхом конденсації N,N'-біс(2-аміноетил)етано-1,2-діаміну, l-тирозину/l-триптофану/l-фенілаланіну та формальдегіду були одержані 13-членні пентаазамакроциклічні ліганди, на основі яких була синтезована низка комплексів Cu(II) з загальною формулою  $M(HL^n)(ClO_4)_2 \cdot nH_2O$ . Redox-здатність міді та висока стабільність, надана макроциклічним лігандом дозволила знайти їм використання у денатурації ДНК. Крім того, використовуючи мікроорганізми-еукаріоти *S. cerevisiae*, була досліджена їх біологічна активність, що продемонструвало можливість їх використання у профілактиці або лікуванні таких захворювань як хвороба Паркінсона або Альцгеймера [12].



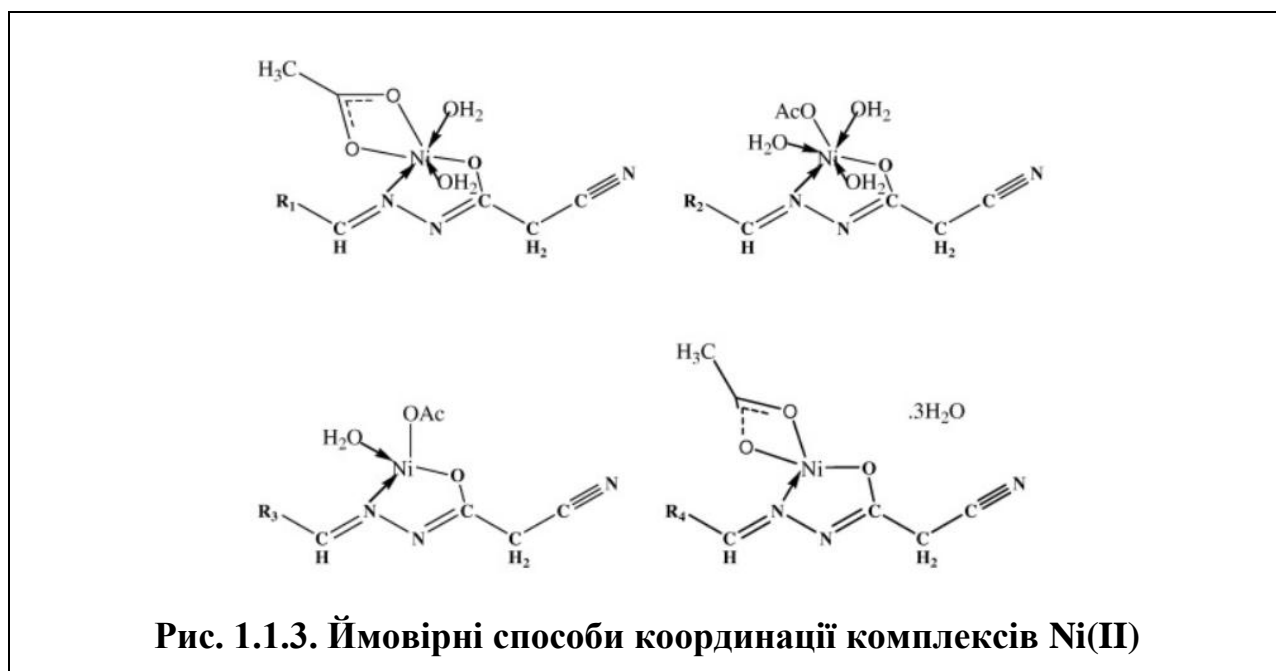
За допомогою ІЧ спектрів було доведено, що відбувається утворення макроциклу (зникнення смуги первинної аміногрупи та поява широкої смуги в області  $3250-3350\text{ см}^{-1}$ , характерної для вторинної аміногрупи). Також поява двох смуг в області  $750-840\text{ см}^{-1}$  вказує на транс-конфігурацію азамacroциклічної половини. Одержані сполуки проявляють себе як тетрадентатні ліганди, а комплекси мають орторомбічну симетрію утворену з викривленої плоскочвдратної стереохімії. Варто зазначити, що використання даних систем дозволило надати їм особливо високої стабільності, що спостерігалася під час термічного аналізу.

Використовуючи низку похідних гідразидів було синтезовано ряд комплексів Ni (II) в октаедричній конфігурації. Це було досягнуто варіюванням структури органічного ліганду шляхом введення нових донорів окрім NH-NH-CO групи [13].



Розглянуті гідрозиди були добуті конденсацією ацетилацетону, бензальдегіду і т.д. в співвідношенні 1:1 М в етанолі з етанольним розчином (E)-2-ціано-N-етиліденеррацетогідрозиду. Усі комплекси були синтезовані змішуванням стехіометричної кількості кожного ліганду (3 ммоль), розчиненого в етанолі та ацетату нікелю (3 ммоль), розчиненого в подвійно дистильованій воді. Виділені комплекси – безбарвні тверді речовини, стійкі на повітрі та нерозчинні у типових органічних розчинниках.

Докази відповідних типів координації були отримані ІЧ-спектроскопією. Ліганди координуються залежно від орієнтації донорних атомів стосовно один одного. Так, наприклад, мононегативний бідентатний тип координації спостерігався для лігандів типу  $[\text{Ni}(\text{CNH})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,  $[\text{Ni}(\text{CBH})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,  $[\text{Ni}(\text{CPhH})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_3]$ ,  $[\text{Ni}(\text{CMH})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})]$ . Нижчий зсув був в першу чергу помічений для смуги  $\nu(\text{C}=\text{N})$  при  $20\text{--}32\text{ см}^{-1}$ . Зникнення смуг  $\nu(\text{C}=\text{O})$ ,  $\nu(\text{NH})$  та  $\nu(\text{NH})$  спостерігалось для вільних лігандів при:  $\approx 1680$ ,  $\approx 3248$  та  $\approx 1480\text{ см}^{-1}$ , відповідно. За ним слідувала поява нових смуг співставлених з  $\nu(\text{C}-\text{O})$  та  $\nu(\text{Ni}-\text{O})$  при  $1130\text{--}1150$  і  $495\text{--}504\text{ см}^{-1}$ , відповідно. Нові смуги спостерігалися на проміжках  $1466\text{--}1495\text{ см}^{-1}$  та  $1323\text{--}1400\text{ см}^{-1}$  співставлених з  $\nu_{\text{as}}$  та  $\nu_{\text{s}}$  ( $\text{COO}^-$ ) у відношенні до координуючого ацетату. Різниця між двома смугами відображає режим координації ацетату, в комплексі  $[\text{Ni}(\text{CPhH})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_3]$ , різниця у  $177\text{ см}^{-1}$  стосується монодентатного зв'язування. Усі інші комплекси демонстрували різницю між смугами  $\nu_{\text{as}}$  та  $\nu_{\text{s}}$  рівну  $70\text{--}96\text{ см}^{-1}$ , що підтверджує бідентатне зв'язування. Згідно з цими даними були запропоновані наступні імовірні структури:



Одними з найцікавіших представників гідрозидних лігандів є ОХН та РОН, чії властивості буди досить широко досліджені, однак, у той же час, набір можливих нових комплексних сполук з їх використанням і досі залишається надзвичайно

широким. Одним з найперших прикладів їх використання є темплатний синтез комплексів Ni (II) та Cu (III) з утворенням макроциклів шляхом зшивки лігандів формальдегідом [14]. Відбувається це шляхом утворення моноядерного комплексу з хелатуючим (а не макроциклічним лігандом), який потім проходить процес рекоординації [15], або гідролітичний розклад. Модифікація подібних нестійких сполук у макроциклічні, відповідно, є досить привабливим методом одержання більш стійких альтернатив з метою використання, наприклад, у синтезі поліядерних сполук. Схему такої зшивки можна навести наступним чином [14]:

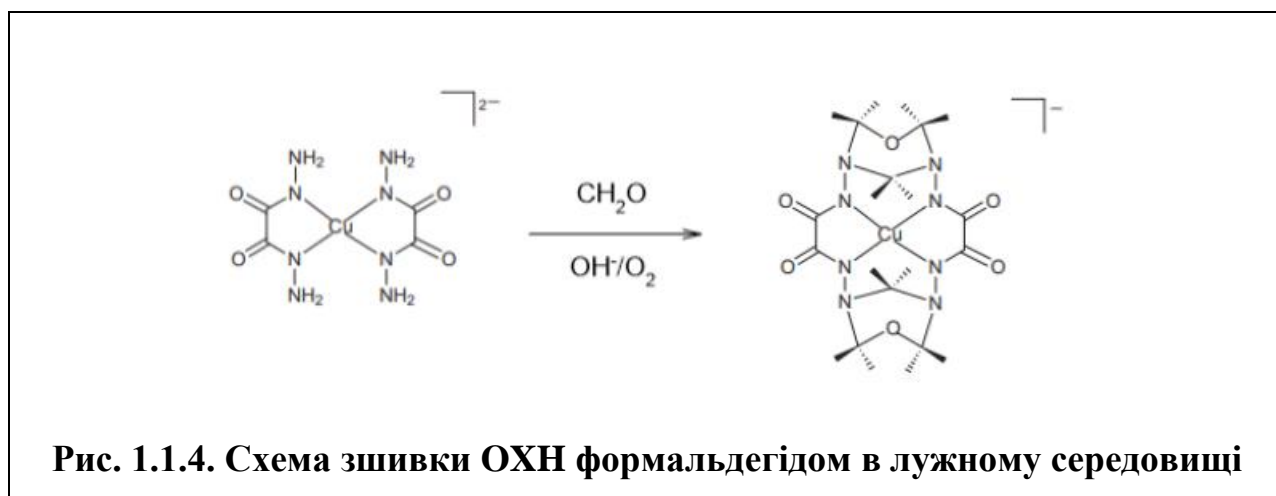
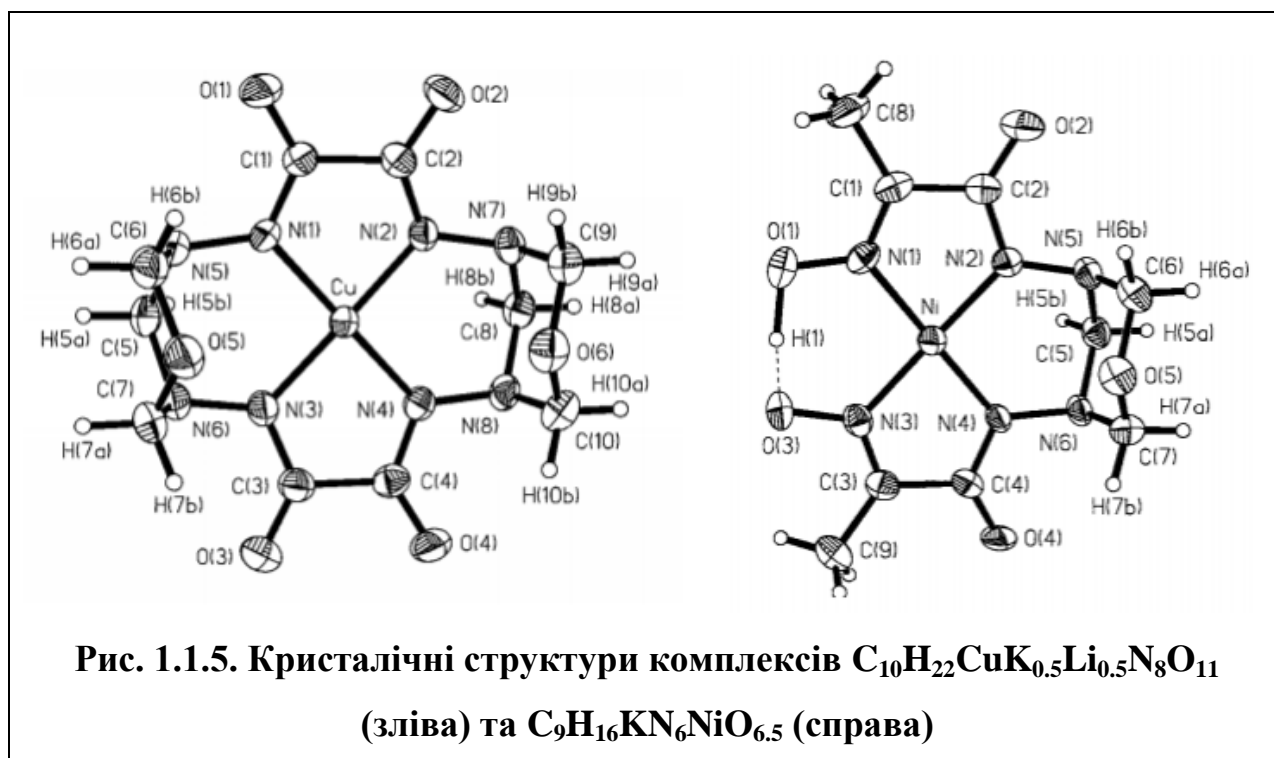


Схема виглядає аналогічно для утворення макроциклічного комплексу Ni (II). Оскільки ОХН та інші аліфатичні гідразиди здатні інгібувати ензими протеази деяких паразитів [16] та діамін оксидазу [17], чия активність може бути пов'язана з взаємодією з карбонільними групами, то дану реакційну схему було запропоновано у якості моделі для таких процесів [14].

Аніон комплексу міді зв'язує плоскочватратний центральний атом чотирма нітрогенами депротонованих амідних груп. Координаційна сфера складається з двох п'яти- та двох шестичленних хелатних кілець, що чередуються. Аніон комплексу нікелю ж має тричі депротонований відкрито-ланцюговий ліганд, що утворює три конденсованих хелатних кільця і зшивається у закрити псевдо-макроциклічну конформацію, яка утворюється водневими зв'язками. Це продемонстровано на наступних структурах, одержаних методом рентгеноструктурного аналізу:



Серед інших прикладів координаційних сполук 3d-металів з макроциклічними лігандами можна згадати комплекси Ni (II) та Ni (III) з бісмакроциклічними лігандами, у яких центральний атом нікелю шестикоординований, а самі сполуки здатні до переходу між парамагнітною та діамагнітною формами, між якими встановлюється рівновага [18] або конденсацію координаційної сполуки з формальдегідом та метиламіном в розчині метанолу, що призводить до утворення стабільного аніонного комплексу з тетрадентатним відкрито-ланцюговим лігандом шляхом зшивки з координованими атомами амідних груп, що була першим прикладом такого явища [19].

## 1.2 Донорні властивості амідної групи та гідразидів

Амідна група має два альтернативні донорні центри (атом N та атом O), за кожним з яких може відбуватися монодентатна координація. Властивості амідогрупи в комплексоутворенні можна пояснити делокалізацією неподіленої електронної пари атому нітрогену на  $\pi$ -орбіталі карбонільної групи. Це призводить до планарної будови амідогрупи [20].

Здатність обох донорних атомів до координації та стійкість відповідних комплексів визначається, в першу чергу, безпосереднім оточенням амідної групи. Так, наявність іншої донорної групи поруч з нею дозволяє утворити стійкі п'яти- або шестичленні хелати. За відсутності сусідньої донорної групи, стійкість одержуваних комплексів помітно падає, а координація відбувається переважно через атом кисню [20].

Амідна група в нейтральному стані координується виключно через атом кисню. Протонування нітрогену не дозволяє йому прийняти участь в утворенні зв'язку, тому координована амідогрупа мала б втратити свою планарність та резонанс. Проте, цього не відбувається через енергетичну не вигідність, за рахунок чого, такий тип координації не реалізується [21].

Збереження планарної будови спостерігається під час депротонування амідної групи, однак, для більшості лігандів амідного типу за звичайних умов це досягається не так часто. Процес суттєво спрощується введенням іону металу. Хоча депротонування та координація амідного азоту у водних розчинах є характерним для досить низької кількості металів, вони суттєво виграють за рахунок енергії стабілізації кристалічним полем. Прикладами таких металів є: Co (II, III), Ni (II, III), Cu (II, III), Cr (III), V (IV), Fe (III, IV) тощо [22, 23, 24].

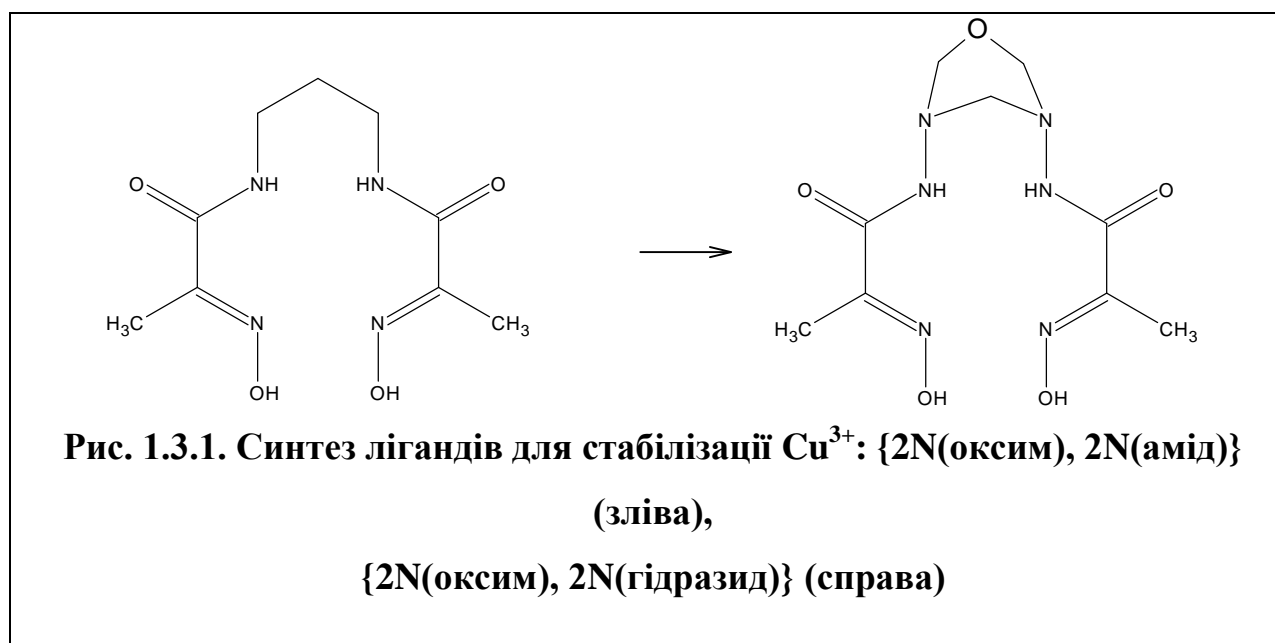
У випадку гідрозидних лігандів, значна частина їх властивостей визначається амідною групою. Однак, само собою, є відмінності. По-перше, наявність донорної аміногрупи поруч з амідною групою призводить до фактично постійної координації лігандів відносно іона металу через атом нітрогену амідної групи. По-друге, макроцикли на основі гідрозидів проявляють себе як одні з найкращих донорів серед усіх досліджених TAML [25, 26, 27].

Особлива привабливість TAML обумовлена сильною  $\sigma$ -донорною здатністю та високим загальним негативним зарядом, який надає повністю депротоновані полідентатні ліганди. Найбільш важливим наслідком порівняння систем такого ряду було підтвердження того, що депротоновані гідрозидні групи тетрадентатних

макроциклічних або відкрито-ланцюгових лігандів є суттєво більш ефективними донорами, ніж амідні групи [28]. Найбільш перспективним напрямком використання цієї особливості гідразидів є стабілізація високих ступенів окиснення іонів металів.

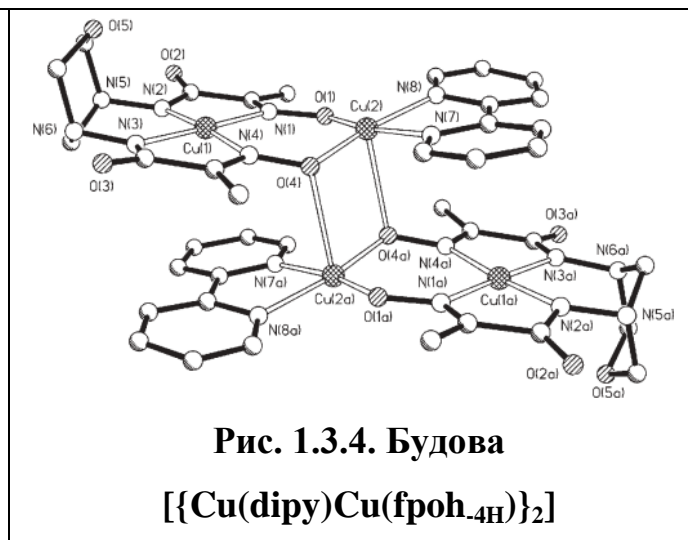
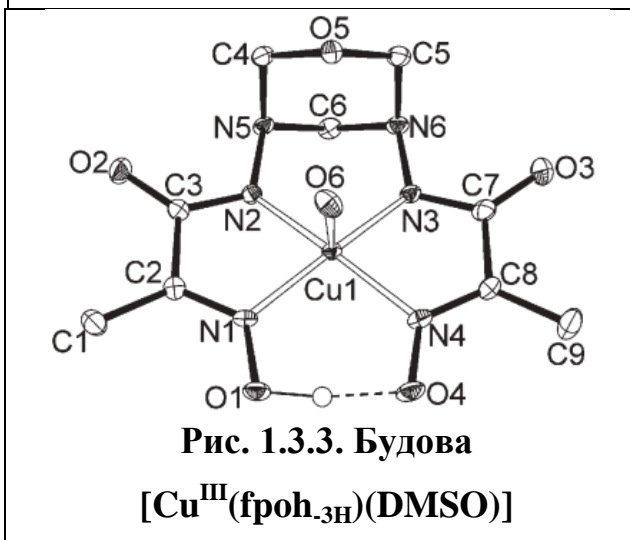
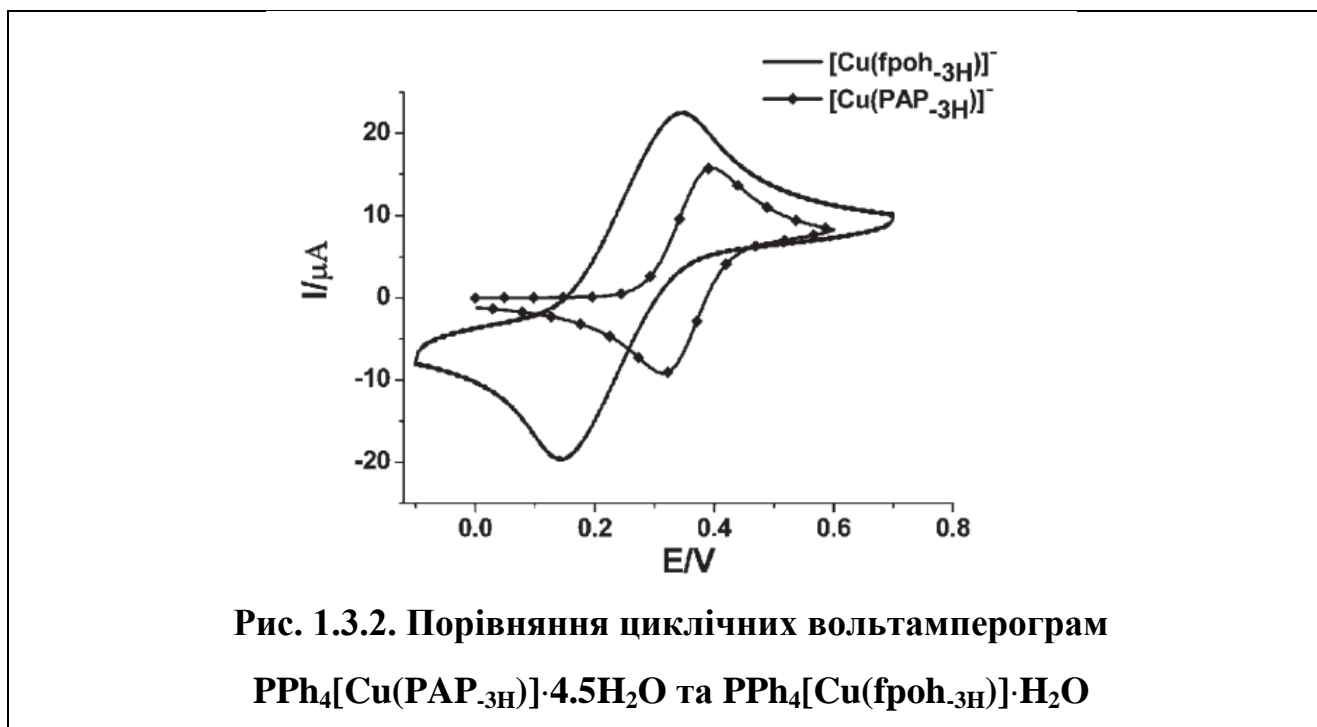
### 1.3 Стабілізація високих ступенів окиснення гідразидними лігандами

Заміщенням амідних донорів гідразидними у відкрито-ланцюгових {2N(оксим), 2N(амід)} лігандах дозволило одержати псевдо-макроциклічні комплекси з особливо ефективною стабілізацією тривалентної міді, що проявлялося у суттєвому зниженні  $\text{Cu}^{3+/2+}$  redox потенціалу як для моно-, так і для поліядерних систем [29].



Здатність депротонованих гідразидних груп до стабілізації міді у високих ступенях окиснення є досить широко відомою та добре дослідженою [30, 31], проте відомо досить мало про одночасне використання гідразидів разом з іншими сильними  $\sigma$  – донорними групами в лігандах зі змішаними наборами донорів. Комплекси з використанням наведених вище лігандів були приготовлені шляхом темплатного синтезу з використанням формальдегіду. Серед них найретельніше були досліджені  $[\text{Cu}^{\text{III}}(\text{froh}_{-3\text{H}})(\text{DMSO})]$  та  $[\{\text{Cu}(\text{dipy})\text{Cu}(\text{froh}_{-4\text{H}})\}_2]$  (результати їх рентгеноструктурного аналізу наведені на рис. 1.3.3. і 1.3.4.). Проведений електрохімічний аналіз показав, що одержаний ряд моноядерних комплексів на

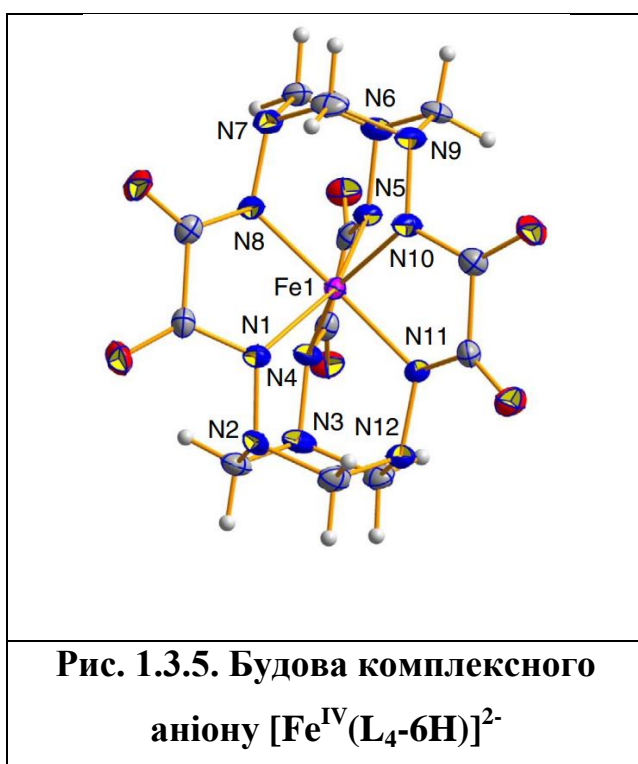
основі лігандів з амідною координацією проявляє досить ефективну термодинамічна стабілізація Cu (III). Однак, при порівнянні аналогічних результатів для комплексів, наведених вище, було помічено, що (рис. 1.3.2.) відбувається різкий зсув redox-потенціалу під час заміни депротонованих амідних груп на гідразидні. Це пояснюється їх сильнішими  $\sigma$  – донорними властивостями [29].



При обговоренні стабілізації високих ступенів окиснення гідразидами не можна не навести одержання стійкого комплексу заліза (IV) шляхом темплатного синтезу з окисненням повітрям [10], яке було згадано раніше. У галузі синтезу сполук заліза (IV) було досягнуто суттєвих результатів. В особливості, це помітно

за різноманітними сполуками класу Fe-TAML, що демонструють не лише надзвичайну стійкість до окиснення, але й проявляють себе у якості потужних каталізаторів у гомогенному синтезі [32].

Окрім обговореної раніше донорної здатності гідрозидних лігандів також слід зазначити (на прикладі ОХН) їх здатність до утворення цікавих клатрохелатів темплатним синтезом [33]. Клатрохелати суттєво покращують стабілізацію іону металу за рахунок замикання його у тривимірній макрополіциклічній лігандній порожнині [10, 33].



На основі ОХН було одержано цілу низку сполук зі стабільним іоном  $\text{Fe}^{4+}$ , одна з яких є об'єктом дослідження даної роботи. Реакційна здатність та можливі сфери використання подібних комплексів не є вивченими повністю, тому ця галузь координаційної хімії все ще дуже активно розвивається. Координаційні сполуки заліза (IV) проявляють себе як слабкі окисники і реагують лише з досить сильними відновниками, утворюючи відповідні клатрохелати заліза (III) [10].

За рахунок використання гідрозидних лігандів та темплатного синтезу було показано, що навіть досить рідкісні координаційні сполуки 3d-металів у високих ступенях окиснення можуть бути одержані досить просто шляхом використання комерційно доступних, дешевих методів синтезу за несподівано м'яких умов.

## РОЗДІЛ 2

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

#### 2.1. Вихідні речовини

Під час синтезу лігандів використовували: для OXH/L<sub>4</sub>: діетилмалонат, гідразин гідрат, етанол; для L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub>: ацилгідрозид, триетиламін, етанол, карбонат калію, DMF, метил йодид, дихлорметан, гідразин гідрат кваліфікації “чда” або “хч”.

Під час синтезу комплексних сполук як вихідні речовини використовували NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, NaOH, тетрабутил амоній, тетрафеніл арсоній, формалін (37%), оцтовий альдегід (та інші альдегіди) кваліфікації “чда” або “хч”.

#### 2.2. Методи дослідження синтезованих сполук

ІЧ-спектроскопія. Спектри отримані на спектрометрі Perkin Elmer ВХ-ІІ фірми Bruker в області 400-4000 см<sup>-1</sup> в таблетках KBr. Віднесення коливальних частот  $\nu_1(\text{N-H})$ ,  $\nu_2(\text{N-H})$  (коливання амідну та аміну гідрозидної групи відповідно), виконано на підставі порівняльного вивчення ІЧ-спектрів ліганду і відповідних комплексів.

ЯМР-спектроскопія. Спектри ЯМР на ядрах <sup>1</sup>H реєстрували при 294 К на імпульсному радіоспектрометрі Bruker AC-400 (400.13 МГц) з указаною робочою частотою для ядер <sup>1</sup>H і 399.98 МГц для <sup>13</sup>C. Для запису спектрів використовували розчини сполук в ДМСО-D<sub>6</sub>, внутрішній стандарт – ТМС. Хімічні зсуви виміряні у м.ч. в шкалі  $\delta$  відносно ТМС.

Рентгеноструктурний аналіз. Рентгеноструктурний аналіз комплексних сполук проводили на автоматичному дифрактометрі Bruker AXS CCD Smart 1000 ( $\psi$ -сканування) на MoK <sub>$\alpha$</sub> -випромінюванні при кімнатній температурі. Точні параметри елементарних комірок та матриці орієнтації були розраховані,

використовуючи метод найменших квадратів. Структури були розшифровані прямими методами з використанням програми Mercury.

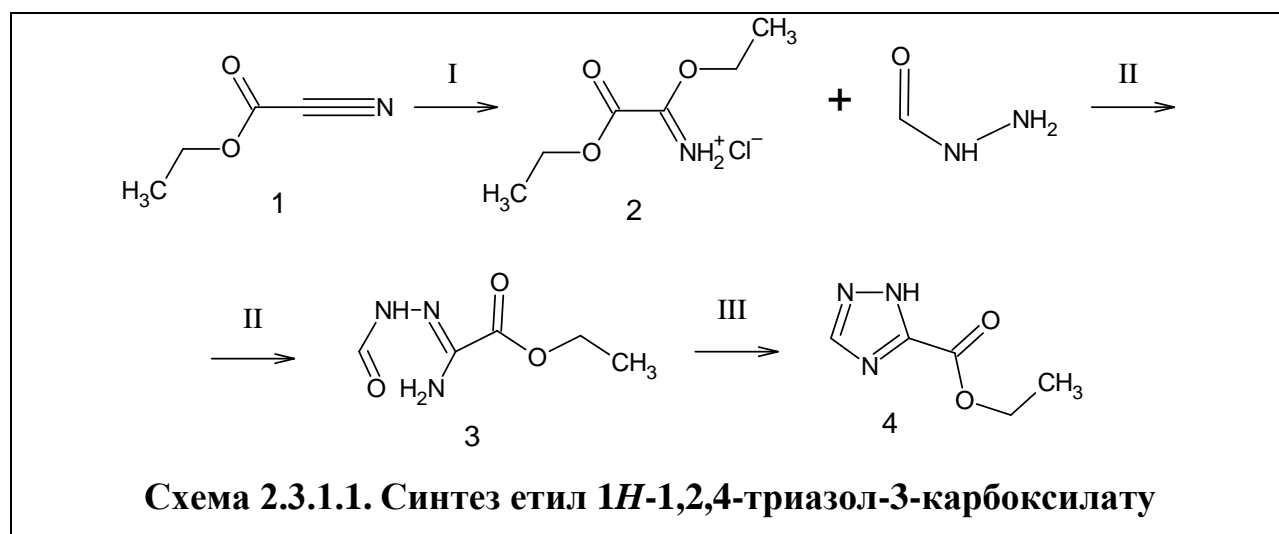
ESI-MS. Спектри ESI-HRMS знімалися на мас-спектрометрі Finnigan TSQ 700. Комплекси були розчинені у воді або у суміші вода/метанол (1:9) для приготування розчинів концентрацією  $10^{-4}$ – $10^{-6}$  М.

UV-VIS. Спектри поглинання знімалися на спектрофотометрі Varian Cary 50 на вказаних діапазонах у вказаних розчинниках при кімнатній температурі.

## 2.3. Синтез L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub>

### 2.3.1. Синтез етил 1*H*-1,2,4-триазол-3-карбоксилату

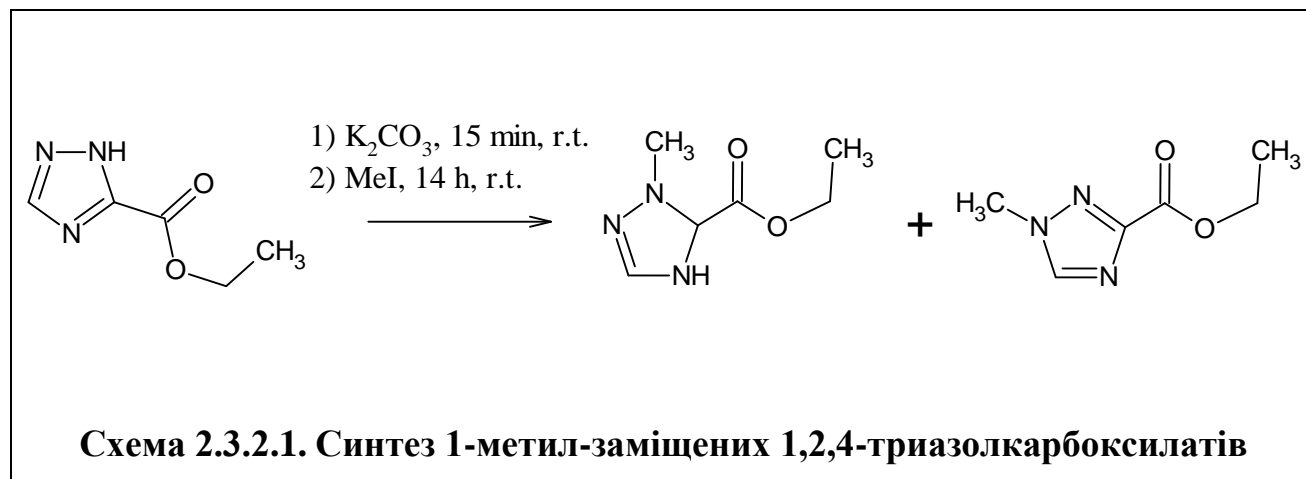
Формогідразид (25 ммоль) додавали до розчину 4.5 г (25 ммоль) карбетоксиформімідату **2**, синтезованого за стандартною методикою з етилціаноформату (**I**) [34], та 4.2 мл триетиламіну (30 ммоль) в етанолі (50 мл) (**II**). Реакційну суміш перемішували за кімнатної температури протягом 12 год та осаджений продукт **3** відфільтровували. Неочищений продукт промивали етанолом і використовували в наступному кроці без очищення. Перемішуванням сполуки **3** в розчині дифенільного етеру (50 мл) протягом 1 хв одержали сполуку **4** (**III**). Осаджений триазол **4** відфільтровували після падіння температури до 40 °С, промивали гексаном та перекристалізували з толуолу [35].



**Етил 1*H*-1,2,4-триазол-3-карбоксилат.** 3.2 г (89%), білі кристали, тп 171-173 °С. <sup>1</sup>Н ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ<sub>H</sub>= 8.65 (1H, s., CH Trz), 4.50 (2H, q., <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>= 7.2 Гц, OCH<sub>2</sub>), 1.45 (3H, t., <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>= 7.2 Hz, CH<sub>3</sub>). Розраховано для C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>: С, 42.55; Н, 5.00; N, 29.77. Знайдено: С, 42.78; Н, 4.93; N, 29.27. LC-MS знайдено m/z 141 [M+H]<sup>+</sup> [35].

### 2.3.2. Синтез 1-метил-заміщених 1,2,4-триазолкарбоксилатів

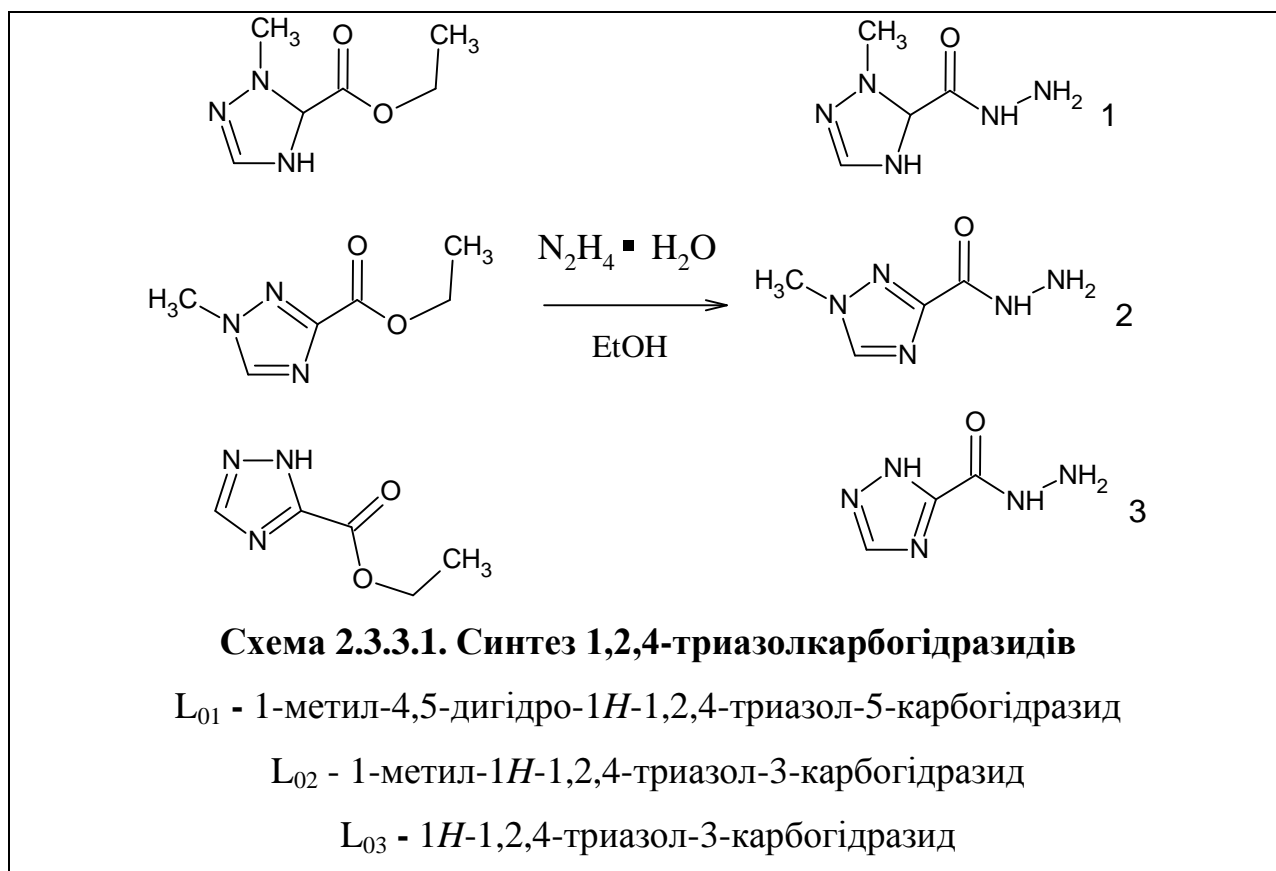
Етил 1*H*-1,2,4,-триазол-3-карбоксилат (5 ммоль) додавали до суспензії K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1.04 г, 7.5 ммоль) в DMF (10 мл) та результуючу суміш перемішували протягом 15 хв за кімнатної температури. Потім додавали MeI (890 мг, 6.25 ммоль) і одержану суміш перемішували за кімнатної температури протягом 14 год. Після цього реакційну суміш фільтрували та упарювали за зниженого тиску, розбавляли CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (25 мл), промивали водою (2 × 5 мл), та знову упарювали за зниженого тиску. Таким чином була отримана неочищена суміш сполук 1 і 2, яку розділяли колонною хроматографією, одержуючи 1-метил-4,5-дигідро-1*H*-1,2,4-триазол-5-карбоксилат та 1-метил-1*H*-1,2,4-триазол-3-карбоксилат.



### 2.3.3. Синтез 1,2,4-триазолкарбогідразидів

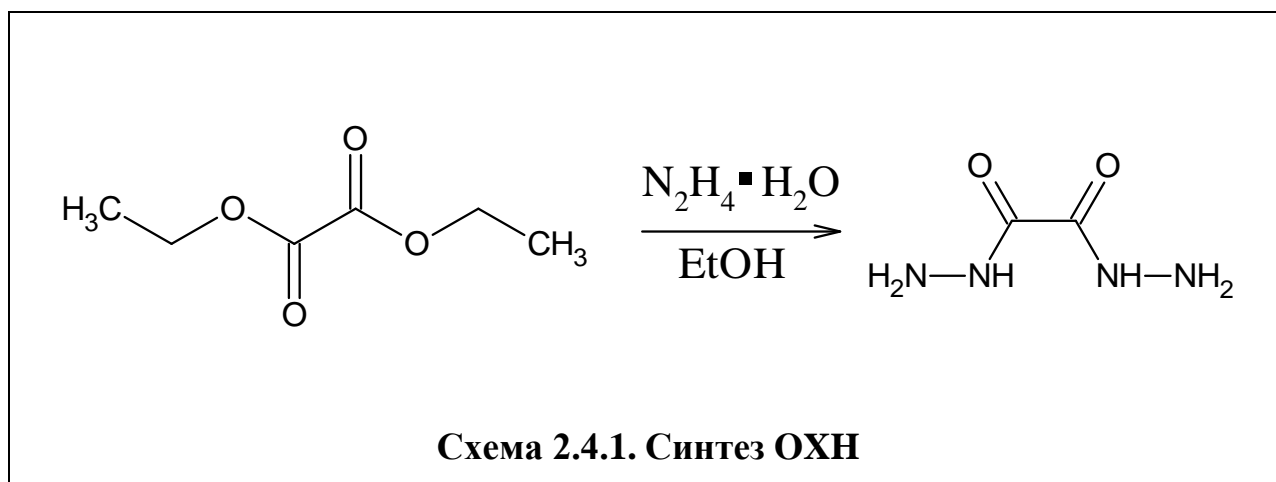
Перераховані раніше етил 1,2,4-триазолкарбоксилати (5 ммоль) розчиняли в етанолі та додавали N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (313 мг, 0.31 мл, 6.25 ммоль) та результуючу суміш перемішували протягом 1 год. Після її охолодження, утворений осад відфільтрували та промивали етанолом (10 мл) одержуючи L<sub>01</sub>, L<sub>02</sub> та L<sub>03</sub>

(відповідно до вихідної речовини), які потім використовувалися для темплатного синтезу  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$ .



## 2.4. Синтез ОХН

ОХН синтезували з діетил оксалату та гідазин гідрату в етанолі згідно з літературною методикою [36].



## 2.5. Координаційні сполуки на основі L1, L2, L3

**Загальна методика синтезу.** До розчину 0.02 ммоль солі відповідного металу у воді (20 мл) додавали відповідну до валентності металу еквівалентну кількість 1М NaOH (1-2 мл). Утворений гідроксид відфільтровували та промивали водою до нейтральності одержуваного фільтрату. Після цього готували його суспензію у водному розчині ліганду (0.6 ммоль): для синтезу L<sub>1</sub> використовували 1-метил-4,5-дигідро-1*H*-1,2,4-триазол-5-карбогідразид, для синтезу L<sub>2</sub> - 1-метил-1*H*-1,2,4-триазол-3-карбогідразид, для синтезу L<sub>3</sub> - 1*H*-1,2,4-триазол-3-карбогідразид. Через декілька хвилин додавали 1М NaOH (3 екв.) та формалін (0.3 мл). Одержану суміш перемішували протягом 1 год за температури 50 °С, після чого охолоджували, фільтрували та залишали на повільне упарювання. За необхідності очищення комплексу проводили висолюванням вказаними розчинниками.

**[Co(L<sub>1</sub>-4H)]·nH<sub>2</sub>O:** Вихідна речовина: CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. Після повільного упарювання утворилися синьо-зелені голкоподібні кристали.

**[Co(L<sub>2</sub>-4H)]·nH<sub>2</sub>O:** Вихідна речовина: CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. Після повільного упарювання утворився зелений аморфний осад, висолюванням ацетоном з води одержали зелені голкоподібні кристали.

**[Cu(L<sub>1</sub>-4H)]·nH<sub>2</sub>O:** Вихідна речовина: CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. Після висолювання ацетоном з води утворилися зелено-коричневі кристали.

**[Cu(L<sub>2</sub>-4H)]·nH<sub>2</sub>O:** Вихідна речовина: CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. Після висолювання метанолом з води утворилися зелені кристали.

**[Ni(L<sub>2</sub>-4H)]·nH<sub>2</sub>O:** Вихідна речовина: NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. Після повільного упарювання одержали коричневий монокристал, непридатний для рентгеноструктурного аналізу.

**[Ni(L<sub>1</sub>-4H)]·2H<sub>2</sub>O:** Вихідна речовина: NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. Після повільного упарювання одержали коричнеувато-зелений монокристал, придатний для рентгеноструктурного аналізу.

**[Fe(L<sub>1</sub>-6H)]·nH<sub>2</sub>O:** Замість NaOH під час синтезу використовували триетиламін (7 екв.). Проводили висолювання толуолом з ацетонітрилу, після якого одержали дрібні зелені кристали.

**[Cu(L<sub>3</sub>-4H)]·nH<sub>2</sub>O:** Висолюванням з води ацетоном одержали сині голкоподібні кристали.

## 2.6. Координаційні сполуки на основі ОХН

**Синтез (Ph<sub>4</sub>As)<sub>2</sub>[Fe(L<sub>oct</sub>-6H)].** До розчину 0.0238 г FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.088 ммоль) в метанолі (20 мл) додавали 0.545 мл тетрабутиламоній гідроксиду (7 екв.) та 0.0425 г ОХН (0.36 ммоль), розчиненого в 20 мл метанолу. Через 1 хв після початку реакції, до реакційної суміші додавали октаналь (0.36 мл, 3 екв.) і суміш перемішували 1 год за температури 50 °С. Після цього розчин відфільтровували та залишали на повільне упарювання, після якого були отримані безбарвні кристали та темно-зелений маслянистий осад. Кристали відокремили, а осад перерозчинили у метанолі і додали до нього малий надлишок розчину тетрафеніларсоній хлориду в метанолі та залишили на повторне упарювання, після якого було одержано темно-зелений аморфний осад.

**Синтез Na<sub>2</sub>[Fe(L<sub>but</sub>-6H)].** До розчину 0.0238 г FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.088 ммоль) у воді (10 мл) додавали 0.5 мл 1М NaOH та 0.0425 г ОХН (0.36 ммоль), розчиненого в 20 мл метанолу, в суміші з 0.5 мл 1М NaOH. Через 1 хв після початку реакції, до реакційної суміші додавали бутиловий альдегід (0.5 мл, надл.) і суміш перемішували 2 год за кімнатної температури. Після цього розчин відфільтровували та залишали на повільне упарювання, в результаті якого були одержані темно-коричневі голкоподібні кристали.

**Синтез  $(\text{Ph}_4\text{As})_2[\text{Fe}(\text{L}_4\text{-6H})]$ .** До розчину 0.0238 г  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.088 ммоль) в метанолі (40 мл) додавали 0.545 мл тетрабутиламоній гідроксиду (7 екв.) та 0.0425 г ОХН (0.36 ммоль), розчиненого в 40 мл метанолу. Через 1 хв після початку реакції, до реакційної суміші додавали охолоджений оцтовий альдегід (0.025 мл, надл.) і суміш перемішували 1 год за кімнатної температури. Після цього розчин відфільтровували та упарювали під пониженим тиском. Утворений осад перерозчиняли у воді та екстрагували хлороформом, відкидаючи органічний шар. Проекстрагований розчин концентрували на роторі, після чого додавали розчин 0.00148 г тетрафеніларсоній хлориду (надл.) в 10 мл води. Утворений розчин повторно екстрагували хлороформом та концентрували на роторі, після чого залишали на повільне упарювання, в результаті якого були одержані темно-зелені кристали.

**Синтез  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{L}_{\text{IV}}\text{-6H})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .** Даний комплекс заліза (IV) був синтезований згідно з методикою, наведеною у джерелі [10] з метою дослідження його каталітичних властивостей та стійкості до впливу зовнішніх чинників.

## РОЗДІЛ 3

### ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВИКОРИСТАНИХ ЛІГАНДІВ ТА КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК, ОДЕРЖАНИХ НА ЇХ ОСНОВІ (обговорення експериментальних даних)

#### 3.1. Спектральні характеристики комплексів

Результати ІЧ-спектроскопічних досліджень лігандів  $\text{L}_{01}$  і  $\text{L}_{02}$ , та синтезованих на їх основі координаційних сполук  $[\text{Cu}(\text{L}_1\text{-4H})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  та  $[\text{Co}(\text{L}_2\text{-4H})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  наведено в табл. 3.1.1. та 3.1.2.

Таблиця 3.1.1. Порівняння ІЧ-спектрів $L_{01}$ та $[Cu(L_1-4H)] \cdot nH_2O$		
	$\nu_1(NH)_{амід}$	$\nu_2(NH)_{амін}$
$L_{01}$	1680	~1680
$[Cu(L_1-4H)] \cdot nH_2O$	1793	-
$L_{02}$	1694	~1694
$[Co(L_2-4H)] \cdot nH_2O$	1822	-

Для смуги коливань  $\nu_1(NH)$  спостерігаються одночасно дві зміни на спектрі координаційної сполуки порівняно з спектром вільного ліганду: по-перше, відбувається дуже значний негативний зсув, що свідчить про координацію ліганду через амідні атоми нітрогену гідрозидної групи; по-друге, спостерігається зменшення її інтенсивності, практично до повного зникнення смуги, що свідчить про депротонування даного атому нітрогену. Така поведінка спостерігається як у випадку  $L_1$ , так і  $L_2$ , що є досить очікуваним результатом.

У той же час, смуга коливань  $\nu_2(NH)$ , що мають приблизно те саме положення, що і  $\nu_1(NH)$  зникає повністю для спектру координаційних сполук. Це пояснюється тим, що під час зшивання до макроциклічного ліганду аміногрупа повністю депротонується.

Аналогічна ситуація спостерігається для комплексів на основі ОХН, проте вона не є однаковою для усіх трьох комплексів. Координація ОХН за амідними атомами нітрогену гідрозидної групи не потребує підтвердження, оскільки вона була досить інтенсивно досліджена та продемонстрована для координаційних сполук заліза численну кількість разів. Для синтезованих сполук вона теж підтверджується, демонструючи приблизно таку саму залежність, як і для комплексів лігандів  $L_1$  і  $L_2$ , але при довжині хвилі  $1628 \text{ cm}^{-1}$ . Більш цікавим є те, як поводить себе смуга коливань тих атомів нітрогену, через які відбувається формування макроциклу. У випадку  $L_4$  та  $L_{but}$  очікуване зниження інтенсивності спостерігається такою ж мірою, як і у попередніх прикладах. Однак, на спектрі

$(\text{Ph}_4\text{As})_2[\text{Fe}(\text{L}_{\text{oct}}-6\text{H})]$  зниження інтенсивності є набагато менш помітним. Це пояснюється тим, що під час утворення макроциклу, лише 2 атоми нітрогену зшиваються лише одним октаналем для кожної гідразидної групи. Це пов'язано з тим, що октаналь має набагато більший вуглецевий ланцюг, який викликає стеричні затруднення проникнення ще двох молекул альдегіду у цикл. З цієї ж причини одержана з ним сполука дуже погано утворює кристали.

Депротонування гідразидної групи в випадку  $\text{L}_1$  можна також довести використанням ПМР-спектроскопії:

<b>Таблиця 3.1.2. Віднесення смуг в ПМР-спектрі <math>\text{L}_{01}</math></b>		
Хім. зсув, м. д.	Інтегральна інтенсивність	Віднесення
4.1	3	$\text{CH}_3$
4.6	2	$\text{NH}_2$
8.0	1	NH

На спектрі  $[\text{Ni}(\text{L}_1-4\text{H})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  спостерігаються наступні зміни:

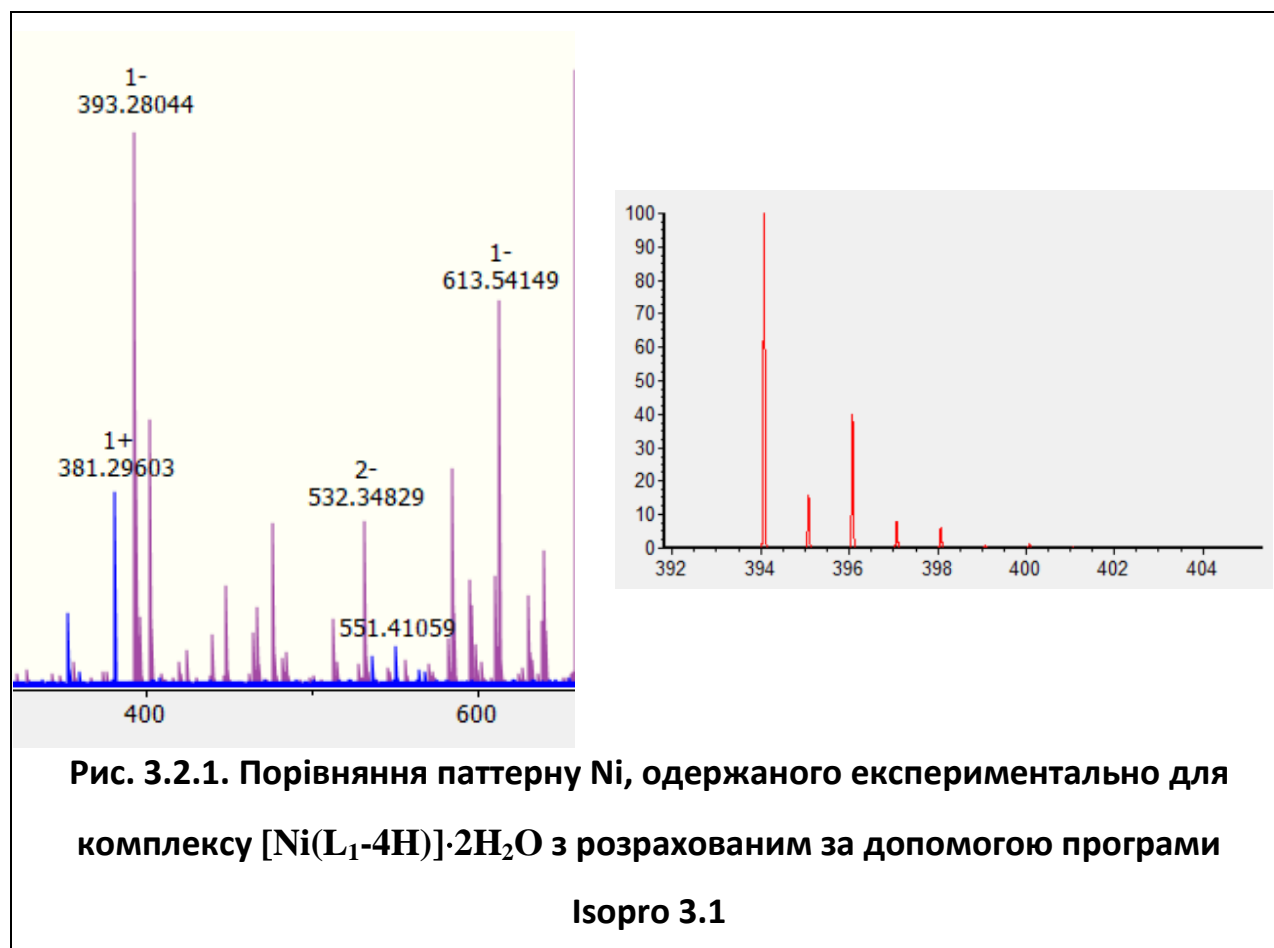
- 1) Пік при 4.6 м. д. практично повністю зникає, що свідчить про депротонування  $\text{NH}_2$ -фрагменту гідразидної групи, що відбувається під час введення формальдегідної зшивки;
- 2) Пік при 8.0 м. д. теж зазнає зниження інтенсивності та зсувається до 9.0 м. д., що є наслідком координації;
- 3) З'являється пік при 4.3 м. д. з інтегральною інтенсивністю 2, що відповідає містковим  $\text{CH}_2$ -групам та підтверджує утворення макроциклу.

### **3.2. Результати ESI мас-спектрометричних досліджень**

Метод ESI мас-спектрометрії дає змогу більш повно дослідити комплексоутворення не тільки у водних, а й у інших розчинах. Основна перевага методу полягає у дуже м'якій іонізації досліджуваної речовини (фактично йде

мова про протонування чи депротонування), майже відсутній фрагментації, що уможливорює спостереження у спектрах комплексних іонів з різним ступенем дисоціації або протонованих чи депротонованих нейтральних молекул. На відміну від методу рН-потенціометричного титрування метод ESI мас-спектрометрії дає можливість встановлення ядерності комплексів для елементів, які не є моноізоотопними і ізотопи наявні в відчутних кількостях.

ESI мас-спектрометричне дослідження комплексоутворення з  $L_1$  з іонами нікелю (II) дало змогу зафіксувати існування частинок з профілями паттернів, характерними для ізоотопного розподілу Ni (рис. 3.2.1.).



Як можна помітити, відповідність даних паттернів є досить задовільною. Сигнал 393.28044 1- добре співставляється з частинкою  $[Ni(L_1-4H)] - 1H^+$ , а сигнал при 532.34829 2- можна співставити з  $[Ni(L_1-4H)L_{01}] - 1H^+$ . Аналогічно було проаналізовано комплекс  $[Ni(L_2-4H)] \cdot nH_2O$  з одержанням відповідності паттерну Ni (II) 393.7590 1+, який відповідає частинці  $[Ni(L_2-4H)] + 1H^+$ .

Для сполуки кобальту  $[\text{Co}(\text{L}_2\text{-4H})]\cdot n\text{H}_2\text{O}$  було одержано лише один сигнал при 393.70825 1+, який відповідає частинці  $[\{\text{Co}(\text{L}_2\text{-4H})\} + 1\text{H}^+]^+$ . Виходячи з одержаного значення молекулярної маси, можна стверджувати про те, що з лігандом  $\text{L}_2$  кобальт утворює плоскоквадратний комплекс з КЧ 4, оскільки координація ще одного  $\text{L}_{01}$  суттєво підвищила б масу. Це може бути виявленням високої міцності макроциклу, оскільки він зкоординував кобальт у плоску геометрію замість більш типової октаедричної.

Було проведено вивчення ряду сполук міді з наступними результатами:

У ESI мас-спектрі  $[\text{Cu}(\text{L}_1\text{-4H})]\cdot n\text{H}_2\text{O}$  знайдено і проінтерпретовано паттерн з співвідношенням  $m/z - 399.29608$ , що відповідає катіону  $[\{\text{Cu}(\text{L}_1\text{-4H})\} - \text{H}^+]^+$ .

У ESI мас-спектрі  $[\text{Cu}(\text{L}_2\text{-4H})]\cdot n\text{H}_2\text{O}$  знайдено і проінтерпретовано паттерн з співвідношенням  $m/z - 397.6467$ , що відповідає аніону  $[\{\text{Cu}(\text{L}_2\text{-4H})\} - 1\text{H}^+]^+$ .

У ESI мас-спектрі  $[\text{Cu}(\text{L}_3\text{-4H})]\cdot n\text{H}_2\text{O}$  знайдено і проінтерпретовано паттерн з співвідношенням  $m/z - 369.7854$ , що відповідає катіону  $[\{\text{Cu}(\text{L}_3\text{-4H})\} - \text{H}^+]^+$ .

Для  $[\text{Fe}(\text{L}_1\text{-6H})]\cdot n\text{H}_2\text{O}$  наявний паттерн з відношенням  $m/z - 547.2254$ , який відповідає аніону  $[\{\text{Fe}(\text{L}_1\text{-6H})\} - \text{H}^+]^-$ .

Для координаційних сполук заліза з ОХН інтерпретовані такі паттерни:

$(\text{Ph}_4\text{As})_2[\text{Fe}(\text{L}_4\text{-6H})]$  – присутнік пік з відношенням  $m/z - 560.7806$ , який співставлений з частинкою  $[\{\text{Fe}(\text{L}_4\text{-6H})\} - \text{H}^+]^-$ .

$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{L}_{\text{but}}\text{-6H})]$  – знайдено і проінтерпретовано паттерн 728.5823 1+, який відповідає катіону  $[\text{Fe}(\text{L}_{\text{but}}\text{-6H}) - \text{H}^+]^+$ .

$(\text{Ph}_4\text{As})_2[\text{Fe}(\text{L}_{\text{oct}}\text{-6H})]$  – знайдено і проінтерпретовано паттерн з  $m/z - 560.062$ , який відповідає аніону  $[\{\text{Fe}(\text{L}\text{-6H})\} - \text{H}^+]^-$ , у якому, згідно зі значенням маси, не завершено утворення макроциклу і зшивка проведена лише для двох атомів нітрогену, що узгоджується з даними, одержаними спектральними методами аналізу.

### 3.3. Кристалічна та молекулярна будова $[\text{Ni}(\text{L}_1\text{-4H})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Молекулярна будова і схема нумерації атомів комплексу  $[\text{Ni}(\text{L}_1\text{-4H})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  зображена на рис. 3.3.1, вибрані параметри зв'язків представлені в табл. 3.3.1. Сполука складається з нейтральної комплексної частинки та двох молекул води, що зв'язані з нею водневими зв'язками. Комплексна частинка містить двічі депротонований за рахунок координації ліганд: по гідразидній групі та по триазольному кільцю. Крім того, ліганди  $\text{L}_{01}$  депротонуються по гідразидній групі під час замикання макроциклу.

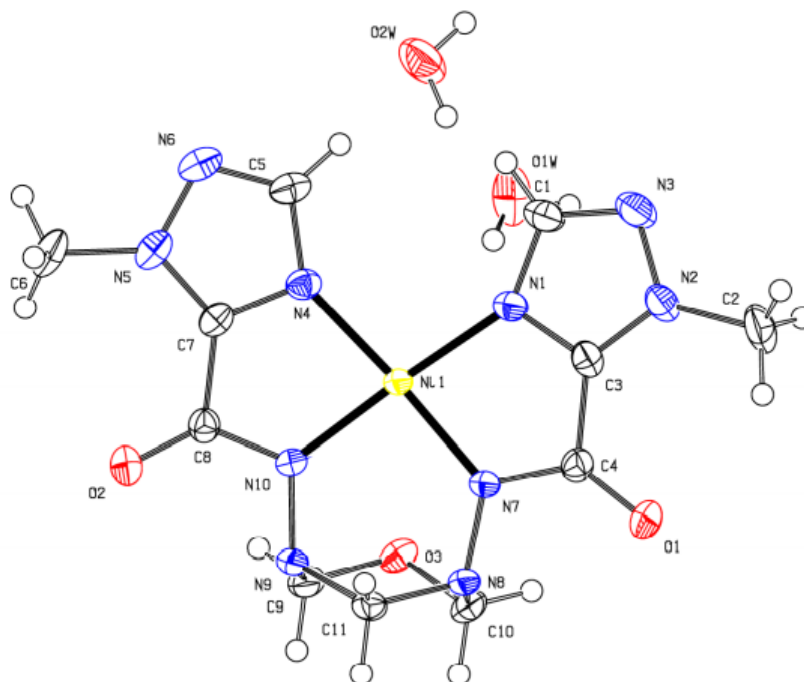


Рис. 3.3.1.1. Молекулярна будова  $[\text{Ni}(\text{L}_1\text{-4H})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Таблиця 3.3.1.1. Довжини зв'язків (Å) і величини валентних кутів (°) для  $[\text{Ni}(\text{L}_1\text{-4H})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Ni(1)-N(1)	1.908	N(4)-Ni(1)-N(1)	99.71
Ni(1)-N(4)	1.911	N(4)-Ni(1)-N(10)	82.96
Ni(1)-N(7)	1.880	N(10)-Ni(1)-N(7)	93.91
Ni(1)-N(10)	1.874	N(1)-Ni(1)-N(7)	83.44

Атом Ni знаходиться в плоскоквадратному макроциклічному (може розглядатися як псевдомакроциклічне) від чотирьох атомів азоту. Структура стабілізується за рахунок макроциклічного ефекту та донорних властивостей гідразидної групи.

Відстані N-Ni дещо не відповідають характерним комплексам нікелю, що містять подібні донорні атоми. Валентні кути також відрізняються від очікуваного значення у 90 °. Це може бути пов'язано з тим, що зшивка, якою утворюється макроцикл не є симетричною стосовно площини комплексу, крім того, нею може здійснюватися стеричний опір на зв'язки макроциклу, за рахунок чого він зазнає викривлення, яке проявляється у несиметричних довжинах координаційних зв'язків та величинах кутів.

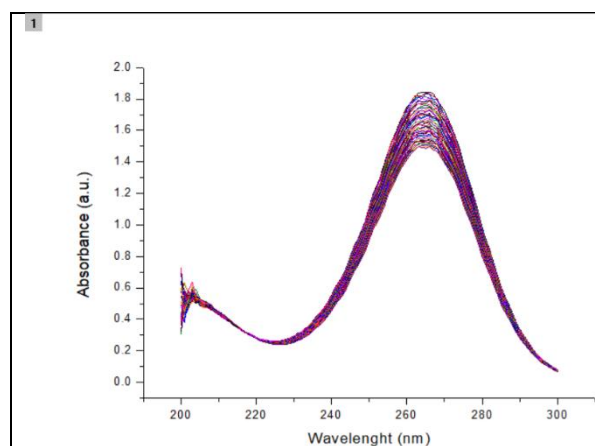
### 3.4. Дослідження каталітичних властивостей $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{L}_4\text{-6H})]$

Комплекси заліза (IV) мають широке коло можливих використань у сфері каталізу. Зокрема, було запропоновано використання  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{L}_4\text{-6H})]$  у якості каталізатора у приладах, призначених для окиснення води і сформовані навколо роботи від сонячної енергії, що використовували  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (bpy: 2,2'-біпіридин) як збирач світла та персульфату у якості жертвовного акцептора електронів [37].

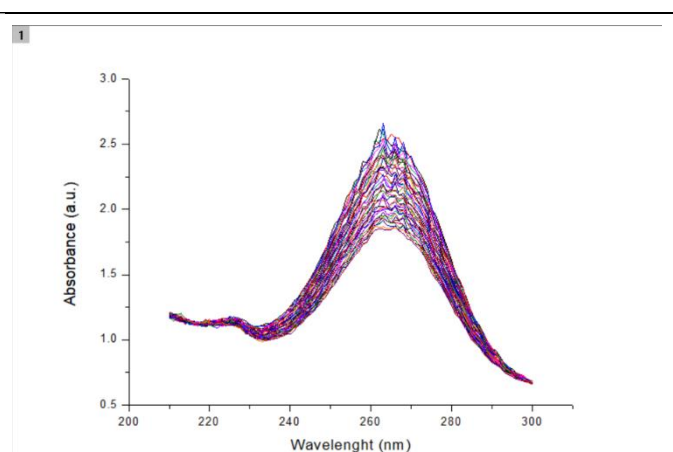
В межах даної роботи каталітична здатність  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{L}_4\text{-6H})]$  була перевірена на прикладі окиснення аскорбінової кислоти. Експеримент був поставлений згідно з направленнями із методик, доступних у літературі [38].

Проходження реакції моніторили шляхом знімання кінетичних спектрів поглинання UV-VIS на діапазоні 200-300 нм. Було встановлено, що оптимальний діапазон рН становить 10.00 – 11.5 рН (рН розчинів було виміряно цифровим рН-метром Schott). Під час проведення досліду розчин було відтитровано до значення рН 10.53, яке було зафіксовано у буфері Tris-HCl (0.394 г в 50 мл води). Концентрація використаного розчину  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{L}_4\text{-6H})]$  становила  $2.39\text{E-6}$  М.

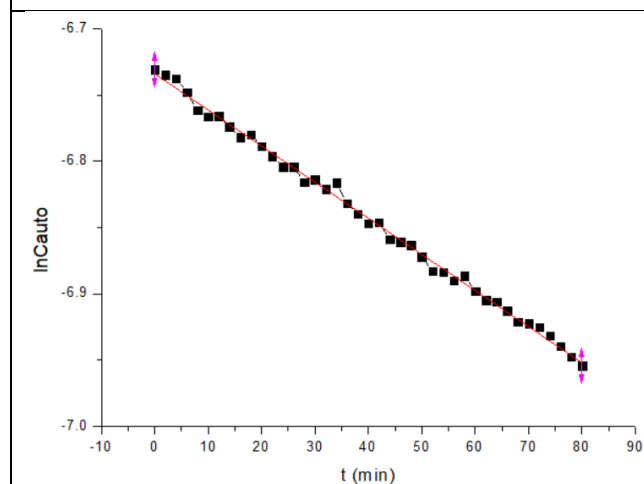
Після приготування буферного розчину до нього було додано 0.088 г аскорбінової кислоти, після чого одразу ж почали дослід. Буферний розчин було перенесено в дві кювети: одна для запису процесу автоокиснення для порівняння, в іншу – додали 3 мл розчину  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{L}_4\text{-6H})]$ , після чого розпочався запис спектрів поглинання. Запис проводили в режимі Scanning Kinetics протягом 1 год 30 хв. Одержані залежності наведено на рис. 3.4.1. та рис. 3.4.2.



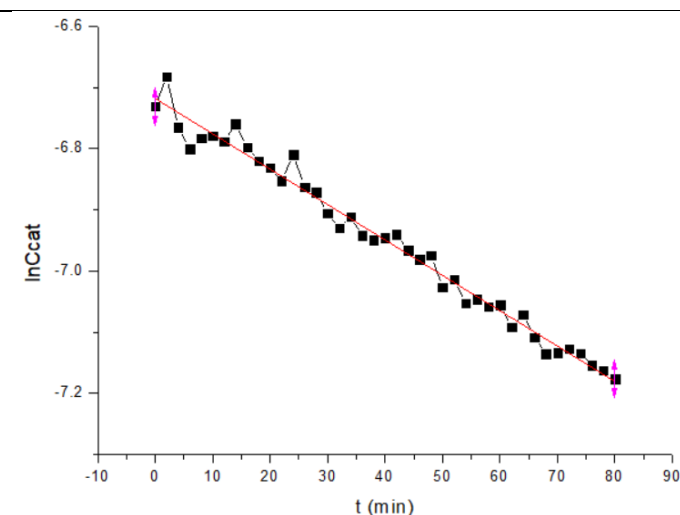
**Рис. 3.4.1. Спектр поглинання автоокиснення аскорбінової кислоти.**



**Рис. 3.4.2. Спектр поглинання окиснення аскорбінової кислоти, каталізованого  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{L}_4\text{-6H})]$**



**Рис. 3.4.3. Залежність  $\ln[C]=f(t)$  для автоокиснення аскорбінової кислоти**



**Рис. 3.4.4. Залежність  $\ln[C]=f(t)$  для каталітичного окиснення аскорбінової кислоти**

Як можна помітити з рисунків, початковий максимум інтенсивності порівняльного розчину аскорбінової кислоти становив  $\sim 1.9$  a.u. Через півтори

години він опустився до значення  $\sim 1.55$  а.о. З іншого боку, розчин, до якого додали комплекс заліза (IV) мав початкову інтенсивність  $\sim 2.65$  а.о. На момент закінчення дослідження інтенсивність становила  $\sim 1.8$  а.о. Використовуючи ці значення та рівняння калібрувального графіку залежності  $D=f(C)$  для окиснення аскорбінової кислоти були обраховані значення концентрації в кожний момент часу, на основі яких були побудовані залежності типу  $\ln[C]=\ln[C_0] - kt$ . Як автоокиснення, так і каталітичне окиснення в даному випадку проходять за реакцією першого порядку, тому були одержані спадаючі лінійні залежності (рис. 3.4.3. і рис. 3.4.4.), з яких були знайдені значення констант реакцій. Обчислені значення константи реакції для автоокиснення та каталізу відповідно:  $k_{\text{auto}}=0.00272 \text{ хв}^{-1}$ ;  $k_{\text{cat}}=0.0057 \text{ хв}^{-1}$ .

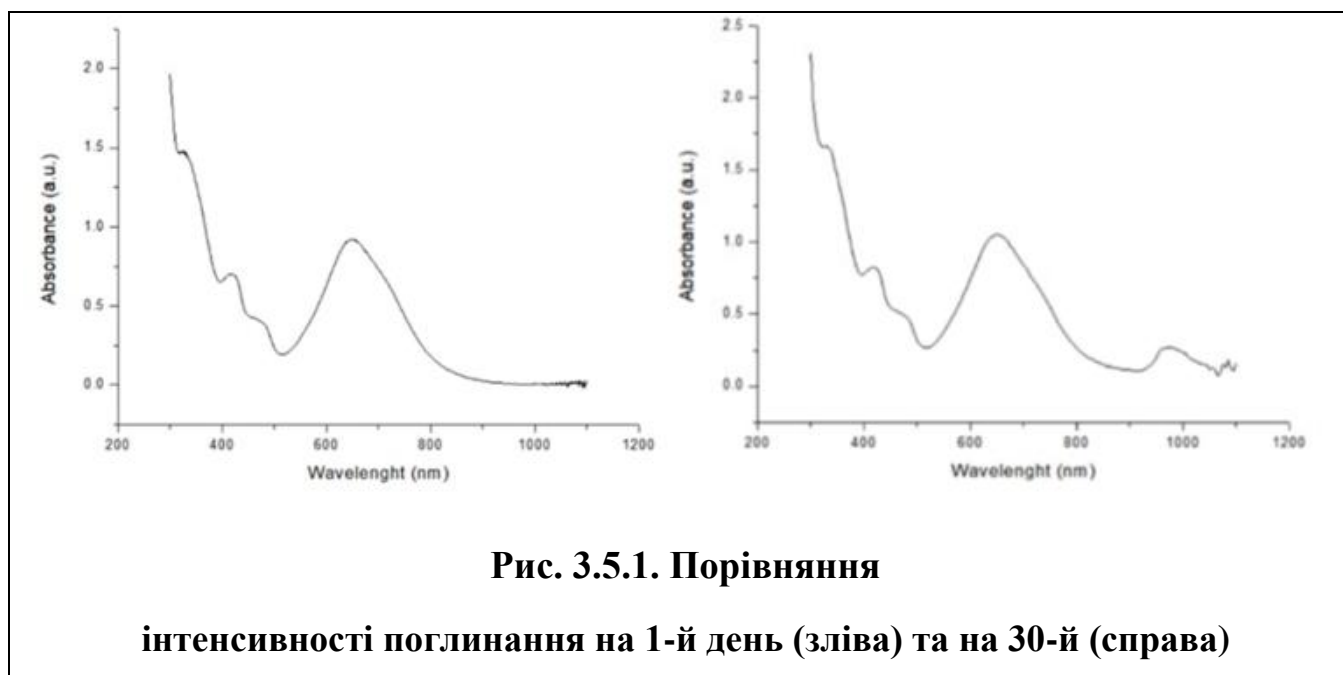
Безумовно, умови даного дослідження не є оптимальними для вивчення кінетики через недостатньо довгий час проведення дослідження та використання неоптимальних методів проведення обрахунків. Однак, даний дослід не ставив за мету поглиблене дослідження кінетики реакції окиснення аскорбінової кислоти, а проводився з ціллю суто продемонструвати прискорення окиснення шляхом використання  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{L}_4\text{-6H})]$  у якості каталізатора. Що, як можна судити зі значень обрахованих констант реакцій, вдалося підтвердити.

### 3.5. Дослідження стійкості $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{L}_4\text{-6H})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ у присутності KCN

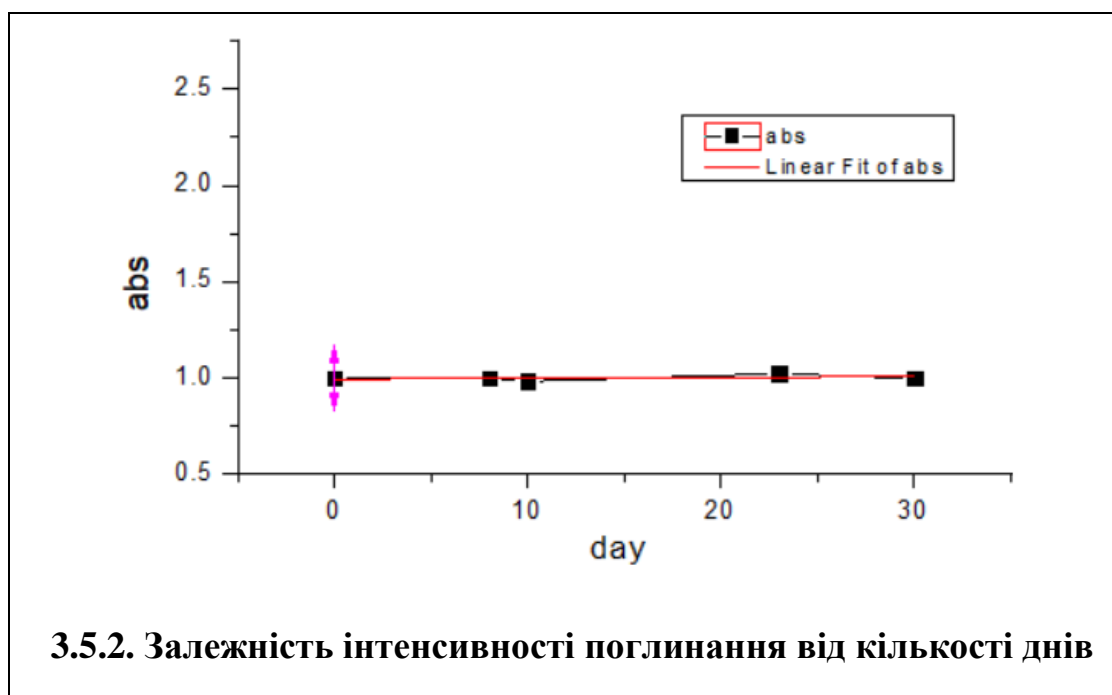
Одним з найважливіших питань, що потребують вирішення у галузі координаційних сполук заліза (IV) є підвищення їх стійкості. Це стосується як їх стійкості за н.у., так і під дією зовнішніх чинників. Більшість комплексів 3d-металів у високих ступенях окиснення мають здатність не розкладатися лише у дуже точно підібраних розчинниках або інших типах систем. Важливою особливістю комплексу  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{L}_4\text{-6H})]$  було не лише те, що він синтезується окисненням повітрям, а й той факт, що за ним спостерігалася дуже послідовна стабільність у широкому колі умов.

Так, виділені клатрохелати заліза виявилися на подив стабільними як у водних/неводних розчинах, так і у твердому стані. Спектральний моніторинг UV–Vis водного розчину концентрацією  $10^{-4}$  М при рН 7.0 показав відсутність будь-якого зменшення інтенсивності на протязі 6 місяців, а при рН 1.0 і 13.0 загальний спад інтенсивності становив <3% на протязі 30 днів [10].

Ціанід-іон є одним з найбільш агресивних агентів по відношенню до комплексів 3d-металів у високих ступенях окиснення. Для перевірки стабільності  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{L}_4\text{-6H})]$  у його присутності було проведено UV-Vis моніторинг їх суміші на протязі 30 днів. Порівняння спектру, знятого в перший день досліду і спектру, знятого на тридцятий, наведено на рис. 3.5.1.



Як можна помітити, максимум поглинання знаходиться при  $\sim 650$  нм та становить  $\sim 1$  в обох випадках без виявлення суттєвого падіння поглинання, яке б свідчило про розкладання комплексу. Графік залежності інтенсивності від часу наведено на рис. 3.5.2.



З графіку видно, що відбуваються деякі несуттєві флуктуації значень (які можна списати на похибку приладу або людський фактор), проте тенденція до постійного спаду поглинання відсутня. Лінеаризована версія залежності добре відображає статичний стан, у якому перебуває розчин. Виходячи з цього, можна стверджувати про стійкість  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{L}_4\text{-6H})]$  до впливу  $\text{CN}^-$ .

## ВИСНОВКИ

1. Синтезовано та спектрально охарактеризовано ряд комплексів 3d-металів з використанням макроциклічних лігандів гідразидного типу  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$ .
2. Синтезовано та охарактеризовано ряд модифікацій комплексу заліза з ОХН з метою перевірки здатності гідразидного ліганду до стабілізації ступеня окиснення заліза  $4^+$  в межах інших макроциклічних систем.
3. Структурно охарактеризовано  $[\text{Ni}(L_1-4\text{H})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .
4. Досліджено каталітичні властивості  $\text{Na}_2[\text{Fe}(L_4-6\text{H})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  на прикладі кінетики окиснення аскорбінової кислоти.
5. Досліджено стійкість  $\text{Na}_2[\text{Fe}(L_4-6\text{H})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в присутності  $\text{CN}^-$ -аніонів.

**СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ:**

1. Devadas B., Periasamy A. P., Bouzek K.. A review on poly(amidoamine) dendrimer encapsulated nanoparticles synthesis and usage in energy conversion and storage applications. *Coord. Chem. Rev.* 2021, V. 444, 214062.
2. Yu H., Guo Y., Zhu W., Havener K., Zheng X. Recent advances in 1,8-naphthalimide-based small-molecule fluorescent probes for organelles imaging and tracking in living cells. *Coord. Chem. Rev.* 2021, V. 444, 214019.
3. Shi X., Shan Y., Du M., Pang H. Synthesis and application of metal-organic framework films. *Coord. Chem. Rev.* V. 444, 2021, 214060.
4. Ansari A. A., Parchur A. K., Nazeeruddin M.K., Tavakoli M. M. Luminescent lanthanide nanocomposites in thermometry: Chemistry of dopant ions and host matrices. *Coord. Chem. Rev.* 2021, V. 444.
5. Solomon, E. I. et al. Geometric and electronic structure/function correlations in non-heme iron enzymes. *Chem. Rev.* 2000, 100, 235–350.
6. Costas, M., Mehn, M. P., Jensen, M. P. & Que, L. Dioxygen activation at mononuclear nonheme iron active sites: enzymes, models, and intermediates. *Chem. Rev.* 2004, 104, 939–986.
7. Nam, W. High-valent iron(IV)–oxo complexes of heme and non-heme ligands in oxygenation reactions. *Acc. Chem. Res.* 2007, 40, 522–531.
8. Groves, J. T. High-valent iron in chemical and biological oxidations. *J. Inorg. Biochem.* 2006, 100, 434–447.
9. Hohenberger, J., Ray, K. & Meyer, K. The biology and chemistry of high-valent iron-oxo and iron-nitrido complexes. *Nat. Commun.* 2012, 3, 720.
10. Fritsky I. O., Tomy, S., Shylin, S., Bykov, D. *et al.* Indefinitely stable iron(IV) cage complexes formed in water by air oxidation. *Nat. Commun.* 2017, 8, 14099.
11. Lawrance G. A., Manning T. M., Skelton B. W., White A. H. Co-ordinated Ether Formation in the Metal-directed Condensation and Macrocyclization of Formaldehyde, Ethanolamine, and a Polyamine. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1988, 1344-1345.

12. Pătrașcu, E., Badea, M., Čelan Korošič, N. *et al.* Insight on spectral, thermal and biological behaviour of some Cu(II) complexes with saturated pentaazamacrocyclic ligands bearing amino acid residues. *J Therm Anal Calorim.* 2021, 143, 173–184.
13. Gamil A.A. Al-Hazmi, Nashwa El- Metwally. A series of nickel (II) complexes derived from hydrazide derivatives, electrochemical, thermal and spectral studies. *Arabian Journal of Chemistry.* 2017, V. 10, Suppl. 1, S1003-S1013.
14. Fritsky I. O., Kozłowski H., Sadler P. J. Template synthesis of square-planar nickel(II) and copper(III) complexes based on hydrazide ligands. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1998, 3269–3274.
15. E. Colacio, J. M. Domingues-Vera, A. Escuer, R. Kivekäs, M. Klinga, J.-M. Moreno and A. Romerosa, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997, 1685.
16. C. Ring, E. Sun, J. McKerrow, G. Lee, P. Rosenthal, I. Kuntz and F. Cohen, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1993, 90, 3583.
17. P. Pec, A. Haviger, D. Kopecna and I. Frebort, *J. Enzyme Inhibition*, 1992, 6, 243.
18. P. Comba, Y. D. Lampeka, A. Y. Nazarenko, A. I. Prikhod'ko, H. Pritzkow, J. Taraszewska. Cooperative Effects in the Binding of Substrates to Nickel(II) and Nickel(III) Complexes with a Bis(macrocyclic) Ligand. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2002, 1871-1882.
19. Fritsky I. O. New ring-closure reaction involving co-ordinated amide group. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, 825–826.
20. Kukushkin V.Yu., Pombeiro A.J.L. Oxime and oximate metal complexes: unconventional synthesis and reactivity. *Coord. Chem. Rev.* 1999, V.181, 147-175.
21. McDonald M.R., Fredericks F.C., Margerum D.W. Characterization of Copper(III)-Tetrapeptide Complexes with Histidine as the Third Residue. *Inorg. Chem.* 1997, 36(14), 3119-3124.

22. Sigel H., Martin R.B. Coordination properties of the amide bond. Stability and structure of metal ion complexes of peptides and related ligands. *Chem. Rev.* 1982, V.82, № 4, 385-426.
23. Гербелеу Н.В., Арион В.Б. Темплатный синтез макроциклических соединений. - К.: "Штиица", 1999. - 376 с.
24. Дударенко М.М. Координаційні сполуки нікелю(II) та міді(II) з бідентатними лігандами оксимного, амідного та гідроксаматного типів. Дисс...канд. хім. наук. - Київ, КНУ. - 2002. - 140 с.
25. Chanda, A. et al. (TAML)FeIV=O Complex in aqueous solution: synthesis and spectroscopic and computational characterization. *Inorg. Chem.* 2008, 47, 3669–3678.
26. Tiago de Oliveira, F. et al. Chemical and spectroscopic evidence for an FeV-Oxo complex. *Science.* 2007, 315, 835–838.
27. Kostka, K. L. et al. High-valent transition metal chemistry. Moessbauer and EPR studies of high-spin ( $S = 2$ ) iron(IV) and intermediate-spin ( $S = 3/2$ ) iron(III) complexes with a macrocyclic tetraamido-N ligand. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 6746–6757.
28. Fritsky, I. O. et al. Efficient stabilization of copper(III) in tetraaza pseudo-macrocyclic oxime-and-hydrazide ligands with adjustable cavity size. *Chem. Commun.* 2006, 4125–4127.
29. Fritsky I. O., Kozłowski H., Kanderl O. M., Haukka M., Swiatek-Kozłowska J., Gumienna-Konteckab E., Meyer F. Efficient stabilization of copper(III) in tetraaza pseudo-macrocyclic oxime-and-hydrazide ligands with adjustable cavity size. *Chem. Commun.*, 2006, 4125–4127.
30. I. O. Fritsky, H. Kozłowski, P. J. Sadler, O. P. Yefetova, J. Swiatek-Kozłowska, V. A. Kalibabchuk and T. Glowiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1998, 3269–3274.
31. G. R. Clark, B. W. Skelton and T. N. Waters, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1972, 1163; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1976, 1528.

32. Ellis, W. C., McDaniel, N. D., Bernhard, S. & Collins, T. J. Fast water oxidation using iron. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 10990–10991.
33. Voloshin, Y. Z., Kostromina, N. A. & Kramer, R. *Clathrochelates: synthesis, structure and properties* (Elsevier, 2002).
34. P. Vemishetti, R.W. Leiby, E. Abushanab, R.P. Panzica, J. *Heterocycl. Chem.* 1988, 25, 2, 651–654.
35. Khomenko D. M., Doroschuk R. O., Lampeka R. D. Efficient Synthesis Of 5-Substituted Ethyl 1,2,4-Triazole-3-Carboxylates. *Fr.-Ukr. J. Chem.* 2016, V.4, Issue 2.
36. G. Schofer and N. Schwan, *Chem. Ber.*, 1895, 51, 180.
37. Sergii I. Shylin, Mariia V. Pavliuk, Luca D'Amario, Igor O. Fritsky and Gustav Berggren. Photoinduced hole transfer from tris(bipyridine)ruthenium dye to a high-valent iron-based water oxidation catalyst. *Faraday Discuss.*, 2019, 215, 162.
38. Igor O. Fritsky, József S. Papa, Łukasz Szywriel, Magdalena Rowinska-Zyrek, Konstantin Nikitin, Henryk Kozłowski. An efficient copper(III) catalyst in the four electron reduction of molecular oxygen by 1-ascorbic acid. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 334 (2011) 77–82.