

РОЗВИТОК ДОСЛІДЖЕНЬ ХІМІЇ КООРДИНАЦІЙНИХ СПЛУК В ІЗНХ ІМ. В. І. ВЕРНАДСЬКОГО НАН УКРАЇНИ: ВІД 30-Х рр. ХХ СТОЛІТТЯ ПО СЬОГОДНІ (частина 2)

Л. Б. Коваль, О. К. Трунова*, В. І. Пехньо

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, Київ 03142,
просп. Акад. Палладіна, 32/34

*e-mail: trelkon@gmail.com

В огляді розглянуто основні етапи розвитку хімії координаційних сполук в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України з нагоди 90-річчя його заснування. Представлено огляд комплексних сполук *p*, *d*, *f*-металів із різними класами лігандів (неорганічних та органічних), особливості їхнього синтезу, дослідження будови та властивостей отриманих сполук, міститься актуальний матеріал про використання синтезованих комплексів для створення функціональних матеріалів різного призначення.

Ключові слова: координаційні сполуки, рідкоземельні елементи, *d*-метали, платинові метали, ліганди.

Початок огляду в № 11 за 2021 рік.

Низку робіт Н. А. Костроміної, Я. З. Волошина, Ю. А. Малетіна та їхніх колег у 90-х рр. і пізніше було присвячено дослідженням координаційних сполук, конструюванню гетероядерних, макроциклічних, макробіциклічних сполук і клатрохелатів із використанням темплатного синтезу. В опублікованих наукових виданнях [54, 55] автори розглянули основні поняття хімії координаційних сполук, навели огляд окремих класів координаційних сполук, їхню номенклатуру, методи дослідження. Описано основні принципи синтезу інерт-

них і лабільних комплексів, кінетику і механізм реакцій заміщення лігандів, ізомерію комплексних іонів. Велику увагу приділено хімії лабільних комплексних частинок, факторам, що впливають на їхню стійкість, способам визначення констант стійкості комплексних сполук у розчині. У монографії про клатрохелати, яку присвячено новому класу тривимірних координаційних сполук – макробіциклічним комплексам із капсульованим іоном металу (клатрохелатом), наведено не тільки літературні дані, а й роботи авторів книги – співробітників Інституту Н. А. Костроміної, Я. З. Волошина. Книгу у 2002 році було опубліковано

англійською мовою міжнародним видавництвом “Elsevier” (Амстердам, Данія).

Вже у перших працях Н. А. Костроміної, Я. З. Волошина та Н. Б. Субботіна із синтезу та дослідження фізико-хімічних властивостей клатрохелатів та фталоціанінів було розроблено темплатний синтез борвмісних диоксиматів заліза(II), який надалі застосовували для одержання різних класів клатрохелатів. Далі було розроблення методів синтезу фталоціанінів шляхом спікання реагентів: синтез безметального фталоціаніну із замісниками на периферії макроциклу, а також деяких змішанолігандних монофталоціанінів РЗЕ (β -дикетонато- та ацетато- і дифталоціанінів РЗЕ несиметричної будови [56, 57].

Встановлено, що в ряду монофталоціанінів РЗЕ природа центрального атома не впливає на положення смуг в електронних спектрах поглинання. Для дифталоціанінів РЗЕ досліджено вплив зменшення симетрії на властивості ЕСП. Спектрально-електрохімічні дослідження монофталоціанінів РЗЕ дозволили запропонувати їх як катодно-активні матеріали для літєвих хімічних джерел струму та електрохромних матеріалів [58].

Продовжуючи дослідження, розпочаті під керівництвом професора Н. А. Костроміної, в Інституті з початку 90-х років бурхливо розвивається хімія макроциклічних сполук (клатрохелатних та фталоціанінових комплексів та їхніх аналогів) під керівництвом академіка НАН України С. В. Волкова, а з 2016 р. вони продовжуються у відділі хімії комплексних сполук, який очолює член-кореспондент НАН України В. І. Пехньо (академік НАН України з 2021 р.). Синтезовано нові поліядерні біфункціональні

комплекси d- і f-металів на основі фталоціаніну, зокрема комплекси міді, нікелю, кобальту, а також алюмінію з фталоціанінами, де замісниками є карбонові та сульфокислоти. Дослідження систем методом електронної спектроскопії показало, що комплекси кобальту та алюмінію у системі вода – ДМСО не агрегують у широкому інтервалі концентрацій. Це дає змогу запропонувати ці сполуки як ефективні препарати для терапії онкологічних захворювань. Розроблено методи синтезу моно- (PcLnX) та біс- (PCLnPC) фталоціанінів РЗЕ – перспективних хеміо- та електрохромних систем. Отримано нові гетерогенні катализатори для безлужної демеркапטיзації легких моторних палив на основі фталоціанінів кобальту та заліза, закріплених на носіях за допомогою діамінів $H_2N(CH_2)_nNH_2$ ($n=3-7$). Надалі під керівництвом д. х. н. Чернія В. Я. було вперше синтезовано низку змішанолігандних монофталоціанінових та монотраазапорфіринових комплексів практично для всього ряду РЗЕ. Для отримання несиметричних сполук та їхніх аналогів було розроблено метод спрямованого синтезу, який полягає в тому, що при взаємодії двох нітрילів, один з яких має об'ємні групи в орто-положеннях до нітрильних, утворюється нестатистична суміш несиметричних сполук [58–61].

Впродовж багаторічної і багатогранної наукової діяльності в Інституті академіка НАН України С. В. Волкова, заслуженого діяча науки і техніки України, лауреата Державної премії України, широко відомого вченого в галузі фізико-неорганічної хімії, дослідження, присвячені координаційним сполукам в екстремальних умовах, мають першорядне значення.

Більшість напрацювань у галузі координаційної хімії присвячено синтезу, вивченню складу, будови, термодинаміки і кінетики протікання реакцій координаційних сполук у гомогенному – розчинах (водних, неводних, змішаних, розплавлених), твердій чи газовій фазі, або у гетерофазному середовищі. Дійсно, практичне використання координаційних сполук частіше за все реалізують на межі розподілу фаз (процеси екстракції, іонно-обмінної сорбції, CVD, електролізу або каталізу), так само як і досить нові сучасні процеси (темплатний гетерофазний синтез, прямий синтез комплексів із металів, прищеплення комплексів на поверхні тощо). С. В. Волков вважав, що такі процеси мають розглядати в рамках єдиної концепції гетерогенно-гетерофазної координаційної хімії.

Наукову роботу під керівництвом С. В. Волкова в різні часи виконувала значна частина співробітників Інституту. Серед його колег і учнів без перебільшення можна назвати кілька десятків докторів і кандидатів наук (Є. А. Мазуренко, В. А. Засуха, З. А. Фокіна, Н. І. Тимощенко, В. І. Пехньо, Н. А. Костроміна, В. М. Амірханов, А. В. Графов, Т. А. Мирна, Н. П. Євтушенко, М. І. Буряк, О. Б. Бабушкіна, В. Л. Колесніченко, В. А. Бандур, А. Ф. Гурко, В. Я. Зуб, В. Ф. Лапко, А. В. Боцман, Л. Р. Безарашвілі, Л. І. Железна, А. І. Герасимчук, Л. Б. Харькова, Л. С. Лисюк, В. Я. Черній, О. Г. Янко, Г. Г. Яремчук, І. М. Третякова, Н. Б. Субботін та інші), а також співробітників без наукового ступеня, але які багато років працювали у складі відділу (Е. М. Машкова, Н. Г. Александрова, К. І. Арсенін).

Дослідження координаційних сполук у тому чи іншому аспекті є практично в усіх

основних наукових напрямках, які були предметом і метою вивчення С. В. Волкова та його колег. Це синтез та вивчення властивостей комплексів платинових металів, розроблення технологій і методів аналізу рідкісних, дорогоцінних, платинових металів, виявлення нових координаційних сполук для розтопів: кластерних, гетероядерних, оксигенованих, рідкокристалічних і, зокрема, синтез і дослідження іонних рідких кристалів; це координаційна хімія в неводних молекулярних розплавах і розчинниках – галогенідах халькогенів, високотемпературна координаційна хімія в газовій фазі, квантово-, лазерохімічні, голографічні дослідження. Роботи С. В. Волкова удостоєні премій імені видатних науковців Л. О. Чугаєва, Л. В. Писаржевського, О. І. Бродського, Державної премії України в галузі науки і техніки і низки інших визначних нагород.

Наведемо лише декілька прикладів з величезної кількості виконаних під керівництвом С. В. Волкова робіт, присвячених координаційній хімії кольорових, рідкісних, РЗЕ, або благородних металів із різними лігандами, перспективних для практичного застосування.

Так, у 80-х рр. С. В. Волков, Є. А. Мазуренко, А. І. Герасимчук, Л. І. Железна, В. Я. Зуб при дослідженні реакцій в газовій фазі одержали нові легколеткі комплекси перехідних металів, які мають практичне значення. Здійснено газотранспортні реакції за участю летких координаційних фторованих β -дикетонатних сполук алюмінію, хрому, нікелю та міді, на основі чого одержано металічні, діелектричні та інші покриття, стійкі до ерозії або високих температур, оксидні β -дикетонати для

оптоелектрооніки, ультрадисперсні порошки тощо. З використанням летких β -дикетонатів розроблено технологію газофазного отримання захисних покриттів на основі оксикарбідів хрому, алюмінію тощо на керамічні вироби складної геометричної конфігурації з метою запобігання взаємодії кераміки з хімічно активними металами [62].

А. В. Графов (доктор хімічних наук з 2000 року), який займався вивченням металоорганічних та координаційних сполук металів IV групи, Є. А. Мазуренко (доктор хімічних наук з 1988 року) та Л. І. Коваль провели комплексне ЯМР- та мас-спектроскопічне дослідження низки нових координаційних сполук титано-, цирконо- та гафноцену з аліциклическими каркасними алкоголятними лігандами. Стереохімічні особливості будови цих сполук встановлено за допомогою новітніх методик одновірної, двовірної кореляційної та багатоквантової кореляційної ЯМР-спектроскопії. Методом мас-спектрометрії у комбінації з МІКЕ-спектроскопією визначено напрямки фрагментації та закономірності деструкції металоценів у газовій фазі залежно від природи металу, будови та розташування замісників у каркасі алкоголятного ліганду. На підставі отриманих даних вибрано оптимальні прекурсори для отримання оксидних чи карбідних плівок Ti, Zr і Hf методом МОСVD, обґрунтовано можливість реалізації керованого процесу осадження з газової фази за допомогою модифікації структури вихідної металоорганічної сполуки.

Крім цього було досліджено каталітичні характеристики металоценових (біс-циклопентадієнільних та біс-інденільних) комплексів Ti, Zr і Hf у процесах гомогенної полімеризації α -ненасичених вуглеводнів.

Показано, що їхня каталітична активність та властивості одержуваних полімерів залежать від будови каркасного ліганду, найбільш перспективними є похідні алкілзаміщеного біциклогептану[2.2.1] та адамантану. Порівняно з традиційними дихлоридами металоценів комплекси на основі каркасних спиртів каталізують утворення більш кристалічно досконалих полімерів із більш високими молекулярною масою та температурою топлення.

Загалом у результаті одержаних численних експериментальних даних, квантово-хімічних розрахунків і теоретичних припущень сформульовано новий науковий напрям – хімія металоценових координаційних сполук елементів IV групи з аліциклическими каркасними лігандами та їхні різнофункціональні властивості як прекурсори для одержання функціональних покриттів і високоактивних та стереоселективних каталізаторів полімеризації ненасичених вуглеводнів [63–66].

На початку нового тисячоліття групою науковців у складі С. В. Волкова, М. І. Буряка, Т. А. Силінської проведено низку досліджень і встановлено утворення комплексних іонів платини та вольфраму в розплавах на основі карбаміду, що дозволяє підбирати низькотемпературні електроліти для керування електрохімічними процесами осадження та полірування цих металів. Із метою отримання наночастинок металів вищезазначені співробітники визначили стан сольватоконкомплексів Pd(II) в етанолі, етиленгліколі, диметилсульфоксиді та диметилформаміді в інтервалі температур 20–150 °С. Встановлено, що в етанолі та етиленгліколі утворюються сольватоконкомплексні $[Pd(Et)_4]^{2+}$ та $[Pd(EtGlu)_4]^{2+}$ плоскоква-

дратної будови симетрії D_{4h} , які за температури понад 60 і 100 °С, відповідно, відновлюються до металічного паладію з утворенням наночастинок. Також досліджено стан сольватокмплесів Ni(II), Pd(II), Pt(II) у спиртах (метанолі, етанолі, етиленгліколі, гліцерині) та їхню поведінку зі зміною температури в інтервалі 20–150 °С. У спиртах іони Ni(II) утворюють хромофори $[NiO_6]$ симетрії O_h ; а іони Pd(II) та Pt(II) – хромофори плоскочватратного типу $[PdO_4]$ та $[PtO_4]$ симетрії D_{4h} . За температури понад 60 °С у метанолі та етанолі і 100 °С в етиленгліколі та гліцерині відбувається руйнування утворених паладієвих або платинових сольватокмплесів із наступним відновленням Pd(II) і до Pt(II) до нуля валентних металів M^0 та одночасним утворенням відповідних альдегідів. За даними рентгенофазового аналізу та просвічуючої електронної мікроскопії розмір отриманих частинок Pt без стабілізації становить 20–100 нм, а при введенні стабілізатора (поліетиленгліколя) розмір частинок зменшується до 7–10 нм. Спиртові сольватокмплеси Ni(II) стійкі в температурному відношенні і придатні для використання в реакційних середовищах [67].

Встановлено геометричну та електронну будову комплексних іонів родію в низькотемпературних іон-органічних карбамідних розплавах при хімічному (1) та електрохімічному (2) введенні іонів: в (1) зафіксовано квазіоктаедричні аміачні комплекси $[Rh(NH_3)_6]^{3+}$, а при анодному розчиненні (2) в карбамід-хлоридному розплаві утворюються комплекси $[Rh(NH_3)_4Cl_2]^+$. При електролізі карбамід-хлоридного розплаву з розчинним Rh анодом здійснено синтез наночасток Rh розміром 10÷20 нм та отри-

мано рівномірне родієве покриття товщиною до 3 мкм із хорошою адгезією до металів Pt, Mo. Результати досліджень є внеском в побудову загальної теорії рідкого стану, мають практичну цінність для керування електрохімічними процесами нанесення покриттів і синтезу наночастинок [68].

У книжковому виданні 2015 року, яке, на превеликий жаль, стало останнім у житті академіка НАН України С. В. Волкова, зібрано окремі оглядові статті автора, опубліковані й виголошені доповіді та презентації виступів на наукових форумах – своєрідний підсумок його багатогранної наукової діяльності, погляди на майбутній розвиток фізико-неорганічної, гетерогенно-гетерофазної координаційної хімії, екологічної «зеленої» хімії і перспективи втілення їх у життя [69].

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, починаючи з 70-х років ХХ століття, займає провідні позиції в країні та за кордоном у галузі досліджень хімії летких координаційних сполук *s*-, *p*-, *d*- та *f*-металів на основі β -дикетонів та їхніх фторованих похідних. Перші роботи в Україні з їхнього вивчення в газовій фазі проводили у Відділі високотемпературної неорганічної хімії (згодом – Відділ фізико-неорганічної хімії) під керівництвом академіка НАН України С. В. Волкова зі співробітниками Є. А. Мазуренком, А. І. Герасимчуком, Л. І. Железною, Ж. М. Бублик та іншими [70–73].

Було розроблено гомо- і гетерофазні методи синтезу β -дикетонатів та показано, що вони являють собою молекулярні кристали, в яких енергія міжмолекулярних зв'язків істотно менша енергії внутрішньо-молекулярних зв'язків. Цей факт і визначає

здатність переходу цих сполук у газоподібний стан без розкладання. Основну увагу в працях приділено виявленню та обґрунтуванню основних закономірностей взаємного впливу природи центрального атома металу і ліганду на утворення термічно стабільних легколетких сполук, дослідженню процесів їхнього переходу в газову фазу та їхню будову в ній, вивченню хімізму реакцій в газо-гетерогенних процесах за їхньої термічної дисоціації. Вперше теоретично обґрунтовано і експериментально доведено політопність зв'язку метал – кисень (азот) лігандів в координаційному вузлі комплексів («динамічна нежорсткість» координаційного вузла) та її відповідальність за термічну стабільність комплексів. За проведеними дослідженнями було встановлено закономірності будови прекурсорів та протікання CVD процесів, важливих для дизайну молекул і проектування систем і процесів.



Фото 8. Доктор хімічних наук, професор С. А. Мазуренко

Подальше продовження досліджень із хімії β -дикетонатних комплексів проводили співробітники Відділу гетерофазного синтезу неорганічних сполук і матеріалів під керівництвом доктора хімічних наук, професора Мазуренка С. А. (фото 8), кандидати хімічних наук Железнова Л. І., Герасимчук А. І., Овсянніков В. А., Зуб В. Я., Назаренко В. В., Медведев О. М. та інженер Врочинський С. Л.

При дослідженні реакцій в газовій фазі на базі теоретично розвинутих основ цілеспрямованого синтезу одержано нові легколеткі комплекси перехідних металів, які мають практичне значення. З використанням летких β -дикетонатів Al, Cr, Fe розроблено технологію газофазного отримання захисних покриттів та запропоновано новий метод захисту залізовуглецевих і кольорових сплавів безпосередньо в процесі термічного оброблення від окалиноутворення, окиснення, зневуглецювання і втрати легуючих компонентів сплавів шляхом створення на їхній поверхні бар'єрного захисного неконструкційного шару, який формується в газовій фазі, що різко уповільнює дифузію кисню до поверхні термообробних деталей. Особливо ефективним пропонується метод є в разі захисту від окиснення і зневуглецювання будь-яких пружин, внутрішніх порожнин прес-форм, що труться, валів, шпинделів, дроту і т. п. Оброблена поверхня готова для нанесення гальванічних і хімічних покриттів, а також для гарячого цинкування і алітирування без додаткової підготовки. Розроблену технологію успішно випробувано та впроваджено в авіакосмічній промисловості, верстатобудуванні (Ташкентський завод, КІАП, КМЗ ім. О. К. Антонова, КБ Іллюши-

на, КБ «МІГ», Мелітопольський моторний завод, Курганський і Харцизький арматурні заводи, Київський верстатобудівний, Одеський завод радіально-свердлильних верстатів, комбінати «Запоріжсталь», «Дніпроспецсталь», «Іжсталь» та ін.) [74–78].

Продовжуючи дослідження нових координаційних сполук, у Відділі гетерофазного синтезу неорганічних сполук та матеріалів було синтезовано низку нових d-d, f-d гетероядерних та різнолігандних комплексів із полідентатними лігандами різних класів (насиченими β-дикетонами та/або їхніми фторованими похідними, карбоновими кислотами, O,N-вмісними донорними лігандами), встановлено закономірності їхнього формування та особливості структури. Використовуючи синтезовані легкі β-дикетонатні комплекси як прекурсор для отримання функціональних матеріалів, було розроблено технологічні основи CVD-синтезу магніто-резистивних матеріалів перовскітної структури $[(La, Ce)_{1-x}(Zn, Cu)_xMnO_3]$, низькотемпературний високочастотний CVD-метод та метод спреї-піролізу для отримання складнооксидних нанокомпозитів (кобальтатів, нікелатів, купратів лантанідів), встановлено залежність складу продуктів піролізу від складу комплексних сполук. Показано, що використання β-дикетонатних прекурсорів дозволяє знизити максимальну температуру синтезу з 1100 до 800 °C та зменшити час термооброблення з 12 до 3 год порівняно з описаним у літературі режимом [79, 80].

В останні роки розвиток хімії спрямовано на отримання нанодисперсних систем та наноструктур. Склад наноструктур залежить, перш за все, від складу комплексу-прекурсора, який використовують для

отримання наночастинок. Крім металу, що формує комплекс, особливу роль відіграє сам ліганд. Цей факт продемонстровано на прикладі отримання наночастинок Ge(IV) з його легких комплексів на основі ацетилацетону (Hacac) і гексафторацетилацетону (Hhfa). Дослідження термічних властивостей комплексів $Ge(OH)_2(hfa/acac)_2$ (низькі температури сублімації (90–110 °C) та розкладання (~140 °C)) показало, що комплекси повністю задовольняють вимогам до прекурсора для синтезу наночастинок германію, які було отримано методом високочастотного низькотемпературного активованого плазмою хімічного осадження з газової фази (rf PE MOCVD) на різних підкладках (Al/Al₂O₃/Au; Si/SiO₂/Au; SiO₂/Co₃O₄). На їхній основі створено нанота субмікронні структури германію (нанотрубки, нановуса, нанодиски, сферичні наноглобулярні частинки), морфологія яких залежить від природи підложки. Германієві наноматеріали можна використати як компоненти оптоелектроніки чи матеріали електродів акумуляторів високої ємності [81–84].

Співробітники О. К. Трунова, Л. І. Железна та інші шляхом розкладу формиату кобальту на поверхні нанопоруватої кремнеземної матриці одержали наночастинки металевого Co розміром 100÷200 нм та тонкі плівки оксидів нікелю і індію для розроблення чутливих елементів сенсорів на легкі вуглеводні. Дослідження показали, що спільне осадження оксидів металів не призводить до утворення інтероксидних кристалітів: утворюється композит із хаотично зрощених нанокристалів NiO розміром ≈ 500 нм і окремих часток In₂O₃ сферичної форми розміром ≈ 90 нм [85–86].

Відділ гетерофазного синтезу неорганічних сполук і матеріалів є єдиним науковим підрозділом в Україні, який займається синтезом та дослідженням полімерних сполук на основі ненасичених β -дикарбонільних металокомплексів лантанідів. Створено наукові основи синтезу нових β -дикетонів, які містять ненасичені замісники в α -положенні хелатного кільця та металокомплексів і металополімерів всього ряду лантанідів на їхній основі для отримання люмінесцентних наноматеріалів. Методом радикальної полімеризації та кополімеризації з промисловими мономерами (метилметакрилат, вінілкарбазол, стирол) одержано понад 200 макромолекулярних металокомплексів із високими люмінесцентними характеристиками. Одержані матеріали (плівки, порошки) є нанодисперсними (20–50 нм) та мають високі люмінесцентні характеристики в різному діапазоні спектру і можуть бути використані як прекурсори для створення лазерів, світлодіодів, біомаркерів, контрастних речовин для захисту цінних паперів. На основі отриманих полімерних комплексів розроблено та виготовлено експериментальні зразки нових світлодіодів із товщиною емісійного шару 30 нм із високими електролюмінесцентними характеристиками.

Одержано нові орґано-неорґанічні гібридні матеріали на основі полімерних матриць (поліметилметакрилату, полістиролу, полівінілкарбазолу, олігомерних силсеквіоксанів, модифікованих поліакриламідів) та встановлено, що порошкоподібні матеріали містять частинки сферичної форми розміром від 20 до 200 нм. Показано, що гібридні комплекси проявляють високу інтенсивність люмінесценції, яка перевищує

інтенсивність люмінесценції полімерних сполук, що дозволяє використовувати їх у ролі прекурсорів люмінесцентних матеріалів [87–91].

Створення сполук заданого складу з набором певних корисних властивостей є важливим завданням сучасної координаційної хімії. З цієї точки зору перспективними є комплекси з комплексонами – багатоосновними хелатуючими органічними кислотами. Полідентатний характер лігандів-комплексонів відкриває перспективи для отримання великої кількості високостійких комплексів різноманітних як за складом, так і за формою структур. При цьому синтезовані сполуки можуть володіти низкою унікальних властивостей, властивих як металу, так і самому ліганду. Крім класичних поліамінополікарбоневих кислот, синтезовано і широко вивчають кислоти, що містять і інші основні або, частіше, кислотні центри, здатні до активної взаємодії з металами. В Інституті упродовж багатьох років проводять дослідження гомо-, гетероядерних та різнолігандних комплексів 3d- та 4f-металів із низкою поліамінокарбоневих та амінокарбоксіфосфонових комплексонів, які проявляють біологічну активність та люмінесценцію.

Наприкінці 70-х рр. мин. ст. під керівництвом доктора хімічних наук, професора Н. А. Костроміної в Інституті почали дослідження біологічно активних речовин для сільського господарства на основі комплексних сполук 3d-металів (Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+}), Mg^{2+} , Ca^{2+} тощо з комплексонами – етилендіаміндіантарною (edds) та оксіетилідендіфосфеновою кислотами. Було запропоновано, випробувано та впроваджено препарати, що підвищують утво-

рення насіння та продуктивність люцерни, врожайність винограду, плодкових культур, бавовни. Ці роботи стали основою для розвитку в Інституті біонеорганічної хімії, у тому числі координаційних сполук із різними класами біолігандів (амінокислоти, модифіковані комплекси, похідні тіосечовини, гідразонів тощо). Продовжуючи вказаний напрямок досліджень, у відділі гетерофазного синтезу неорганічних сполук та матеріалів синтезовано та систематично досліджено моно-, гетерометалічні та різнолігандні комплекси 3d-металів з етилендіаміндіантарною кислотою у водних розчинах і твердому стані, вивчено їхні властивості (фізико- і фотохімічні, біологічно активні) і структурні особливості [92–95]. Встановлено основні закономірності формування комплексів заданого складу з прогнозованими властивостями [96].

Досліджено біодеградацію етилендіаміндіантарної кислоти і фотохімічну активність її комплексів з Mn(II) і Fe(III). Встановлено, що повне розкладання edds (рацемат) відбувається упродовж 98 діб, а її R-R-форми – за 28 діб. Встановлено, що комплекси є фотохімічно активними і за їхньої фотодеструкції утворюються 6 природних амінокислот, що зумовлює біологічну активність комплексів. Вперше одержано нанодисперсний комплекс Feeds із розміром частинок 14–28 нм. Токсикологічні випробування edds і комплексів із 3d-металами показали, що сполуки належать до речовин IV групи токсичності ($LD_{50}=5200-7000$ мг/кг). Поліфункціональність дії препаратів визначає широкий спектр їхнього застосування в **рослинництві** (злаки, технічні, кормові та городні культури, фрукти, квіти тощо) та

тваринництві (птахівництво, велика рогата худоба, свинарство, вівчарство, пушне звірівництво тощо). Показано, що оброблення рослин або підгодівля тварин комплексонатами металів в умовах забруднення ґрунтів радіонуклідами зменшує накопичення в рослинах або організмах тварин радіонуклідів ^{137}Cs та ^{90}Sr у 1,5–2,5 рази, тобто комплекси на основі 3d-металів і edds мають радіоблокуючий ефект.

На основі проведених досліджень розроблено безвідходну екологічно чисту енергозберігаючу технологію виробництва біологічно активних мікродобрив та кормових добавок. Розроблено технологічні умови на препарат «БАКМЕЛ» ТУ У 20.5-13666410-001:2015 та технологічний регламент для промислового виробництва мікродобрив, який передано на СКТБ ІЗНХ НАН України [97–99].

Проведено успішні дослідження препарату на основі комплексу Feeds для лікування хворих із залізодефіцитною анемією – вчені спостерігали збільшення гемоглобіну, кількості еритроцитів і феритину, зменшувалися основні клінічні прояви хвороби. Після закінчення приймання препарату рівень гемоглобіну у пацієнтів залишався у нормі понад 6 місяців, що свідчить про його пролонговану дію.

На початку XXI століття Н. А. Костроміна, Я. З. Волошин, Ю. А. Малетін, О. П. Крятова, О. А. Варзацький та інші науковці виконали серію досліджень, присвячених хімії гетероядерних комплексів металів і бору з органічними лігандами, зокрема, проведено аналіз складу, структури, властивостей в трьох класах гетероядерних комплексів. Піразолілборати (скорпіонати) синтезовані з металами, представниками всіх груп

періодичної системи, крім лужних та лужно-земельних. Комплекси бору з двома, трьома та чотирма молекулами піразолону виконують функції: хелатну, місткову або центру координації. Вивчення клатрохелатів на основі діоксиматів показало, що бор формує тримірну капсулу на матриці – комплексі металу з трьома молекулами діоксиму (MN_6). Необхідні умови для цього – висока стабільність комплексу MN_6 та стерична можливість утворення триподадних зв'язків B – O з обох боків комплексу. Завдяки цьому темплатний синтез у м'яких умовах реалізується тільки з d⁶-металами (Fe^{2+} , Co^{3+} , Ru^{2+}). Комплекси з різними діоксимами утворюються у розчинах та твердому стані. Проведені фундаментальні дослідження комплексоутворення в гетероядерних системах $B(OH)_3$ – ОЕДФ – M^{2+} , де ОЕДФ – оксиетилідендіфосфонова кислота, M^{2+} – 3d-перехідні або лужноземельні метали залежно від концентрацій та співвідношень компонентів, рН розчину, природи металу. Було визначено склад комплексів, одержано дані про способи зв'язку та структуру комплексів, розраховано константи стійкості, знайдено області існування індивідуальних комплексів. Виділено в твердому стані комплекси, в яких бор і метал виконують різні функції (центрального іона, шивки, місткову). Методом комп'ютерного моделювання показано стеричну можливість утворення комплексів $B(OEДФ)_4M_8$, у центрі яких розташований бор, а іони металів із чотирма молекулами ОЕДФ утворюють зовнішню сферичну оболонку. Знайдено умови утворення таких комплексів у розчинах та кристалічному стані. Так, за даними ЯМР (¹¹B, ³¹P) та ЕПР (Cu), встановлено склад гетероядер-

них комплексів цинку та міді з бором та ОЕДФ, побудовано діаграми рівноваг залежно від концентрації компонентів. Проведено комп'ютерне моделювання структур гетероядерних комплексів. Показано, що координація бору або металу в гетероядерних комплексах із незв'язаними у вихідний комплекс донорними групами ОЕДФ стабілізує цей комплекс. Вперше одержано змодельований на комп'ютері комплекс $B(OEДФ)_4Zn_8$, у центрі якого розташований бор, а цинк утворює гідратовану оболонку навкруги комплексу, зв'язуючись із фосфоновими групами ОЕДФ (Н. А. Костроміна, О. П. Крятова). Автори отримали систематичні дані про склад і будову гетероядерних комплексів на основі ОЕДФ і бору з низкою двовалентних 3d-металів (цинком, міддю, нікелем), розроблено методики спрямованого конструювання гетероядерних комплексів у розчині та синтезовано комплекси у твердому стані з використанням як матриць комплексів бору або металу з ОЕДФ. На основі досліджень методами ЯМР, ЕПР, рН-потенціометрії та спектрофотометрії вперше виявлено утворення різних, у тому числі й нових типів гетерополядерних комплексів у водному розчині в системах M^{2+} – H_3BO_3 – ОЕДФ ($M = Zn, Cu, Ni$). Розроблено методики синтезу малорозчинних гетероядерних комплексів, що містять водночас низку найважливіших рослинних біоелементів (3d-метали, бор і фосфор) і переходять у розчинну форму при рН > 5, які можна рекомендувати як перспективні мікродобрива пролонгованої дії [100–102].

Розвиваючи напрямок біологічно активних комплексонатів металів, у Відділі гетерофазного синтезу неорганічних сполук та матеріалів синтезовано та досліджено на

біологічну активність комплекси Ce(III), Pt(II) і Ca(II) з edds. Показано, що комплекс Ceedds має фунгіцидну дію і збільшує урожайність рослин до 22%, комплекс $K_2[PtH_2eddsCl_2] \cdot H_2O$ має протипухлинну активність, комплекс Caedds проявляє виражений антиметастатичний ефект [103–105].

Продовжуючи дослідження в галузі координаційної хімії комплексонів, у відділі під керівництвом (з 2012 року) доктора хімічних наук О. К. Трунової розроблено наукові підходи для отримання нових модифікованих комплексонів (амінокарбоксіфосфонових, АКФК) та поліядерних комплексів із 3d-металами на їхній основі унікальної структури з прогнозованими функціональними властивостями. На основі амінокислот О. К. Трунова та співробітники Г. В. Шовкова, А. О. Гудима, Т. О. Макотрик вперше синтезували 3 нові кислоти: N-(фосфонометил)аміноянтарну, біс(фосфонометил)-аміноянтарну та N,N-біс(фосфонометил)-2-амінопропіонову кислоти та комплекси 3d-металів та лантанідів на їхній основі. Проведення конформаційного аналізу комплексонів показало, що найбільш стійкою є структура подандного типу, в якій за рахунок внутрішньо- та міжмолекулярних водневих зв'язків утворюються 5-членні Н-цикли (фосфоногліциновий та гліциновий) та 6-членний β -аланіновий цикл. Така структура є матрицею для формування комплексів металів.

Супрамолекулярні кристалічні фосфоноамінокарбоксілатні комплекси містять 24-членний макроцикл, утворюючи порожнину тунельного типу в центрі якої знаходиться октаедрично координований атом натрію. Унікальна здатність комплексів до кавітації забезпечена сприятливою

просторовою суперпозицією донорних атомів ліганду.

Завдяки поліядерній краун-подібній структурі відкриваються перспективи для створення нових газових абсорбентів, ловушок для катіонів металів, магнітних, люмінесцентних (у тому числі гібридних) матеріалів, структур типу «господар – гість» за участю як неорганічних іонів, так і малих нейтральних молекул, гібридних пористих структур тощо. Встановлено, що АКФК та комплекси на їхній основі проявляють ріст-стимулюючу дію на мікроорганізми роду *Pseudomonas*. Комплекс Co(II) здатен ініціювати синтез одного з найбільш важливих гормонів росту – гетероауксину у грам-позитивних бактеріях *Pseudomonas fluorescens*. Завдяки високій біологічній активності комплекси АКФК можна використати як біопрепарати для агробіотехнологій [106–108].

Розроблено методику синтезу та синтезовано два нових тіовмісних комплексони: етилендітюдіаланін (edal) та карбокси-етилендітюдіаланін і комплекси Fe(III), Cu(II), Zn(II) та Mo(VI) на їхній основі та показано, що комплексони проявляють дентатність 8 і координуються до центральних атомів двома карбоксильними групами, двома атомами сірки і двома аміногрупами. Купрум-вмісний комплекс проявляє фунгістатичні властивості відносно патогенних бактерій *Candida* (основних збудників грибкових інфекцій). Спільно з Інститутом фтізіатрії та пульмонології АМН України за даними патоморфологічних досліджень встановлено яскраво виражений протитуберкульозний ефект для цинк-вмісних комплексів.

Проведено дослідження позитивного

впливу комплексів металів Fe(III), Co(II), Zn(II), Pt(II) з edds і edal на розчини ДНК, зокрема, Co-edds проявляє радіопротекторні властивості відносно ДНК.

Із 2010 року О. К. Трунова, А. М. Міщенко, Т. О. Макотрик, Г. В. Шовкова, Я. М. Гайдай проводять дослідження гомо- і f-d-гетероядерних комплексів лантанідів (Nd(III), Pr(III), Gd(III), Yb(III), Dy(III) Co(II), Zn(II)) із поліамінокарбонними комплексонами (етилендіамінтетраоцтовою і етилендіаміндіантарною) для отримання матеріалів із високими люмінесцентними характеристиками. Показано, що синтез поліядерних комплексів доцільно проводити на основі моноядерних полікарбоксилатів 3d-металів, які мають вакантні донорні групи, і лантанідів («блоковий синтез»). Розраховано константи стійкості всіх синтезованих комплексів, виявлено області рН із максимальним накопиченням гетерометалічних комплексів. Гетероядерні комплекси на кілька порядків стійкіші моноядерних за рахунок утворення додаткових зв'язків або металоциклів із донорними атомами ліганду. При переході від моно- до гетерометалічного комплексу в ряду аква-іон Ln(III) > гомометалічний комплекс > гетерометалічний комплекс зростає ковалентність зв'язку лантанід – ліганд, а зниження локальної симетрії іона лантаніду відбувається в ряду аква-іон Ln(III) < гетерометалічний комплекс < гомометалічний комплекс. Визначено спектрально-люмінесцентні характеристики гомо- та гетерометалічних лантанід-вмісних комплексонатів, розраховано квантові виходи 4f-люмінесценції. Показано, що в гетероядерних комплексах неодиму з кобальтом іон Co(II) сенсibiliзує 4f-люмінесценцію як за рахунок перекрит-

тя спектрів люмінесценції Co(II) зі смугами збудження лантанід-вмісних сполук, так і за рахунок низько розташованого випромінюючого рівня лантаніду [109–111].

О. К. Труновою, Т. О. Макотрик, Г. В. Шовковою синтезовано низку сполук рідкоземельних елементів із біоактивними комплексонами, за результатами медико-біологічних випробувань з'ясовано їхню придатність до використання на заміну імпортованих магніто-контрастних препаратів для діагностики онкологічних захворювань [112].

У напрямі координаційної хімії наукові дослідження академіка НАН України В. І. Пехньо (фото 9) та очолюваного ним з 2002 року Відділу хімії комплексних сполук стосуються хімії неорганічних і координаційних сполук металів платинової групи з незвичними лігандами, розроблення нових технологій розділення та вилучення благородних металів, а також питань хімії простих та координаційних сполук дорогіх і ряду кольорових металів та металоїдів у водних, неводних, змішаних й розтоплених багатофункціональних O-, N-, S-, Se-, Te-, P-вмісних розчинниках-реагентах.



Фото 9. Академік НАН України В. І. Пехньо

Протягом двох останніх десятиліть основними виконавцями робіт з координаційної хімії у відділі були доктори хімічних наук Н. А. Костроміна, О. А. Варзацький, а залишаються й на сьогодні доктори хімічних наук В. Я. Черній, С. І. Орисик; кандидати хімічних наук О. М. Козачкова, Н. В. Чорненька, Л. І. Коваль, В. В. Бонь, С. В. Коробко, Л. М. Рибачук, інженери В. І. Дзюба, О. Л. Ільницька і ряд молодих співробітників.

Ще у 80–90-ті роки В. І. Пехньо разом з іншими співробітниками (С. В. Волков, З. А. Фокіна) займався синтезом і дослідженнями халькогенхлоридних комплексів осмію, іридію, платини і ренію; було одержано нові сполуки (наприклад, різноманітні за складом сірко- та селенвмісні хлориди ренію і осмію). Дослідження того періоду склали основу докторської дисертації В. І. Пехньо [113].

Одним із сучасних напрямів досліджень Відділу хімії комплексних сполук Інституту стало розроблення фізико-хімічних підходів до створення нових функціональних матеріалів на основі координаційних сполук, вивчення будови та властивостей синтезованих сполук та їхнього використання як мастильних композицій або інших технічних матеріалів. Історія цих робіт в Інституті починається у 80-х рр. мин. ст., коли Н. А. Костроміна, Т. В. Тернова та інші провели низку синтезів сполук рідкісноземельних елементів, розчинних в органічних розчинниках, з метою дослідження одержаних сполук як присадок до мастил, що збільшують зносостійкість поверхонь тертя поршневих двигунів авіаційної промисловості [26].

У новому столітті естафета подібних досліджень була передана Пехньо В. І., Коваль

Л. І., Дзюбі В. І., Ільницькій О. Л. Об'єктами дослідження цієї групи науковців є високо-розчинні в органічних середовищах (ліпофільні) координаційні сполуки біометалів із бідентатними хелатуючими лігандами, що не містять шкідливих для довкілля сірко-, фосфор- та галогенорганічних фрагментів. У групі розроблено оригінальний метод синтезу β -кетоестерів вищих аліциклічних та каркасних спиртів без використання каталізаторів. На основі отриманих цим методом пролігандів, таких як додецил-, трет-бутил-, циклогексил-, борніл-, адамантіацетоацетат тощо, було синтезовано низку нових металохелатів Mg, Cu, Zn, Co, Ni, серед яких безводні гомолептичні гідрати, сольвати та піридин- / нікотинамідвмісні змішанолігандні комплекси, визначено їхні спектральні характеристики та будова у розчинах і твердому стані. За даними РСА, комплекси є триядерними, біядерними та моноядерними відповідно, що зумовлено умовами синтезу [114–116].

Крім цього співробітниками групи було розроблено альтернативні методики синтезу та одержано широкий ряд нових комплексів CuL_2 , MoO_2L_2 та VOCl_2 з гідроксамовими кислотами (HL), що містять при атомах N та C різні об'ємні гідрофобні аліфатичні, аліциклічні та/або ароматичні замісники. Окремо слід відзначити 4-азатрицикло[4.3.1.1^{3,8}]ундекан-5-он-4-ол-гідроксамову кислоту нового типу та комплекси $\text{MoO}_2(\text{VI})$ і $\text{Cu}(\text{II})$ на її основі, що мають, за даними ЯМР та РСА, специфічну будову, об'єднуючи такі суттєві структурні особливості, як каркасність, гетероциклічність, жорстко фіксовану *цис*-орієнтацію кисневих атомів гідроксаматного фрагменту. Біс-гідроксамати MoO_2L_2 , за даними

РСА, мають будову викривленого октаедра з *цис*-розташуванням оксо-атомів та відповідно атомів кисню хелатних циклів; суттєва відмінність стеричних властивостей замісників лігандів позначається на величинах дієдричних кутів між площинами хелатних циклів. Для комплексів VOCl_2 методом ^{51}V ЯМР за різних температур та концентрацій доведено існування у розчинах двох форм, що зливаються в одну при підвищенні температури. Зазначені комплекси на основі гідроксамових кислот перспективні та адаптовані за властивостями для створення сучасних лікарських засобів (протидіабетичних, противірусних тощо) на основі твердих ліпідних наночасток [117–119].

Стандартними методами випробувань (ASTM D 4172, ASTM D 6425) було досліджено трибологічні властивості певних комплексів Mo, Cu, Mg з декано-, N-метилдекано-гідроксамовими кислотами, додецилацетоацетатом (та інших) у розчинах етиллаурату (базова олива рослинного походження). Було показано, що комплекси є ефективними протизношувальними присадками, які, за даними ОЖЕ-спектроскопії, активно впливають на мікроструктуру і склад поверхневих шарів сталі в контактних зонах тертя внаслідок проникнення їхніх елементів як легувальних домішок вглиб металевої матриці досліджуваних зразків з утворенням антифрикційних та протизношувальних наночасток (зокрема, для біс(Nметилдеканогідроксамато)-діоксо-молібдену(VI) встановлено проникнення Mo на глибину до 760 нм). Показано, що на вказані процеси «трибоімплантації» впливають природа металу, будова координаційного поліедра, стеричні та електронно-донорні властивості замісників у

лігандах. Отримані результати свідчать, що досліджувані комплекси є перспективними прототипами присадок нового покоління до екологічно безпечних біо-базованих мастильних матеріалів [120, 121].

Останні 10–15 років В. І. Пехньо разом з очолюваним ним колективом науковців та колегами з інших наукових установ всі зусилля спрямував на дослідження в галузі хімії медичних сполук, де отримано вагомі результати. Ці роботи направлено на конструювання, синтез нових біологічно активних координаційних сполук – основи медичних засобів лікування найпоширеніших захворювань у світі – онкологічних, серцево-судинних, захворювань тканини кісток та сечокам'яної хвороби. Науковий підхід до моделювання їхнього складу як наслідок хімічних властивостей, форм знаходження в розчинах та будови в кристалічному стані дав змогу науковцям на чолі з В. І. Пехньо встановити кореляцію: склад лікарських сполук, їхні форми в розчинах, структура в твердому стані – біологічна активність. У підсумку проведених досліджень отримано цілу низку нових біологічно активних координаційних сполук, які за експериментальними даними перспективні при лікуванні певних онкологічних захворювань.

Інтерес до дифосфонових та амінодифосфонових кислот як сполук, які використовують в медицині для лікування хвороб кісткової системи та як полідентатних лігандів, зумовлено можливістю утворення комплексів різної будови з різною біологічною активністю. Ще на початку нового тисячоліття в Інституті співробітниками відділу хімії комплексних сполук В. І. Пехньо (керівник відділу), Н. А. Костроміною, О. М. Козачковою та Н. В. Царик було розпочато

дослідження з синтезу і з'ясуванню будови біоактивних цис-комплексів Pt й Pd складу $[MCl_2L]$ та $[(NH_3)_2ML]$, (де L – оксіетилідендифосфонова кислота). Більш детально і цілеспрямовано вони були розвинуті вивченням реакцій комплексоутворення сполук паладію K_2PdCl_4 , цис- $Pd(NH_3)_2Cl_2$ та $Pd(en)Cl_2$ з дифосфоновими та амінодифосфоновими кислотами в розчинах із фізіологічними концентраціями хлорид-іонів (0.15 моль/л та 0.004 моль/л, що відповідають зовнішньоклітинній та внутрішньоклітинній концентрації, відповідно) [122, 123].

У процесі виконання досліджень методами рН-потенціометрії, спектроскопії UV-VIS та ЯМР встановлено кислотно-основні характеристики дифосфонових кислот, склад, будову, стійкість їхніх комплексів із паладієм, розраховано діаграми розподілу рівноважних концентрацій комплексів залежно від рН та визначено домінуючий склад комплексів, що утворюється при фізіологічних рН. Виявлено залежність складу комплексів та способу координації дифосфонових кислот від вихідної сполуки паладію(II) та хімічного складу ліганду. Показано, що при взаємодії в системі K_2PdCl_4 з дифосфоновими кислотами, які не містять в своєму складі атома нітрогену (метилендифосфоною та гідроксиетилідендифосфоною), або містять віддалену від гемінального вузла аміногрупу (3-амінопропілідендифосфоною та 4-амінобутилідендифосфоною), утворюються комплекси еквімолярного складу $[PdHLC_2]^{3-}$ та $[PdLC_2]^{4-}$, в яких ліганди координовані до центрального іона металу двома атомами оксигену фосфонових груп із замиканням шестичленного $[-Pd-O-P-C-P-O-]$ циклу [124–127]. Аналогічний бідентатний спосіб

координації цих кислот визначено і в комплексах, які утворюються при взаємодії з цис- $Pd(NH_3)_2Cl_2$ та $Pd(en)Cl_2$ [128, 129].

При взаємодії похідних сполук паладію(II) з α -амінодифосфоновими кислотами, які містили зв'язані з атомом вуглецю дифосфонатного вузла аміногрупу і вуглеводневі метильний, етильний, пропільний, бутильний, циклопропільний та ізопропільний замісники, при співвідношенні M:L=1:1 та 1:2 утворюються комплекси еквімолярного і біслігандного складу. В цих комплексах α -амінодифосфонові кислоти координовані до центрального іона паладію(II) бідентатно атомами нітрогену аміногрупи та оксигену фосфонові групи із замиканням п'ятичленного $[-Pd-N-C-P-O-]$ циклу [130, 131].

Один з етапів цих досліджень полягав у синтезі нових 4 α -амінодифосфонових кислот, які було використано для вивчення реакцій комплексоутворення в розчинах, та 14 нових дифосфонатів паладію, структуру яких визначено методом рентгеноструктурного аналізу [132–136].

Для виявлення залежності між будовою дифосфонатів Pd(II) та їхньою біологічною активністю в співпраці з Державною установою «Інститут фармакології та токсикології Національної академії медичних наук України» було проведено дослідження цитотоксичної активності (IC_{50} – концентрація, яка викликає загибель 50% онкоклітин) розчинів вихідної сполуки паладію (K_2PdCl_4), самих дифосфонових кислот та комплексів Pd(II) з дифосфоновими кислотами відносно клітин остеосаркоми людини MG-63 та раку молочної залози людини MCF-7. Виявлено, що величина IC_{50} комплексів значно менша, ніж розчину K_2PdCl_4 та самих дифосфонових кислот, що

свідчить про те, що комплекси Pd(II) з дифосфоновими кислотами проявляють значно вищу протипухлинну активність, ніж розчин вихідної сполуки паладію та дифосфонових кислот. Серед досліджених дифосфонових кислот найвищу цитотоксичну активність на клітинних лініях MG-63 та MCF-7 проявляють 3-амінопропілідендифосфонева, 4-амінобутилідендифосфонева та золедронева кислоти, які за антирезорбційною активністю належать до 2 та 3 поколінь дифосфонатів, які використовують у медицині [137, 138].

Значно меншу цитотоксичну активність мають дифосфонові кислоти, які не мають у своєму складі атома нітрогену і належать до першого покоління дифосфонових препаратів або містять аміногрупу в α -положенні відносно дифосфонового вузла.

Проведено вивчення впливу розчинів комплексів паладію з дифосфоновими кислотами на зростання експериментальної пухлини при їхньому введенні. Параметром ефекту був відсоток гальмування росту пухлин за масою. Результати досліджень свідчать, що введення мишам із саркомою-180 розчинів комплексів Pd(II) з метилендифосфоневою та золедроневою кислотами призводило до гальмування росту пухлини вище або близько до критерію значущості (50%). Дослідження протипухлинної активності цих комплексів потребує подальшого продовження.

Досліджені комплекси Pd(II) з гідроксидилідендифосфоневою кислотою характеризуються значно меншим проявом специфічної токсичності по відношенню до печінки та нирок порівняно з цисплатином, що свідчить про перспективність дифосфонатів паладію для створення ма-

лотоксичних протипухлинних препаратів для лікування певних онкозахворювань.

Групою доктора хімічних наук С. І. Оришак, яку створено у 2002 році під керівництвом В. І. Пехньо, проведено цикл фундаментальних досліджень від розроблення методів синтезу координаційних сполук із цінними фізико-хімічними та медико-біологічними властивостями до вивчення їхньої функціональної дії у співдружності з іншими інститутами НАН України: Інститутом органічної хімії НАН України (*Відділ механізмів органічних реакцій* під керівництвом член-кор. НАН України, д. х. н., проф. Вовка М. В.), Інститутом молекулярної біології та генетики НАН України (*Відділ молекулярної та квантової біофізики*, група к. х. н., ст. н. с. Пальчиковської Л. Г.), Інститутом поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України (група к. х. н., ст. н. с. *Севериновської О. В.*) та установами МОН України: Навчально-науковим центром «Інститут біології та медицини» Київського національного університету імені Тараса Шевченка (*група під керівництвом д. б. н., проф. Гарманчук Л. В.*).

Важливою фундаментальною проблемою координаційної хімії перехідних металів є встановлення закономірностей впливу природи та структури лігандів на просторову будову та властивості координаційних сполук, що визначається не тільки взаємодією метал – ліганд, але й взаємодією лігандів між собою. Розуміння факторів, що визначають стереобудову координаційного вузла, дозволяє спрямовувати процеси самозбірки різноманітних комплексів від моно- бі- та поліядерних до надмолекулярних (супрамолекулярних) структур.

У ролі полідентатних лігандів для вивчення процесу комплексоутворення з пе-

рехідними d-металами використано функціонально заміщені гідразиди, іміни і тіоаміди (розроблені в Інституті органічної хімії НАН України). В синтетичному аспекті їхній інтерес зумовлено наявністю O,N,S-донорних центрів функціональних груп OH, NH, C=N, C=S, геометрія розташування яких призводить до одержання нових моно-, бі- і поліядерних металохелатів із різним способом локалізації координаційного зв'язку. В практичному аспекті вони належать до фізіологічно активних речовин, а також мають широке застосування в аналітичній хімії, біохімії, каталізі та медицині, і тому є об'єктами вивчення як фундаментальних, так і прикладних галузей науки.

Саме групою у складі С. І. Орисик, Л. М. Рибачук, В. В. Боня, О. О. Жолоб, Г. Г. Репича, П. В. Боровик проведено низку фундаментальних досліджень, одним із напрямків яких є комплексоутворення перехідних металів із заміщеними гідразонами карбонових кислот, гіроксимінами та карботіоамідами для з'ясування факторів, які впливають на будову різноструктурних комплексів, що необхідно для подальшого моделювання сполук відповідної будови з біологічною або каталітичною активністю. Як наслідок, у групі було захищено 5 кандидатських робіт та одна докторська [139–144].

Основними металами-комплексоутворювачами для проведення синтезу різноманітних координаційних сполук вибрано життєво необхідні **біометали** Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) та **платинові метали** Ru(III), Rh(III), Pd(II), Pt(II). Зазначені біметали входять до складу багатьох ензимів і протеїнів, які є біологічними мішенями при розробленні нових лікар-

ських препаратів. Платинові метали мають непрямий вплив на метаболізм живих організмів, однак їхні сполуки відомі своєю протипухлинною, противірусною, протимікробною, протигрибковою активністю, тому є перспективними об'єктами для розроблення нових фармацевтичних засобів. Крім цього, в сучасній аналітичній хімії і технології платинових металів актуальною проблемою є розроблення методів їхнього визначення, вилучення та розділення в промислових та природних об'єктах. Разом із цим вони відрізняються електронною будовою, координаційною здатністю та спорідненістю до донорних атомів, що робить їх перспективними об'єктами в дослідженні реакцій комплексоутворення і конкурентної координації лігандів та зумовлює актуальність виявлення закономірностей комплексоутворення і розширює критерії відбору сполук для практичного використання.

У результаті проведених досліджень встановлено, що хімічною особливістю комплексів Ru(III), Rh(III) та Pd(II) аніонного типу на основі **гідразонів** карбонових кислот є їхня здатність утворювати іонні асоціати з основними (ціаніновими) барвниками. Такі іонні асоціати легко вилучають за допомогою різних органічних розчинників, що є актуальним в аналітичній хімії для розроблення екстракційно-фотометричного методу визначення, вилучення та розділення Ru(III), Rh(III) та Pd(II) із природної або вторинної сировини.

Як основний барвник застосовано стійкий до лужного та кислого середовища астрафлосин. У ході спектрофотометричних досліджень виявилось, що для іонних асоціатів Ru(III), Rh(III) та Pd(II) характерна

різна швидкість утворення та різний оптимальний проміжок рН, в якому відбувається максимальне їхнє вилучення. При цьому оптимальний проміжок рН має точку, в якій один метал вилучається максимально, а інший – мінімально, що дозволяє проводити екстракцію в сумісній присутності цих металів.

Оптимальним аналітичним реагентом для визначення та вилучення іонних асоціатів Ru(III), Rh(III) та Pd(II) виявився гідразон *para*-нітробензойної кислоти та саліциліденгідразон алітїосемикарбазону [24, 26, 28, 30]. Зазначені реагенти зміщують оптимальний проміжок рН вилучення іонних асоціатів металів у кислу область, що є важливим для розроблення екстракційно-фотометричних методів визначення платинових металів. Цю особливість було використано для розроблення екстракційно-фотометричного методу вилучення та розділення Ru(III), Rh(III) та Pd(II) як окремо, так і в сумісній присутності їх у модельних розчинах їхніх хлоридів, сульфатів, хлоратів, у присутності кольорових металів, а також у промислових електролітах (родіювання або рутеніювання). Розроблена методика дозволяє проводити розділення цих елементів у тому випадку, коли визначення їх у сумісній присутності є неможливим [139, 141, 143, 145].

Показано, що гідразони карбонових кислот з іонами Cu^{2+} реагують як тридентатні ліганди. Подібно до комплексних сполук Ru(III), при збільшенні концентрації Cu^{2+} в розчині утворюються біядерні та полімерні сполуки. В середовищі піридину, що сприяє підвищенню рН, відбувається перехід гідразидів в імідольну таутомерну форму з подальшою їхньою взаємодією у формі

дианіонів з O,N,O-координацією їх до центрального іона металу. В комплексах іони Cu^{2+} формують координаційні поліедри плоско-квадратної, квадратно-пірамідальної та октаедричної будови з відповідним ступенем тетрагональності [142, 143].

Окрім цього, у низці робіт [24–38] продемонстровано вплив електронної будови іонів перехідних металів та таутомерних форм лігандів на будову координаційних поліедрів у синтезованих сполуках. У підсумку дослідження взаємодії заміщених карботіоамідів з іонами Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ru^{3+} , Rh^{3+} , Pd^{2+} показано наступне:

- біслігандні комплекси з N,S-хелатною координацією карботіоамідів та плоскоквадратною будовою координаційного вузла мають різну стереобудову, зумовлену відмінністю таутомерних форм координованого ліганда. Тіонна таутомерна форма сприяє *транс*-положенню тіосечовин, а тіольна – *цис*-положенню в координаційному поліедрі таких іонів, як Pd^{2+} і Pt^{2+} [142,143, 146–153];
- при взаємодії карботіоамідів з іонами Ni^{2+} і Cu^{2+} , для яких характерним є формування різних поліедрів, встановлено, що тіонна форма ліганду забезпечує формування комплексів з октаедричною формою координаційного вузла, натомість тіольна сприяє формуванню плоскоквадратних поліедрів [143];
- введення в молекулу карботіоаміду алільного фрагмента сприяє проходженню металопромоторованих реакцій, що супроводжуються внутрішньомолекулярною циклізацією ліганду з формуванням додаткових гетероциклів (наприклад, триазолу, дигідротіазолу або дигідропі-

римідинтіону), також координованих до іона металу. Як наслідок, це призводить до утворення змішанолігандних комплексних сполук із різною функціональною дією;

- наявність алільного фрагменту в карбогіоамідах, які не містять інших нуклеофільних функціональних груп, призводить до формування π -комплексів хелатного типу з такими «м'якими» іонами, як Pd^{2+} , Pt^{2+} і Ag^+ . При цьому схильність аргентуму до полінуклеації призводить до утворення полімерних π -комплексів за рахунок формування полімерних зв'язків Ag-S-Ag^+ [142, 144].

Результати прикладних досліджень.

На основі заміщених тіоамідів отримано низку n, π -хелатних комплексів паладію та платини, які за будовою є аналогами відомого протипухлинного агента цисплатину. Було встановлено, що за аналогією їхньої будови з цисплатином вони проявляють ефективну протипухлинну дію: антипроліферативну, цитотоксичну, анти-метастатичну, проапоптотичну.

Однак, на відміну від цис-платину – вони виявилися значно ефективнішими за наступних причин: *а*) є стійкими в широкому діапазоні рН; *б*) мають можливість подолати резистентність патогенних клітин до дії протипухлинних агентів, що показали досліди за їхнього впливу на фермент *гама*-глутамінтранспептидазу. Це можливо за рахунок координації до центрального іона металу заміщених тіосечовин, внаслідок чого унеможливується їхня взаємодія в цитоплазмі крові з тіоловмісними речовинами та, як наслідок, забезпечується їхня доставка до молекул ДНК; *в*) проявляти більш широкий спектр дії, що пока-

зали досліди на модельних (*Allium sepa*) та пухлинних клітинах (Hela, MCF-7, L1210, LLC), а також низки ферментів (*гама*-глутамін-транспептидази, цитохромоксидази та сукцинатдегідрогенази) [142–144, 150, 152]. Все це зумовлює подальші дослідження отриманих сполук як перспективних субстанцій для протиракових препаратів.

Загалом, на основі функціонально заміщених гідразидів та тіоамідів із перехідними металами Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Ru(III), Rh(III), Pd(II), Pt(II), Ag(I) було отримано понад 300 складних мономерних, біядерних та полімерних координаційних сполук, які, окрім медицини, можна застосувати в різних галузях науки та техніки, зокрема як каталізатори гідрування та окиснення олефінів, для розроблення мембран у біофільтрувальних процесах (сполуки аргентуму), для зберігання газоподібних речовин у пористих полімерних сполуках (полімерні сполуки цинку і аргентуму).

Таким чином, за багаторічну історію існування Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського накопичено величезний матеріал стосовно проблем сучасної координаційної хімії. Вагомі дослідження в цій галузі належать українським вченим, які довго та плідно працювали в Інституті, як-от: А. К. Бабко, К. Б. Яцимирський, Я. А. Фіалков, І. А. Шека, С. В. Волков, Н. А. Костроміна, які створили наукові школи, відомі не лише в Україні, а й за кордоном. На сьогодні свою увагу науковці Інституту перенесли з класичних мономерних до бігетероядерних, поліядерних, різнолігандних комплексів, що зумовлено, передусім, інтенсивними пошуками нових функціональних матеріалів: оптичних та

магнітних, біологічно активних речовин, а також ефективних адсорбентів, хімічних сенсорів, каталізаторів технологічних і біохімічних процесів.

В Інституті проводять цілеспрямований синтез координаційних сполук із наступним їхнім дослідженням за логічним ланцюжком: *синтез комплексів* → *їхній склад* → *будова* → *властивості* → *функціональне навантаження*. При цьому склад та будову сполук визначають набором сучасних фізико-хімічних методів дослідження: елементний хімічний аналіз, ІЧ, ЕСП, РФС, спектроскопія дифузійного відбиття, гетероядерна ЯМР-спектроскопія (^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{15}N , ^{19}F) термогравіметрія, РСА.

Сучасна хімія координаційних сполук відіграє інтегруючу роль у хімічній науці. Комплесні сполуки використовують практично у всіх галузях хімії, біохімії, медицини та у багатьох технологічних процесах. Тому розроблення нових підходів щодо синтезу нових КС із високим виходом цільового продукту, встановлення їхньої будови та фізико-хімічних властивостей є дуже актуальним завданням сьогодення. Варіювання складу і будови молекул-прекурсорів дозволяє встановити найбільш ефективні способи управління властивостями одержуваних матеріалів із забезпеченням їхньої однорідності. Варіювання якісним та кількісним складом металів-комплексоутворювачів, поєднаних різними структурними фрагментами, дозволяє створювати нові гібридні матеріали з оптичними, магнітними, каталітичними, біохімічними та іншими властивостями. На вирішення цих завдань і спрямовані зусилля вчених Інституту.



Автори статті висловлюють велику подяку співробітникам Інституту д. х. н. Орисик С. І., д. х. н. Чернію В. Я., к. х. н. Коваль Л. І., к. х. н. Козачковій О. М. за надані матеріали їхніх особистих досліджень.

DEVELOPMENT OF RESEARCH OF CHEMISTRY OF COORDINATION COMPOUNDS IN V.I. VERNADSKY INSTITUTE OF GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY NAS OF UKRAINE: FROM THE 30'S TWENTIETH CENTURY (part 2)

L.B. Koval, O.K. Trunova, V.I. Pekhnyo

Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Acad. Palladin Avenue, 03142, Kyiv, Ukraine

* e-mail: trelkon@gmail.com

The review considers the main stages of development of the chemistry of coordination compounds at the Institute of General and Inorganic Chemistry. VI Vernadsky National Academy of Sciences of Ukraine on the occasion of the 90th anniversary of its founding. An overview of complex compounds of p, d, f-metals with different classes of ligands (inorganic and organic), features of their synthesis, study of the structure and properties of the obtained compounds, contains current material on the use of synthesized complexes to create functional materials for different purposes. Methods of synthesis have been developed, dozens of new coordination compounds with de-

rivatives of hydrazones, amines, azomethanes, and thiosemicarbazones have been synthesized and isolated in the individual state. Their composition, structure and physicochemical properties are determined. The general regularities that take place in the process of complexation of metals with ligands, as well as factors influencing the composition, structure and physicochemical properties of the obtained coordination compounds are established.

For the long history of the Institute has accumulated a huge amount of material on the problems of modern coordination chemistry. Significant research in this area belongs to Ukrainian scientists who have worked long and fruitfully at the Institute: A.K. Babko, K.B. Yatsimirsky, Ya.A. Fialkov, I.A. Sheka, S.V. Volkov, N.A. Kostromina, and who created scientific schools, known not only in Ukraine but also abroad. To date, the attention of scientists of the Institute has shifted from classical monomeric to bigeteronuclear, polynuclear, multi-ligand complexes, which is primarily due to intensive research of new functional materials: optical and magnetic, biologically active substances, as well as effective adsorbents, chemical sensors, catalysts, catalysts, catalysts and biochemical processes.

Key words: coordination compounds, rare earth elements, d-metals, platinum metals, ligands.

ЛІТЕРАТУРА

54. Костромина Н. А., Кумок В. Н., Скорик Н. А. Химия координационных соединений. М.: Высш. шк. 1990. 432 с.
55. Костромина Н. А., Волошин Я. З., Назаренко А. Ю. Клатрохелаты: синтез, строение, свойства. К.: Наукова думка, 1992. 236 с.
56. Субботин Н. Б., Томилова Л. Г., Костромина Н. А., Лукьянец Е. А. Фталоцианины и родственные соединения. XXVIII. Синтез и спектрально-электрохимическое исследование монофталоцианинов редкоземельных элементов // Журн. общ. химии. 1986. **56** (2): 397.
57. Субботин Н. Б., Томилова Л. Г., Черных Е. В., Костромина Н. А., Лукьянец Е. А. Синтез несимметричных дифталоцианинов редкоземельных элементов // Журн. общ. химии. 1986. **56** (1): 232.
58. Nemykin V. N., Tsivadze A. Yu., Subbotin N. B., Kostromina N. A., Volkov S. V. Synthesis and Spectra of the Mixed-Ligand Monophthalocyanine Complexes of Rare-Earth Elements with Bidentate Oxygen-Containing Ligands.// Russian Journal of Coordination Chemistry. 1996. **22** (4): 297.
59. Nemykin V. N., Volkov S. V. Mixed-Ligand Complexes of Lanthanides with Phthalocyanine and Its Analogues: Synthesis, Structure, and Spectroscopic Properties // Russian Journal of Coordination Chemistry. 2000. **26** (6): 436.
60. Немыкин В. Н., Миронюк Т. И., Зуб В. Я., Волков С. В. Хемиохромизм смешаннолигандных фталоцианиновых комплексов лантанидов, содержащих фталоцианиновый катион-радикал // Укр. хим. журн. 1998. **64** (10): 75.
61. Немыкин В. Н., Костромина Н. А., Субботин Н. Б., Волков С. В. // Синтез и физико-химические свойства высокорастворимых тетра-трет-бутил-2,3-нафталоцианиновых комплексов лантанидов // Изв. АН, Сер. хим. 1996 (1): 99.
62. Інститут загальної та неорганічної хімії імені В. І. Вернадського НАН України: нарис. К.: Наукова думка, 1993. 70 с.
63. Графов А. В. Особливості утворення металоценових комплексів з бі- та трицикліч-

- ними каркасними лігандами // Укр. хім. журн. 1997. 63 (10): 97.
64. Grafov A.V, Koval L.I., Traldi P., Catinella S., Battiston G. A., Zanella P. Mass-spectrometric study of some zirconocene and hafnocene dialcoholates containing a norbornane moiety // Rapid commun. Mass-Spectrom. 1996. **10** : 1758.
65. Grafov A.V., Traldi P., Koval L.I., Battiston G.A. Fragmentation patterns of zircono- and hafnocene dialcoholates containing menthane and bicyclo [3.1. 1] heptane moieties // Rapid commun. Mass-Spectrom. 1998. **12**: 1281.
66. Графов А. В., Брага Ф., Коваль Л. И., Мазуренко Е. А., Баттистон Дж. А. ЯМР-спектры и стереохимические особенности комплексов цирконо- и гафноцена с адамантанолами // Укр. хім. журн. 1998. 64 (7): 3.
67. Волков С. В. Научные направления и достижения в области физико-неорганической химии // Укр. хім. журн. 2004. 70: 9.
68. Буряк М. І., Волков С. В. Низькотемпературний синтез металевих наночастинок та наногетероструктур родію із комплексів в органічних розчинниках // Укр. хім. журн. – 2012. 78 (7) : 32.
69. Волков С. В. Избранные заметки и зарисовки современной химии. К.: Издат.-полиграф. центр «Киевский университет», 2015. – 191 с.
70. Волков С. В., Железнова Л. И., Мазуренко Е. А. // Укр. хім. журн. 1977. **43** (3): 289.
71. Герасимчук А. И., Мазуренко Е. А., Волков С. В., Маслов В. Г. // Теорет. и эксп. химия. 1978. **15**(2): 220.
72. Бублик Ж. Н., Мазуренко Е. А., Волков С. В. // Укр. хім. журн. 1978. **44** (11): 1214.
73. Герасимчук А. И., Мазуренко Е. А., Волков С. В. // Журн. структур. химии. 1980. **21**(2): 168.
74. Mazurenko Y.A., Gerasimchuk A.I., Mechanism and kinetics of high-dispersed metals and oxides powders formation by use volative metal chelates // Electrochem. Soc. Proc. 1997. **97** (25): 216.
75. Мазуренко Е. А., Герасимчук А. И. Механизм и кинетика образования высокодисперсных порошков металлов и их оксидов в процессах CVD // Укр. хім. журн. 1999. **65** (6) : 83.
76. Городьский А. В., Мазуренко Е. А., Назаренко В. В., Врочинский С. Л. Способ термической обработки железо-углеродистых сталей/// Авт. свид. N1453904, от 8 октября 1988 г.
77. Врочинский С. Л., Герасимчук А. И., Мазуренко Е. А., Медведев А. М. Перспективы применения химического осаждения из газовой фазы координационных соединений металлов в порошковой металлургии: сб. Металлургия XXI века состояние и стратегия развития. Алматы, 2006: 48.
78. Врочинський С. Л., Герасимчук А. І., Мазуренко Є. А., Медведев А. М., Моляр А. Г. Утворення технологічних захисних покриттів хімічним осадженням з газової фази // Фізико-хімічна механіка матеріалів. 2006. (5): 51.
79. Zheleznova L., Sliusarchuk L., Rogovtsov O., Trunova E. Spectroscopis and Thermal Study of Mixed Ligand Complexes of Cobalt (II) with β -Diketones and Pyrazinamide. J.Molecular Crystals and Liquid Crystals. 2018. **672** (3): 123. <https://doi.org/10.1080/15421406.2018.1542114>;
80. Железнова Л. І., Слюсарчук Л. І., Іваха Н. Б., Кулешов С. В., Трунова О. К. Синтез та дослідження ацетилацетонатного гетероядерного комплексу Nd(III) та Ni(II) як прекурсор для отримання складнооксидних структур. // Укр. хім. журн. 2019. **85** (8): 83. <https://doi.org/10.33609/0041-6045.85.8.2019.83-93>.
81. Мазуренко Е. А., Дорошенко М. Н., Гера-

- симчук А. И. Кремниевые и германиевые нанотрубки: синтез, свойства и моделирование // Укр. хим. журн. 2008. **74** (11): 3.
82. Дорошенко М. М., Железнова Л. И., Трачевский В. В., Мазуренко Е. А. Синтез и свойства дигидроксо-бис-1,1,1,5,5,5-гексафтор-2,4-пентандионата германия (IV) прекурсора наноструктур // Укр. хим. журн. 2012. **78** (12): 94.
83. *Gerasimchuk A.I. Doroschenko M.M., Mazurenko Y.A. Formation of Nanostructured Surfaces And Nanotubes By Chemical Vapor Deposition. // Nanoclusters and Nanostructured Surfaces Edited by Asok K. Ray. Stevenson. Ranch, CA: American Scientific Publishers, Valencia, California, USA. 2010. 449.*
84. Дорошенко М. Н., Железнова Л. И., Мазуренко Е. А. RF PE MOCVD-синтез и морфологические характеристики германиевых наночастиц // Укр. хим. журн. 2012. **78** (8): 75.
85. Железнова Л. И., Трунова О. К., Слюсарчук Л. И., Роговцов О. О. Спосіб одержання легких гетерометалічних гексафторацетилацетонатних комплексів індію з перехідними металами. Патент на корисну модель, 2016 р., МПК C01G 15/00, 3/00, 51/00, 9/00, 99/00.
86. Железнова Л. И., Слюсарчук Л. И., Трунова Е. К. Гетерофазный синтез биметаллических гексафторацетилацетонатных комплексов индия с переходными металлами // Укр. хим. журн. 2016 **82** (4): 69.
87. Бережницкая А. С., Савченко И. А., Трунова Е. К., Роговцов А. А., Иваха Н. Б. Новые прекурсоры для получения наноматериалов на основе комплекса неодима. // ДАН. – 2012. (11): 132.
88. Savchenko I., Berezhnytska O., Smola S., Fedorov Ya., Ivaha N., Trunova E. Novel electroluminescent materials on polymer metal complexes // *Functional materials*. 2012. **19** (4): 551.
89. Ефрюшина Н. П., Трунова Е. К., Русакова Н. В., Смола С. С., Бережницкая А. С., Фадеев Е. Н. Новые типы нанокompозитных систем полифункционального действия на основе лантанидсодержащих излучателей. «Наноразмерные системы и наноматериалы: исследования в Украине»: кол. монография под ред. А. Г. Наумовца. К.: Академперіодика, 2014. 668 с.
90. Savchenko I., Berezhnytska O., Trunova O., Fedorov Ya. Etc. Monomer and metalopolymer compounds of Tb(III) as precursors for OLEDs. *Applied Nanoscience*, 2018, DOI 10.1007/s13204-018-0736-6.
91. Трунова О. К., Бережницка О. С., Федоров Я. В., Русакова Н. В., Смола С. С. Спектрально-люмінесцентні властивості комплексів Sm (III) з ненасиченими β-дикетонами. // *Питання хімії та хімічної технології*. 2019. (4): 163. <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2019-125-4-163-171>.
92. Трунова Е. К., Тананаева Н. Н., Костромина Н. А., Мазуренко Е. А. Биядерные цитратные комплексы железа (III). // Укр. хим. журн. 1993. **59** (8): 787.
93. Трунова Е. К., Роговцов А. А., Мазуренко Е. А., Макотрик Т. А., Штеменко Н. И. Фотохимическая активность комплексов Mn(II) с этилендиаминдиантарной кислотой. // Укр. хим. журн. 2001. **67** (1) : 7.
94. Осадчая Е. В., Трунова Е. К. Смешаннолигандные биметальные комплексонаты меди (II) и кобальта(II) / Е. В. Осадчая, Е. К. Трунова // Укр. хим. журн. 2008. **74** (3) : 3.
95. Trunova E.K., Dudko A.V., Osadsha E.V., Shovkova A.V., Makotryk T.A. Poly[(bis((R,S)-Ethylenediamin-N,N-disuccinato)-di-cobalte(III) disodium) tetrahydrate.// *Acta Crystall. Section E*: –2011. **67** (11): 1547.

96. Трунова Е. К. Закономерности комплексообразования 3d-металлов с этилендиаминдиантарной кислотой в растворах. // Укр. хим. журн. 2013. (79). № 11. С. 4–12.
97. Трунова О. К., Макотрик Т. О., Мазуренко Є. А., Роговцов О. О. Використання кормової добавки «Анімофер» для годівлі сільськогосподарських тварин // Науковий вісник НАУ. 2004. (79): 140.
98. Шадчина Т. М., Прядкина Г. О., Трунова О. К. Антихлорозні властивості комплексонатів мікроелементів (заліза та міді) // Физиология и биохимия культурных растений. 2008. **40** (5): 435.
99. Застосування комплексонату $K_2Zn(edds)_2 \cdot H_2O$ як радіозахисної сполуки. І. М. Гудков, В. В. Груша, О. К. Трунова. Патент на корисну модель № 46569, Україна, МПК (2009) G21F9/00 C05D 11/00. Заяв. № u200907568 17.07.2009. Опубл. 25.12.2009. Бюл. № 24. 3 с.
100. Костромина Н. А., Крятова О. П., Трачевский В. В., Герасимчук А. И. ЯМР-исследование и компьютерное моделирование структур гетероядерных комплексов бора с оксиэтилендифосфоновой кислотой и цинком. // Укр. хим. журн. 1997. **63** (10): 90.
101. Костромина Н. А., Левчук О. В., Трачевский В. В. Гетероядерные комплексы кальция и стронция с оксиэтилендифосфоновой кислотой и бором // Укр. хим. журн. 2000. **66** (7): 9.
102. Костромина Н. А., Крятова О. П., Малетин Ю. А. Комплексные соединения металлов с борсодержащими лигандами // Укр. хим. журн. 2000. **66** (12): 67.
103. Трунова Е. К., Васин А. В., Мазуренко Е. А., Мельник О. В. Синтез и исследование галогенсодержащих этилендиамин-S,S'-ди-сукцинатов платины (II) // Доповіді НАН України. 2004. (2): 161.
104. Трунова Е. К., Роговцов А. А. Комплексообразование в системе Ce(III)–этилендиаминдиантарная кислота. // Укр. хим. журн. – 2006. **72** (12): 74.
105. Трунова Е. К., Федоров Я. В., Подгаевская Т. П. Комплексонаты Ca(II) на основе стереоизомеров этилендиаминдиантарной кислоты. // Укр. хим. журн. 2004. **70** (9): 28.
106. Шовкова Г. В., Трунова О. К., Гудима А. О. Синтез та дослідження комплексоутворення нового фосфоровмісного комплексу з 3d-металами. // Укр. хим. журн. 2010. **76** (8): 79.
107. Трунова О. К., Шовкова Г. В., Гудима А. О., Макотрик Т. О. та ін. Комплекси міді (II) з біс(фосфометил)аміноянтарною кислотою // Укр. хим. журн. 2015. **81** (7): 38.
108. Gudima A.O., Shovkova G.V., Trunova O.K., Grandjean F., Long G.J., Gerasimchuk N. Sodium-Centered Dodecanuclear Co(II) and Ni(II) Complexes with 2-(Phosphonomethyl-amino)succinic Acid: Studies of Spectroscopic, Structural, and Magnetic Properties. // Inorg. Chem. 2013. **52** (13): 7467.
109. Трунова О. К., Русакова Н. В., Шовкова Г. В., Гайдай Я. М. Синтез та дослідження гетерометалічних комплексів Nd(III) та Zn(II) з етилендіаміндиантарною кислотою // Укр. хим. журн. 2014. **80** (3): 3.
110. Трунова Е. К., Бережницкая А. С., Макотрик Т. А. Бигетероядерные комплексы 3d- металлов с этилендиаминдиантарной кислотой // Укр. хим. журн. 2017. **83** (11): 3.
111. Трунова О. К., Мищенко А. М., Макотрик Т. О. Синтез та спектральні характеристики гетерометалічних комплексів Pr(III) із Zn(II), Co(II) на основі етилендіамінтетраоцтової та етилендіаміндиантарної кислот // Укр. хим. журн. 2021. **87** (3): 3. [https:// doi: 10.33609/2708-129X.87.03.2021.3-17](https://doi:10.33609/2708-129X.87.03.2021.3-17).
112. Трунова О. К., Шовкова Г. В., Гайдай Я. М., Русакова Н. В., Макотрик Т. О., Григорашева І. М. Синтез, фізико-хімічні властивості

- комплексів Gd(III) і Dy(III) з етилендіаміндіантарною кислотою // Укр. хім. журн. 2015. **81** (5): 22.
113. Пехньо В. І. Халькогенхлоридні комплекси платинових металів (синтез, будова, властивості, використання): автореферат дис. ... докт. хім. н. Київ, 1997.
114. Koval L.I., Dzyuba V.I., Ilnitska O.L., Pekhnyo V.I. Efficient transesterification of ethylacetate with higher alcohols without catalysts // Tetrahedron Letters. 2008. **49** (10): 1645 (doi: 10.1016/j.tetlet.2008.01018).
115. Koval L.I., Dzyuba V.I., Bon V.V., Ilnitska O.L., Pekhnyo V.I. Synthesis and structure of anhydrous complexes of magnesium (II) with β -ketoesters of higher alcohols // Polyhedron. 2009. **28**: 2698. (doi:10.1016/j.poly.2009.05.034).
116. Штоквиш О. О., Коваль Л. І., Пехньо В. І. Синтез та дослідження комплексів кобальту(II) з естерами ацетооцтової кислоти первинних, вторинних і третинних спиртів // Укр. хім. журн. 2015. **81** (12): 92.
117. Dzyuba V.I., Koval L.I., Bon V.V., Pekhnyo V.I. Synthesis and structure of lipophilic dioxo-molybdenum (VI) bis(hydroxamate) complexes // Polyhedron. 2010. **29**: 2900. (doi:10.1016/j.poly.2010.07.014).
118. Dzyuba V.I., Koval L.I., Dudko A.V., Pekhnyo V.I. N-Hydroxyhomoazaadamantanone and its complexes with dioxomolybdenum(VI) and copper(II): synthesis and structure // J. Coordination Chemistry 2014. **67** (8): 1437. (http://dx.doi.org/10.1080/00958972.2014.910598).
119. Dzyuba V.I., Koval L.I., Shtokvysh O.O., Trachevskii V.V., Pekhnyo V.I. Lipophilic chloro-oxo-bis(hydroxamate)-vanadium(V) complexes: synthesis methods and structure // Polyhedron 2020. **180**: 114421. (https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114421).
120. Коваль Л. І., Дзюба В. І., Ільницька О. Л., Пехньо В. І., Міщук О. О. Координаційні сполуки металів життя та біолігандів як модельні добавки до екобезпечних мастильних композицій // Хімія, фізика та технологія поверхні. 2015. **6** (1): 147.
121. Міщук О. О., Коваль Л. І., Дзюба В. І., Пехньо В. І. Особливості біс-хелатних комплексів магнію(II), як екологічно безпечних високоефективних змащувальних добавок нового покоління, в аспектах механохімії сталеві поверхні // Допов. Нац акад. наук Укр. – 2020. (6): 83. (https://doi.org/10.15407/dopovidi2020.06.083.).
122. Царик Н. В., Козачкова А. Н., Костроміна Н. А., Пехньо В. І. Определение состава и констант образования комплексов палладия с оксиэтилидендифосфоновой кислотой // Укр. хім. журн. 2006. **72** (1): 19.
123. Козачкова А. Н., Царик Н. В., Костроміна Н. А., Пехньо В. І. Взаимодействие цис-диаминдихлоропалладия(II) с оксиэтилидендифосфоновой кислотой. // Укр. хім. журн. 2007. **73** (3): 15.
124. Царик Н. В., Козачкова А. Н., Трачевский В. В., Роженко А. Б., Пехньо В. І. Комплексы палладия(II) с 1-гидроксиэтилиден-1,1-дифосфоновой кислотой. // Корд. Химия. 2008. **34** (7): 500.
125. Козачкова А. Н., Царик Н. В., Пехньо В. І., Толсторожев Г. Б., Скорняков И. В. Комплексообразование палладия(II) с метиленидифосфоновой кислотой. // Укр. хім. журн. 2012. **78** (3): 15.
126. Козачкова А. Н., Дудко А. В., Царик Н. В., Трачевский В. В., Роженко А. Б., Пехньо В. І. Взаимодействие K_2PdCl_4 с аминокилдифосфоновыми кислотами // Жур. неорган. хім. 2011. **56** (9): 1571.
127. Козачкова А. Н., Дудко А. В., Царик Н. В., Трачевский В. В., Роженко А. Б., Пехньо В. І. Различные способы координации аминокилдифосфоновых кислот в комплексах

- с палладієм(II). // Корд. химия. 2011. – 37 (12): 943.
128. Козачкова А. Н., Царик Н. В., Трачевский В. В., Лаврик Р. В., Пехньо В. И. Комплексообразование дихлор(этилендиамин)палладия(II) с метилендифосфоновой кислотой // Укр. хим. журн. 2018. **84** (9): 3.
129. Kozachkova O.M., Tsaryk N.V., Pekhnyo V.I., Trachevskiy V.V., Rozhenko A.B., Dyakonenko V.V. / Complexation of dichloro (ethylenediamine) palladium (II) with 1-hydroxyethylene-1,1-diphosphonic acid. // Inorganica Chimica Acta. 2018. **474**: 96.
130. Дудко А. В., Царик Н. В., Козачкова А. Н., Пехньо В. И. Взаимодействие палладия(II) с 1-аминоэтилендифосфоновой кислотой. // Укр. хим. журн. 2008. **72** (7): 12.
131. Пехньо В. И., Козачкова О. М., Царик Н. В., Куценко И. П., Трачевский В. В., Шарикина Н. И., Толсторожев Г. Б. Особливості комплексоутворення палладію(II) з бісфосфоновими кислотами. // Укр. хим. журн. 2014. **80** (7–8): 23.
132. Дудко А. В., Бонь В. В., Козачкова А. Н., Царик Н. В., Пехньо В. И. Синтез и структура 1-аминоэтилендифосфоновой кислоты. // Укр. хим. журн. 2008. **72** (10): 104.
133. Bon V.V., Dudko A.V. Kozachkova A.N., Pekhnyo V.I. Oxonium ammonio(cyclopropyl)methylenebis(hydrogenphosphonate) monohydrate. // Acta Cryst. 2008. **E64**: 2344.
134. Dudko A.V., Bon V.V., Kozachkova A.N., Tsaryk N.V., Pekhnyo V.I./Oxonium (dihydrogen 1-aminoethane-1,1-diyldiphosphonato-2N,O)[hydrogen (1-amino-1-phosphonoethyl)phosphonato-2N,O]palladium(II) trihydrate. // Acta Cryst. 2010. **E66**: 170.
135. Babaryk A.A., Kozachkova A.N., Tsaryk N.V., Dudko A.V., Pekhnyo V.I. Binary salt of Pd(II) complex with (phosphonomethyl)phosphonic (medronic) acid comprising "handbell"-like $[Pd([\mu]-CH_2(PO_3)_2)_3]$ units. // Acta Cryst. 2012. **C68**: 242.
136. Kutsenko I.P., Kozachkova A.N., Tsaryk N.V., Pekhnyo V.I., Rusanova J.A. Poly[[tri-1-aqua-dodecaaquatris(μ 3-1-hydroxyethylene-1,1-diphosphonato)tricalcium(II)tripalladium(II)] pentahydrate]. // Acta Cryst. – 2014. **E70**: 291.
137. Пехньо В. И., Козачкова А. Н., Царик Н. В., Куценко И. П., Шарыкина Н. И., Григорьева Т. И., Лукьянова Н. Ю., Тодор И. Н., Чехун В. Ф. Противоопухолевые, малотоксичные, адресной доставки, широкого спектра действия, наноразмерные фосфонаты палладия(II) потенциальные лекарственные субстанции // Наноразмерные системы и наноматериалы: исследования в Украине / Редкол.: А. Г. Наумовец (глав. ред.); НАН Украины. К.: Академперіодика. 2014. 486.
138. Толсторожев Г. Б., Бельков М. В., Скорняков И. В., Пехньо В. И., Козачкова А. Н., Царик Н. В., Куценко И. П., Шарыкина Н. И. Методы инфракрасной спектроскопии в контроле химиотерапии онкологической патологии комплексами палладия. // Оптика и спектроскопия. 2014. **117** (5): 876.
139. Рибачук Л. М. Синтез, властивості, будова координаційних сполук Ru(III) з гідразонами саліцилового альдегіду: автореферат дис. ... канд. хім. наук. Київ, 2005.
140. Бонь В. В. Синтез, будова, властивості координаційних сполук Rh(III) та Pd(II) з ароматичними похідними саліцилальдімінів та карботіоамідів: автореферат дис. ... канд. хім. н. Київ, 2007.
141. Жолоб О. О. Координаційні сполуки перехідних металів з похідними гідроксиімінооцтової кислоти і карботіоамідів. Синтез, будова, біоактивність, аналітичні форми: автореферат дис. ... канд. хім. наук. Київ, 2015.
142. Реніч Г. Г. Синтез, будова та спектральні

- характеристики комплексів Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Pd(II), Pt(II), Ag(I) з похідними тіосечовини, гідразонів та тіосемікарбазонів: автореферат дис. ... канд. хім. н. Київ, 2016.
143. Орисик С. І. Координаційна хімія ряду 3d-, 4d-металів з амбідентатними функціонально заміщеними гідразидами, імінами та карботіоамідами: автореферат дис. ... д-ра хім. н. Київ, 2017.
144. Боровик П. В. Синтез, будова та властивості координаційних сполук Ru(III), Rh(III), Pd(II), Pt(II) та Ag(I) з N-аліззаміщеними карботіоамідами: автореферат дис. ... канд. хім. н. Київ, 2021.
145. Orysyk S.I., Bon V.V., Zholob O.O., Pekhnyo V.I., Orysyk V.V., Zborovskii Yu.L., Vovk M.V. Novel Pd(II) coordination compounds involving 2-[(2-Hydroxyphenyl)methylene]hydrazine-N-(2-propenyl)-carbothioamide as a ligand or proligand: Synthesis, crystal structures and analytical application. // Polyhedron. 2013. **51**: 211.
146. Orysyk S.I., Bon V.V., Obolentseva O.V., Zborovski Yu.L., Orysyk V.V., Pekhnyo V.I., Staninets V.I., Vovk M.V. Synthesis, structural and spectral characterization of Zn(II) complexes, derived from thiourea and thiosemicarbazide // Inorganica Chimica Acta. 2012. **382**: 127.
147. Orysyk S.I., Bon V.V., Pekhnyo V.I., Zborovskii Yu.L., Orysyk V.V., Vovk M.V. Synthesis, structure and spectral characteristics of Ni(II), Pd(II) and Zn(II) complexes with N-(2-pyridinyl)morpholine-4-carbothioamide // Polyhedron. 2012. **38**: 15.
148. Orysyk S.I., Repich G.G., Bon V.V., Dyakonenko V.V., Orysyk V.V., Zborovskii Yu.L., Shishkin O.V., Pekhnyo V.I., Vovk M.V. Novel Fe(III), Co(III), Ni(II), Cu(II) coordination compounds involving 2-[(2-hydroxyphenyl)methylene]hydrazine-N-(2-propenyl)-carbothioamide as ligand: Synthesis, crystal structures and spectral characteristics // Inorganica Chimica Acta. 2014. **423**: 496.
149. Orysyk S.I., Zholob O.O., Bon V.V., Nikulina V.V., Orysyk V.V., Nikolaienko T.V., Garmanchuk L.V., Zborovskii Yu.L., Tolstanova G.M., Khranovskaya N.N., Pekhnyo V.I., Vovk M.V. Novel chelate complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II), Pd(II) derived from *anti*- and *syn*-isomers of 2-(2-aminothiazole-4-yl)-2-hydroxyiminoacetic acid with pro-/antiproliferative actions on endothelial cells // Polyhedron. 2015. **85**: 208.
150. Repich H.H., Orysyk V.V., Palchykovska L.G., Orysyk S.I., Zborovskii Yu.L., Vasylychenko O.V., Storozhuk O.S., Biluk A.A., Nikulina V.V., Garmanchuk L.V., Pekhnyo V.I., Vovk M.V. Synthesis, spectral characterization of novel Pd(II), Pt(II) π -coordination compounds based on N-allylthioureas. Cytotoxic properties and DNA binding ability. // Journal of Inorganic Biochemistry. 2017. **168**: 98.
151. Orysyk S.I., Borovyk P.V., Repich H.H., Severynovska O.V., Zborovskii Yu. L., Mishchenko A.M., Orysyk V.V., Pekhnyo V.I., Vovk M.V. Synthesis, spectral characterization and DFT calculations of novel Ag (I) π -coordination polymeric complexes based on N-allylmorpholine-4-carbothioamide // J. Molecular Structure. 2020. **1208**: 127866.
152. Borovyk P.V., Orysyk S.I., Repich H.H., Likhanov A.F., Mishchenko A.M., Zborovskii Yu.L., Orysyk V.V., Palchikovska L.G., Pekhnyo V.I., Vovk M.V. Spectral characteristics and cytostatic effect of Pd(II) and Pt(II) carbothioamide π -complexes on *Allium Cepa* L Meristem cells. // Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii. 2020. (3): 34.
153. Боровик П. В., Литвінчук М. Б., Бентя А. В., Орисик С. І., Зборовський Ю. Л., Орисик В. В., Пехньо В. І., Вовк М. В. Синтез та спектральні характеристики комплексів

Ru(III,II), Rh(III) і Pd(II) з N-алілтїоамідами і продуктами їх протоно- та йодоциклїзації // Укр. хім. журн. 2020. **86** (4): 63.

REFERENCE

54. Kostromina N.A., Kumok V.N., Skorik N.A. *Chemistry of coordination compounds*. Moscow: Higher school, 1990 [in Russian].
55. Kostromina N.A., Voloshin Ya.Z., Nazarenko A.Yu. *Clathrochelates: synthesis, structure, properties*. Kyev: Naukova dumka, 1992 [in Russian].
56. Subbotin N.B., Tomilova L.G., Kostromina N.A., Lukyanets E.A. Phthalocyanines and related compounds. XXVIII. Synthesis and spectral-electrochemical study of rare-earth monophthalocyanines. *Russian J. General Chemistry*. 1986. **56** (2): 397.
57. Subbotin N.B., Tomilova L.G., Chernykh, E.V., Kostromina N.A., Lukyanets E.A. Synthesis of unsymmetrical diphthalocyanines of rare earth elements. *Russian J. General Chemistry*. 1986. **56** (1): 232.
58. Nemykin V.N., Tsivadze A.Yu., Subbotin N.B., Kostromina N.A., Volkov S.V. Synthesis and Spectra of the Mixed-Ligand Monophthalocyanine Complexes of Rare-Earth Elements with Bidentate Oxygen-Containing Ligands. *Russian Journal of Coordination Chemistry*. 1996. **22** (4): 297.
59. Nemykin V.N., Volkov S.V. Mixed-Ligand Complexes of Lanthanides with Phthalocyanine and Its Analogues: Synthesis, Structure, and Spectroscopic Properties. *Russian Journal of Coordination Chemistry*. 2000. **26** (6): 436.
60. Nemykin V.N., Mironkzh T.I., Zub V. Ya., Volkov S.V. Chemiochromism of mixed-ligand phthalocyanine complexes of lanthanides containing phthalocyanine radical cation. *Ukr. Chem. J.* 1998. **64** (10): 75.
61. Nemykin V.N., Kostromina N.A., Subbotin N.B., Volkov S.V. // Synthesis and physico-chemical properties of highly soluble tetra-tert-butyl-2,3-naphthalocyanine complexes of lanthanides. *Russian Chemical Bulletin*. 1996. (1): 99.
62. *Institute of General and Inorganic Chemistry*. (Kyiv: Naukova dumka, 1993) [in Ukrainian].
63. Grafov A.V. Features of the establishment of metallocene complexes with tricyclic framework ligands. *Ukr. Chem. J.* 1997. **63** (10): 97.
64. Grafov A.V, Koval L.I., Traldi P., Catinella S., Battiston G. A., Zanella P. Mass-spectrometric study of some zirconocene and hafnocene dialcoholates containing a norbornane moiety. *Rapid commun. Mass-Spectrom.* 1996. **10**: 1758 .
65. Grafov A.V., Traldi P., Koval L.I., Battiston G.A. Fragmentation patterns of zircono- and hafnocene dialcoholates containing menthane and bicyclo [3.1. 1] heptane moieties. *Rapid commun. Mass-Spectrom.* 1998. **12**: 1281.
66. Grafov A.V., Braga F., Koval L.I., Mazurenko E.A., Battiston J.A. NMR spectra and stereochemical characteristics of complexes of zircon- and hafnocene with adamantanols. *Ukr. Chem. J.* 1998. **64** (7): 3.
67. Volkov S.V. Scientific directions and achievements in the field of physical and inorganic chemistry. *Ukr. Chem. J.* 2004. **70** (7): 9.
68. Buryak M.I., Volkov S.V. Low-temperature synthesis of metal nanoparticles and nanoheterostructures of rhodium and from complexes in organics. *Ukr. Chem. J.* 2012. **78** (7): 32.
69. Volkov S.V. *Selected notes and sketches of modern chemistry*. Kyiv: Publishing and Printing Center "Kyiv University", 2015.
70. Volkov S.V., Zheleznova L.I., Mazurenko E.A. Electronic absorption spectra of Co (II) divitronate in the gas phase. *Ukr. Chem. J.* 1977. **43** (3): 289.

71. Gerasimchuk A.I., Mazurenko E.A., Volkov S.V., Maslov V.G. Calculation of the electronic structure of β -diketonate complexes of nickel, copper and zinc by the CNDO method. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 1978. **15**(2): 220.
72. Bublik Zh.N., Mazurenko E.A., Volkov S.V. Chromatographic method for determining the vapor pressure of coordination compounds of metals. *Ukr. Chem. J.* 1978. **44** (11): 1214.
73. Volkov S.V., Gerasimchuk A.I., Mazurenko E.A. Study of the geometric and electronic structure of pentadione-2,4, 1,1,1-trifluoropentanedione-2,4, 1,1,1,5,5,5-heskafluoropentanedione-2,4, and lithium-pentanedione-2, 4 by the method CNDO. // *Russian J. Structural Chemistry*. 1980. **21** (2): 168.
74. Mazurenko Y.A., Gerasimchuk A.I. Mechanism and kinetics of high-dispersed metals and oxides powders formation by use volatile metal chelates. *Electrochem. Soc. Proc.* 1997. **97** (25): 216.
75. Mazurenko Y.A., Gerasimchuk A.I. Mechanism and kinetics of the formation of highly dispersed powders of metals and their oxides in CVD processes. *Ukr. Chem. J.* 1999. **65** (6): 83.
76. Gorodysky A.V., Mazurenko E.A., Nazarenko V.V., Vrochinsky S.L. *Method of heat treatment of iron-carbon steels* // Avt. svid. USSR №. 1453904, dated October 8, 1988.
77. Vrochinsky S.L., Gerasimchuk A.I., Mazurenko E.A., Medvedev A.M. Prospects for the use of chemical vapor deposition of metal coordination compounds in powder metallurgy. *Collection of Metallurgy of the XXI century - the state and development strategy of Almaty*. 2006. 48.
78. Vrochinsky S.L., Gerasimchuk A.I., Mazurenko E.A., Medvedev A.M., Moliar A.G. Establishment of technological pokriti in chemical precipitation from the gas phase. *Physical and chemical mechanics of materials.*, 2006. (5): 51.
79. Zheleznova L., Sliusarchuk L., Rogovtsov O., Trunova E. Spectroscopis and Thermal Study of Mixed Ligand Complexes of Cobalt (II) with β -Diketones and Pyrazinamide. *J.Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2018. **672** (3): 123. (<https://doi.org/10.1080/15421406.2018.1542114>).
80. Zheleznova L.I., Sliusarchuk L.I., Ivaha N.B., Kuleshov S.V., Trunova O.K. Synthesis of the synthesis of an acetylacetonate heteronuclear complex Nd (III) and Ni (II) as a precursor for the removal of folding oxide structures. *Ukr. Chem. J.* 2019. **85** (8): 83. (<https://doi.org/10.33609/0041-6045.85.8.2019.83-93>).
81. Mazurenko E.A., Doroshenko M.N., Gerasimchuk A.I. Silicon and germanium nanotubes: synthesis, properties and modeling. *Ukr. Chem. J.* 2008. **74** (11): 3.
82. Doroshenko M.M., Zheleznova L.I., Trachevsky V.V., Mazurenko E.A. Synthesis and properties of germanium (IV) dihydroxo-bis-1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentanedionate – a precursor of nanostructures. *Ukr. Chem. J.* 2012. **78** (12): 94.
83. Gerasimchuk A.I. Doroshenko M.M., Mazurenko Y.A. Formation of Nanostructured Surfaces And Nanotubes By Chemical Vapor Deposition. *Nanoclusters and Nanostructured Surfaces*. (American Scientific Publishers, Valencia, California, USA, 2010): 449.
84. Doroshenko M.N., Zheleznova L.I., Mazurenko E.A. RF PE MOCVD synthesis and morphological characteristics of germanium nanoparticles. *Ukr. Chem. J.* 2012. **78** (8): 75.
85. Zheleznova L.I., Trunova O.K., Sliusarchuk L.I., Rogovtsov O.O. Method of producing volatile heterometallic hexafluoroacetyl-acetonate complexes of indium with transition metals. Utility model patent №119253, Ukraine, Publ. 25/09/2017, Bull. № 18.
86. Zheleznova L.I., Sliusarchuk L.I., Trunova

- E.K. Heterophase synthesis of bimetallic hexafluoroacetylacetonate complexes of indium with transition metals. *Ukr. Chem. J.* 2016. **82** (4): 69.
87. Berezhnitskaya A.S., Savchenko I.A., Trunova E.K., Rogovtsov A.A., Ivaha N.B. New precursors for nanomaterials on the base of a neodymium complexes. *Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine.* 2012. (11): 132. (<http://dSPACE.nbuv.gov.ua/handle/123456789/84790>).
88. Savchenko I., Berezhnitska O., Smola S., Fedorov Ya., Ivaha N., Trunova E. Novel electroluminescent materials on polymer metal complexes. *Functional materials.* 2012. **19** (4): 551.
89. Efrushina N.P., Trunova E.K., Rusakova N.V., Smola S.S., Berezhnitskaya A.S., Fadeev E.N. New types of polyfunctional nanocomposite systems based on lanthanide-containing emitters. Collective monograph, ed. A.G. Naumovets *Nanoscale systems and nanomaterials: research in Ukraine.* Kyev: Academperiodica, 2014: 668.
90. Savchenko I., Berezhnitska O., Trunova O., Fedorov Ya. Monomer and metalopolymer compounds of Tb(III) as precursors for OLEDs. *Applied Nanoscience.* 2018. DOI 10.1007/s13204-018-0736-6.
91. Trunova O.K., Berezhnitska O.S., Fedorov Ya.V., Rusakova N.V., Smola S.S. Spectral-luminescent properties of Sm(III) complexes with unsaturated β -diketones. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii.* 2019. (4): 163. (<http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2019-125-4-163-171>).
92. Trunova E.K., Tananaeva N.N., Kostromina N.A., Mazurenko E.A. Binuclear citrate iron (III) complexes. *Ukr. Chem. J.* 1993. **59** (8): 787.
93. Trunova E.K., Rogovtsov A.A., Mazurenko E.A., Makotrik T.A., Shtemenko N.I. Photochemical activity of Mn (II) complexes with ethylenediaminedisuccinic acid. *Ukr. Chem. J.* 2001. – **67** (1): 7.
94. Osadchaya E.V., Trunova E.K. Mixed-ligand bimetal complexonates of copper (II) and cobalt (II). *Ukr. Chem. J.* 2008. **74** (3): 3.
95. Trunova E.K., Dudko A.V., Osadsha E.V., Shovkova A.V., Makotryk T.A. Poly [(bis((R,S)-Ethylenediamin-N,N-disuccinato)-di-cobalte(III) disodium) tetrahydrate. *Acta Crystall. Section E.* 2011. **67** (11): 1547.
96. Trunova E.K. Regularities of the complexation of 3d-metals with ethylenediaminedisuccinic acid in solutions. *Ukr. Chem. J.* 2013. **79** (11): 4.
97. Trunova O.K., Makotrik T.O., Mazurenko E.A., Rogovtsov O.O. Use of Animofer feed additive for feeding farm animals. *Scientific Bulletin of NAU.* 2004. (79): 140.
98. Shadchina T.M., Pryadkina G.O., Trunova O.K. Antichlorotic properties of trace elements of trace elements (iron and copper). *Physiology and biochemistry of cultivated plants.* 2008. **40**, (5): 435.
99. Gudkov I.M., Grusha V.V., Trunova O.K. Use of $K_2Zn(edds)\cdot 2H_2O$ complexate as a radioprotective compound. Utility model patent № 46569, Ukraine, Publ. 12/25/2009, Bull. № 24.
100. Kostromina N.A., Kryatova O.P., Trachevsky V.V., Gerasimchuk A.I. NMR research and computer modeling of the structures of heteronuclear boron complexes with oxyethylidene diphosphonic acid and zinc. *Ukr. Chem. J.* 1997. **63** (10): 90.
101. Kostromina N.A., Levchuk O.V., Trachevsky V.V. Heteronuclear complexes of calcium and strontium with oxyethylidene diphosphonic acid and boron. *Ukr. Chem. J.* 2000. **66** (7): 9.
102. Kostromina N.A., Kryatova O.P., Maletin Yu.A. Complex compounds of metals with boron-containing lands. *Ukr. Chem. J.* 2000. **66** (12): 67.
103. Trunova E.K., Vasin A.V., Mazurenko E.A.,

- Melnik O.V. Synthesis and study of halogenated ethylenediamine-S, S'-disuccinates of platinum (II). *Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine*. 2004. (2): 161.
104. Trunova E.K., Rogovtsov A.A. Complexation in the system Ce(III)- ethylenediaminedisuccinic acid. *Ukr. Chem. J.* 2006. **72** (12): 74.
105. Trunova E.K., Fedorov Ya.V., Podgaevskaya T.P. Ca (II) complexonates based on ethylenediaminadisuccinic acid stereoisomers. *Ukr. Chem. J.* 2004. **70** (9): 28.
106. Shovkova G.V., Trunova O.K., Gudima A.O. Synthesis and research of complex formation of a new phosphorus-containing complex with 3d metals. *Ukr. Chem. J.* 2010. **76** (8): 79.
107. Trunova O.K., Shovkova G.V., Gudima A.O., Makotrik T.O. Copper (II) complexes with bis (phosphonomethyl) aminosuccinic acid. *Ukr. Chem. J.* 2015. **81** (7): 38.
108. Gudima A.O., Shovkova G.V., Trunova O.K., Grandjean F., Long G.J., Gerasimchuk N. Sodium-Centered Dodecanuclear Co(II) and Ni(II) Complexes with 2-(Phosphonomethyl-amino)succinic Acid: Studies of Spectroscopic, Structural, and Magnetic Properties. *Inorg. Chem.* 2013. **52** (13): 7467.
109. Trunova O.K., Rusakova N.V., Shovkova G.V., Gaidai Ya.M. Synthesis and study of heterometallic complexes of Nd (III) and Zn (II) with ethylenediaminadisuccinic acid. *Ukr. Chem. J.* 2014. **80** (3): 3.
110. Trunova E.K., Berezhnitskaya A.S., Makotrik T.A. Biheteronuclear complexes of 3-d metals with ethylenediaminedisuccinic acid. *Ukr. Chem. J.* 2017. **83** (11): 3.
111. Trunova O.K., Mishchenko A.M., Makotrik T.O. Synthesis and spectral characteristics of heterometallic complexes of Pr(III) with Zn(II), Co(II) based on ethylenediaminetetraacetic and ethylenediaminadisuccinic acids. *Ukr. Chem. J.* 2021. **87** (3): 3.
[https:// doi: 10.33609/2708-129X.87.03.2021.3-17](https://doi.org/10.33609/2708-129X.87.03.2021.3-17)
112. Trunova O.K., Shovkova G.V., Gaidai Ya.M., Rusakova N.V., Makotrik T.O., Grigorasheva I.M. Synthesis, physicochemical properties of complexes of Gd (III) and Dy (III) with ethylenediaminadisuccinic acid. *Ukr. Chem. J.* 2015. **81** (5): 22.
113. Pekhnyo V.I. Chalcogen chloride complexes of platinum metals (synthesis, structure, properties, use). Doctoral (Chem.) Thesis (Kyiv, 1997) [in Ukrainian].
114. Koval L.I., Dzyuba V.I., Ilnitska O.L., Pekhnyo V.I. Efficient transesterification of ethylacetoacetate with higher alcohols without catalysts. *Tetrahedron Letters*. 2008. **49** (10): 1645.
[doi: 10.1016/j.tetlet.2008.01018](https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2008.01018).
115. Koval L.I., Dzyuba V.I., Bon V.V., Ilnitska O.L., Pekhnyo V.I. Synthesis and structure of anhydrous complexes of magnesium (II) with β -ketoesters of higher alcohols // *Polyhedron*.– 2009. **28**: 2698. [doi:10.1016/j.poly.2009.05.034](https://doi.org/10.1016/j.poly.2009.05.034).
116. Shtokvysh O.O., Koval L.I., Pekhno V.I. Synthesis and research of cobalt (II) complexes with esters of acetoacetic acid of primary, secondary and tertiary alcohols. *Ukr. Chem. J.* 2015. **81** (12): 92.
117. Dzyuba V.I., Koval L.I., Bon V.V., Pekhnyo V.I. Synthesis and structure of lipophilic dioxo-molybdenum (VI) bis(hydroxamato) complexes. *Polyhedron*. 2010. **29**: 2900.
[doi:10.1016/j.poly.2010.07.014](https://doi.org/10.1016/j.poly.2010.07.014).
118. Dzyuba V.I., Koval L.I., Dudko A.V., Pekhnyo V.I. N-Hydroxyhomoazaadamantanone and its complexes with dioxomolybdenum(VI) and copper(II): synthesis and structure. *J. Coord. Chem.* 2014. **67** (8): 1437. (<http://dx.doi.org/10.1080/00958972.2014.910598>).
119. Dzyuba V.I., Koval L.I., Shtokvysh O.O., Trachevskii V.V., Pekhnyo V.I. Lipophilic chloro-oxo-bis(hydroxamato)-vanadium(V) complexes: synthesis methods and structure. *Polyhedron*. 2020. **180**: 114421.
(<https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114421>).

120. Koval L.I., Dziuba V.I., Ilnytska O.L., Pekhno V.I., Mishchuk O.O. Coordination compounds of life metals and bioligands as model additions to environmentally friendly lubricating compositions. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*. 2015. **6** (1): 147.
121. Mishchuk O.O., Koval L.I., Dziuba V.I., Pekhno V.I. Features of bis-chelate complexes of magnesium (II), as environmentally friendly high-performance lubricating additives of new generation, in aspects of mechanochemistry of steel surface. *Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine*. 2020. (6): 83. (<https://doi.org/10.15407/dopovidi2020.06.083>).
122. Tsarik N.V., Kozachkova A.N., Kostromina N.A., Pehnyo V.I. Determination of the composition and constants of formation of palladium complexes with oxyethylidenediphosphonic acid. *Ukr. Chem. J.* 2006. **72** (1): 19.
123. Kozachkova A.N., Tsarik N.V., Kostromina N.A., Pehnyo V.I. Interaction of cis-diamine dichloropalladium (II) with oxyethylidenediphosphonic acid. *Ukr. Chem. J.* 2007. **73** (3): 15.
124. Tsarik N.V., Kozachkova A.N., Trachevsky V.V., Rozhenko A.B., Pekhno V.I. Palladium (II) complexes with 1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid. *Russian J. Coordination Chemistry*. 2008. **34** (7): 500.
125. Kozachkova A.N., Tsarik N.V., Pekhno V.I., Tolstorozhev G.B., Skorniyakov I.V. Complexation of palladium (II) with methylene diphosphonic acid. *Ukr. Chem. J.* 2012. **78** (3): 15.
126. Kozachkova A.N., Dudko A.V., Tsarik N.V., Trachevsky V.V., Rozhenko A.B., Pekhno V.I. Interaction of K_2PdCl_4 with aminoalkyl diphosphonic acids. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2011. **56** (9): 1571.
127. Kozachkova A.N., Dudko A.V., Tsarik N.V., Trachevsky V.V., Rozhenko A.B., Pekhno V.I. Various methods of coordination of aminoalkyldiphosphonic acids in complexes with palladium (II). *Russian J. Coordination Chemistry*. 2011. **37** (12): 943.
128. Kozachkova A.N., Tsarik N.V., Trachevsky V.V., Lavrik R.V., Pekhno V.I. Complexation of dichloro (ethylenediamine) palladium (II) with methylene diphosphonic acid. *Ukr. Chem. J.* 2018. **84** (9): 3.
129. Kozachkova O.M., Tsaryk N.V., Pekhnyo V.I., Trachevsky V.V., Rozhenko A.B., Dyakonenko V.V. Complexation of dichloro (ethylenediamine) palladium (II) with 1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid. *Inorganica Chimica Acta*. 2018. **474**: 96.
130. Dudko A.V., Tsarik N.V., Kozachkova A.N., Pekhno V.I. Interaction of palladium (II) with 1-aminoethylidene diphosphonic acid. *Ukr. Chem. J.* 2008. **72** (7): 12.
131. Pekhno V.I., Kozachkova O.M., Tsarik N.V., Kutsenko I.P., Trachevsky V.V., Sharikina N.I., Tolstorozhev G.B. Features of complexation of palladium (II) with bisphosphonic acids. *Ukr. Chem. J.* 2014. **80** (7–8): 23.
132. Dudko A.V., Bon V.V., Kozachkova A.N., Tsarik N.V., Pekhnyo V.I. Synthesis and structure of 1-aminoethylidenediphosphonic acid. *Ukr. Chem. J.* 2008. **72** (10): 104.
133. Bon V.V., Dudko A.V., Kozachkova A.N., Pekhnyo V.I. Oxonium ammonio(cyclopropyl) methylenebis(hydrogenphosphonate) monohydrate. *Acta Cryst.* 2008. **E64**: 2344.
134. Dudko A.V., Bon V.V., Kozachkova A.N., Tsaryk N.V., Pekhnyo V.I. Oxonium (dihydrogen 1-aminoethane-1,1-diyl)diphosphonate-2N,O[hydrogen (1-amino-1-phosphonoethyl)phosphonate-2N,O]palladium(II) trihydrate. *Acta Cryst.* 2010. **E66**: 170.
135. Babaryk A.A., Kozachkova A.N., Tsaryk N.V., Dudko A.V., Pekhnyo V.I. Binary salt of Pd(II) complex with (phosphonomethyl) phosphonic (medronic) acid comprising "handbell"-like $[Pd(\mu-CH_2(PO_3)_2)_3]$ units. *Acta Cryst.* 2012. **C68**: 242.

136. Kutsenko I.P., Kozachkova A.N., Tsaryk N.V., Pekhnyo V.I., Rusanova J.A. Poly[[tri-1-aqua-dodecaaquatris(μ_3 -1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonato)tricalcium(II)tripalladium(II)]pentahydrate]. *Acta Cryst.* 2014. **E70**: 291.
137. Pekhnyo V.I., Kozachkova A.N., Tsarik N.V., Kutsenko I.P., Sharykina N.I., Grigorieva T.I., Lukyanova N.Yu., Todor I.N., Chekhun V.F. Antineoplastic, low-toxic, targeted delivery, broad-spectrum, nanosized palladium (II) phosphonates are potential medicinal substances. Collective monograph, ed. A.G. Naumovets *Nanoscale systems and nanomaterials: research in Ukraine*. Kyiv: Academperiodica, 2014: 486.
138. Tolstorozhev G.B., Belkov M.V., Skorniyakov I.V., Pekhnyo V.I., Kozachkova A.N., Tsarik N.V., Kutsenko I.P., Sharykina N.I. Methods of infrared spectroscopy in the control of chemotherapy oncological pathologists with palladium complexes. *Optics and Spectroscopy*. 2014. **17** (5): 876.
139. Rybachuk L.M. Synthesis, properties, structure of coordination compounds of Ru (III) with hydrazones of salicylic aldehyde: PhD (Chem.) Thesis (Kyiv, 20057). [in Ukrainian].
140. Bon V.V. Synthesis, structure, properties of coordination compounds of Rh (III) and Pd (II) with aromatic derivatives of salicylaldimines and carbothioamides: PhD (Chem.) Thesis (Kyiv, 2007) [in Ukrainian].
141. Gholob O.O. Coordination compounds of transition metals with derivatives of hydroxyiminoacetic acid and carbotioamides. Synthesis, structure, bioactivity, analytical forms: PhD (Chem.) Thesis (Kyiv, 2015) [in Ukrainian].
142. Repich G.G. Synthesis, structure and spectral characteristics of complexes of Fe (III), Co (II), Ni (II), Cu (II), Pd (II), Pt (II), Ag (I) with derivatives of thiourea, hydrazones and thiosemicarbazones : PhD (Chem.) Thesis (Kyiv, 2016) [in Ukrainian].
144. Borovik P.V. Synthesis, structure and properties of coordination compounds Ru(III), Rh(I-II), Pd(II), Pt(II) and Ag(I) with N-allyl-substituted carbothioamides: PhD (Chem.) Thesis (Kyiv, 2021) [in Ukrainian].
145. Orsyk S.I., Bon V.V., Zholob O.O., Pekhnyo V.I., Orsyk V.V., Zborovskii Yu.L., Vovk M.V. Novel Pd(II) coordination compounds involving 2-[(2-Hydroxyphenyl)methylene]hydrazine-N-(2-propenyl)-carbothioamide as a ligand or proligand: Synthesis, crystal structures and analytical application. *Polyhedron*. 2013. **51**: 211.
146. Orsyk S.I., Bon V.V., Obolentseva O.V., Zborovski Yu.L., Orsyk V.V., Pekhnyo V.I., Staninets V.I., Vovk V.M. Synthesis, structural and spectral characterization of Zn(II) complexes, derived from thiourea and thiosemicarbazide. *Inorganica Chimica Acta*. 2012. **382**: 127.
147. Orsyk S.I., Bon V.V., Pekhnyo V.I., Zborovskii Yu.L., Orsyk V.V., Vovk M.V. Synthesis, structure and spectral characteristics of Ni(II), Pd(II) and Zn(II) complexes with N-(2-pyridinyl)morpholine-4-carbothioamide. *Polyhedron*. 2012. **38**: 15.
148. Orsyk S.I., Repich G.G., Bon V.V., Dyakonenko V.V., Orsyk V.V., Zborovskii Yu.L., Shishkin O.V., Pekhnyo V.I., Vovk M.V. Novel Fe(III), Co(III), Ni(II), Cu(II) coordination compounds involving 2-[(2-hydroxyphenyl)methylene]hydrazine-N-(2-propenyl)-carbothioamide as ligand: Synthesis, crystal structures and spectral characteristics. *Inorganica Chimica Acta*. 2014. **423**: 496.
149. Orsyk S.I., Zholob O.O., Bon V.V., Nikulina V.V., Orsyk V.V., Nikolaienko T.V., Garmanchuk L.V., Zborovskii Yu.L., Tolstanova G.M., Khranovskaya N.N., Pekhnyo V.I., Vovk M.V. Novel chelate complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II), Pd(II) derived from *anti*- and *syn*-isomers of 2-(2-aminothiazole-4-yl)-2-hydroxyiminoacetic acid with pro-/antiproliferative

- actions on endothelial cells. *Polyhedron*. 2015. **85**: 208.
150. Repich H.H., Orysyk V.V., Palchykovska L.G., Orysyk S.I., Zborovskii Yu.L., Vasylychenko O.V., Storozhuk O.S., Biluk A.A., Nikulina V.V., Garmanchuk L.V., Pekhnyo V.I., Vovk M.V. Synthesis, spectral characterization of novel Pd(II), Pt(II) π -coordination compounds based on N-allylthioureas. Cytotoxic properties and DNA binding ability. *J. Inorganic Biochemistry*. 2017 **168**: 98.
151. Orysyk S.I., Borovyk P.V., Repich H.H., Sevrynovska O.V., Zborovskii Yu. L., Mishchenko A.M., Orysyk V.V., Pekhnyo V.I., Vovk M.V. Synthesis, spectral characterization and DFT calculations of novel Ag (I) π -coordination polymeric complexes based on N-allyl-morpholine-4-carbothioamide. *J. Molecular Structure*. 2020. **1208**: 127866.
152. Borovyk P.V., Orysyk S.I., Repich H.H., Likhanov A.F., Mishchenko A.M., Zborovskii Yu.L., Orysyk V.V., Palchykovska L.G., Pekhnyo V.I., Vovk M.V. Spectral characteristics and cytostatic effect of Pd(II) and Pt(II) carbothioamide π -complexes on *Allium Cepa* L Meristem cells. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2020. (3): 34.
153. Borovyk P.V., Litvinchuk M.B., Bentya A.V., Orysyk S.I., Zborovskii Yu.L., Orysyk V.V., Pekhnyo V.I., Vovk M.V. Synthesis and spectral characteristics of complexes of Ru (III, II), Rh (III) and Pd (II) with N-allylthioamides and products of their proton and iodocyclization. *Ukr. Chem. J.* 2020. **86** (4): 63.

Стаття надійшла 07.12.2021.