

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ імені В. І. ВЕРНАДСЬКОГО
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

УКРАЇНСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

№ 2

Том 88 / Vol. 88

2022

<https://ucj.org.ua>

UKRAINIAN
CHEMISTRY
JOURNAL

Зміст

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

С.І. Орисик, В.І. Пехньо, В.В. Орисик, Ю.Л. Зборовський, П.В. Боровик, М.В. Вовк

ФУНДАМЕНТАЛЬНІ АСПЕКТИ КООРДИНАЦІЙНОЇ ХІМІЇ ПЕРЕХІДНИХ
МЕТАЛІВ ІЗ ФУНКЦІОНАЛЬНО ЗАМІЩЕНИМИ ТІОАМІДАМИ (ЧАСТИНА І)..... 85

О.К. Трунова, А.М. Міщенко, Т.О. Макотрик

СИНТЕЗ, СПЕКТРАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТА СТАБІЛЬНІСТЬ НОВИХ
ГЕТЕРОМЕТАЛІЧНИХ КОМПЛЕКСІВ Nd(III) ТА Co(II) З
АМІНОПОЛІКАРБОНОВИМИ КИСЛОТАМИ..... 116

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

М.Д. Кошель, С.А. Кошель, Ю.В. Поліщук

МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ДИНАМІКИ ДВОКАМЕРНОГО ЕЛЕКТРОЛІЗЕРА ДЛЯ
ВИВЧЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ІОНООБМІННИХ МЕМБРАН НА ОСНОВІ
ПРОТОННИХ ІОННИХ РІДИН 131

В.Ф. Козін, А.В. Близнюк

ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ НА ТИТАНОВОМУ ЕЛЕКТРОДІ З РОЗЧИНУ СІРЧАНОЇ
КИСЛОТИ..... 138

Contents

INORGANIC CHEMISTRY

S.I. Orysyk, V.I. Pekhnyo, V.V. Orysyk, Yu.L. Zborovskii, P.V. Borovyk, M.V. Vovk FUNDAMENTAL ASPECTS OF THE COORDINATION CHEMISTRY OF TRANSITION METALS WITH FUNCTIONALLY SUBSTITUTED THIOAMIDES (PART 1).....	85
---	----

O.K. Trunova, A.M. Mishchenko, T.O. Makotryk SYNTHESIS, SPECTRAL CHARACTERIZATION AND STABILITY OF THE NEW ND (III) AND CO (II) HETEROMETALLIC COMPLEXES WITH AMINOPOLYCARBOXYLIC ACIDS.....	116
--	-----

PHYSICAL CHEMISTRY

M.D. Koshel, S.A. Koshel, Y.V. Polishchuk MATHEMATICAL MODEL OF TWO-CHAMBER ELECTROLYSER DYNAMICS FOR STUDYING PROPERTIES OF ION EXCHANGE MEMBRANES BASED ON PROTON IONIC LIQUIDS.....	131
--	-----

V.F. Kozin, A.V. Blyzniuk HYDROGEN'S EVOLUTION ON TITANIUM ELECTRODE FROM SULFURIC ACID SOLUTION.....	138
--	-----

ФУНДАМЕНТАЛЬНІ АСПЕКТИ КООРДИНАЦІЙНОЇ ХІМІЇ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ ІЗ ФУНКЦІОНАЛЬНО ЗАМІЩЕНИМИ ТІОАМІДАМИ (ЧАСТИНА I)

С. І. Орисик^{1*}, В. І. Пехньо¹, В. В. Орисик², Ю. Л. Зборовський², П. В. Боровик¹,
М. В. Вовк²

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

2 Інститут органічної хімії НАН України, вул. Мурманська, 5, Київ 02660, Україна

**e-mail: s.oryslend@gmail.com*

На основі результатів спільних досліджень, виконаних у відділі хімії комплексних сполук Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України та відділі хімії функціональних гетероциклічних систем Інституту органічної хімії НАН України, детально проаналізовано вплив конкурентної координації, таутомерних форм лігандів, умов синтезу та природи металу на перебіг реакцій комплексоутворення функціонально заміщених тіоамідів з іонами 3d- та 4d-металів та будову моно-, бі- та поліядерних комплексів.

К л ю ч о в і с л о в а: тіоамідні комплекси, конкурентна координація, таутомерія, стереоізомерія, ізоморфна модифікація, внутрішньомолекулярна циклізація.

ВСТУП. Розроблення підходів до цілеспрямованого синтезу сполук заданої будови і властивостей для отримання сучасних функціональних матеріалів (оптично активних, напівпровідників, каталізаторів тощо) і біологічно активних речовин є одним із основних завдань координаційної хімії. Останнє, своєю чергою, потребує постійного та детального вивчення фундаментальних основ перебігу реакцій комплексоутворення, факторів, що впливають на утворення моно-, бі- та поліядерних металокомплексних сполук та координаційних полімерів. При цьому значну увагу приділяють вивченню особливостей координації полідентатних органічних лігандів з O,N,S-донорними центрами різних функціональних груп, встановленню природи хімічного зв'язку, таутомерії/ізомерії лігандів у координаційних сполуках, ізоморфних

модифікацій комплексів та їхніх стереоізомерії, визначенню електронного впливу та будови замісників поліфункціональних молекул лігандів на склад, будову та фізико-хімічні властивості відповідних металокомплексів [1]. Знаючи структурні особливості лігандів та їхню комплексоутворюючу ефективність, можна шляхом підбору відповідної природи металу-комплексоутворювача спроектувати новий комплекс із заданими властивостями, що необхідні для розроблення електро-оптичних приладів [2, 3], каталізаторів органічних реакцій [4–11], матеріалів електролюмінісcentних діодів [12], протипухлинних агентів [13–16], антибактеріальних препаратів [17–19] тощо. Такий підхід дозволяє спрогнозувати різні структурні мотиви та забезпечує реалізацію функціонально-орієнтованого синтезу. Крім цього, встановлення закономірностей

перебігу реакцій комплексоутворення перехідних металів з амбидентатними органічними лігандами сприяє більш глибокому розумінню природи багатьох метаболічних процесів, що протікають у живих організмах за участю ензимів і протеїнів, які містять у своєму активному центрі іони Fe^{3+} , $\text{Co}^{2+,3+}$, Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} та ін. [20–23]. Важливе значення такі дослідження мають для фармацевтичної хімії, оскільки металовмісні ензими та протеїни є біологічними мішенями, які використовують у дизайні нових лікарських препаратів [24–27]. Перспективними об'єктами для розроблення нових фармацевтичних засобів є комплексні сполуки платинових металів (Ru^{3+} , Rh^{3+} , Pd^{2+} , Pt^{2+}) з функціонально заміщеними тіоамідами, які проявляють високу фармакологічну активність (протипухлинну, протівірусну, протимікробну, протигрибкову тощо) [28–33]. Серед функціоналізованих тіоамідів, що утворюють стійкі біологічно активні комплексні сполуки з іонами платинових металів, слід відзначити заміщені тіосечовини (ТС) та тіосемикарбазони (ТСК) із N,S- і O,N,S- нуклеофільними центрами, геометрія розташування яких, електронна конфігурація металу та зміна умов синтезу дозволяє формувати різні за структурою комплекси [25, 34, 35]. На основі координаційних сполук цих лігандів з іонами Pt(II) , Pd(II) , Ru(II) , Rh(II) і Ir(II) отримано низку активних протипухлинних агентів та показано, що їхня антипроліферативна дія значно перевершує активність як відповідних вихідних неорганічних солей, так і вільних лігандів.

Таким чином, одним із пріоритетних завдань сучасної координаційної хімії є проведення функціонально-орієнтованого синтезу металокомплексів із цінними властивостями та визначення факторів, що

впливають на утворення моно-, бі- та поліядерних координаційних сполук. При цьому значну увагу приділяють конкурентній координації лігандів, тобто здатності їх взаємодіяти з іонами металів різними нуклеофільними центрами. Конкурентна координація тісно пов'язана з такими фундаментальними аспектами хімії, як: встановлення природи хімічного зв'язку; таутомерії/ізомерії лігандів у координаційних сполуках; визначення електронного впливу та будови поліфункціональних замісників молекул лігандів на склад, будову та фізико-хімічні властивості відповідних металокомплексів.

Саме тому в першій частині цього аналітичного огляду розглянуто роль природи функціонально заміщених тіосечовин і тіосемикарбазонів (таутомерії, ізомерії, здатності до внутрішньомолекулярного перегруповання тощо) та ряду d-металів на перебіг реакцій комплексоутворення, що важливо для розроблення функціонально-орієнтованого синтезу різнотипних комплексів, перспективних для практичного застосування в аналітичній хімії (для визначення, вилучення та розділення платинових металів) та медицині (як ефективні субстрати з протипухлинною та антиметастатичною дією).

Вплив таутомерії тридентатних тіоамідів на перебіг реакцій комплексоутворення та будову координаційних сполук.

Для N,S- та O,N,S-вмісних похідних тіоамідів характерна тіон-тіольна таутомерія. Залежно від модифікації замісника вони можуть поєднувати в собі (в розчинах) тіон-тіольну та амідо-імідольну таутомерії водночас, що визначає їхню взаємодію з іонами перехідних металів у ролі одно-, дво- та багатоосновних кислот (рис. 1).

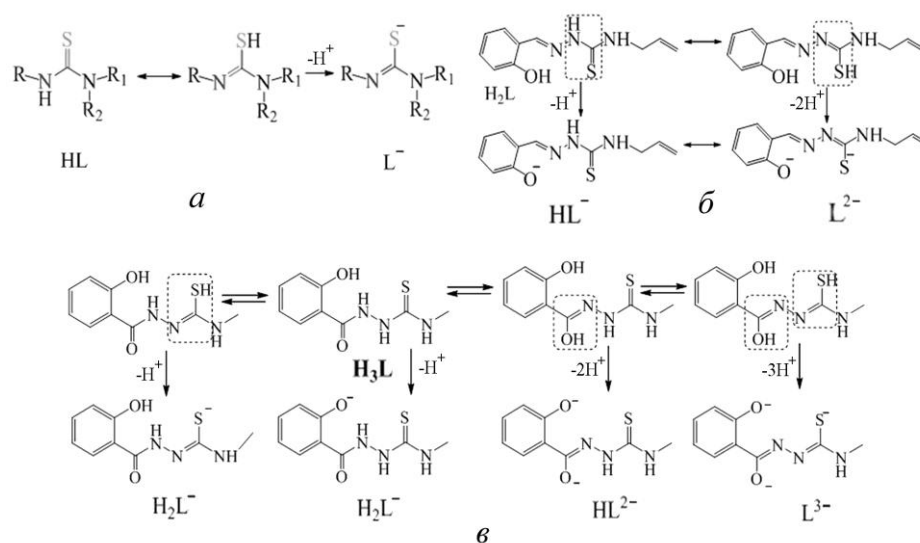


Рис. 1. Таутомерні форми заміщених тіоамідів: а, б – тіон-тіольна, в – змішана форма: тіон-тіольна та амідо-імідольна
Fig.1. Tautomeric forms of substituted thioamides: a, b – thion-thiol, c – mixed form: thion-thiol and amido-imidol.

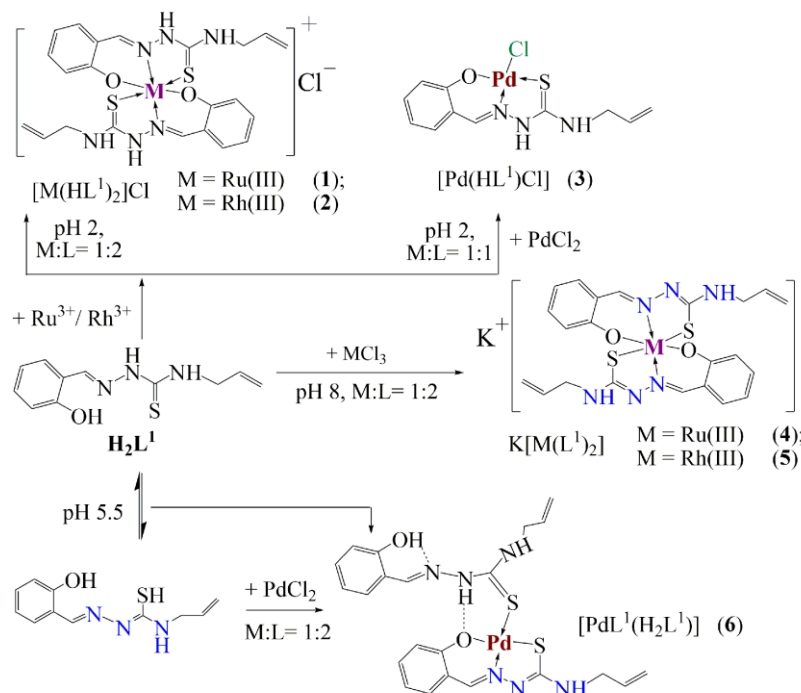


Рис. 2. Утворення комплексів Ru(III), Rh(III) і Pd(II) на основі H_2L^1
Fig. 2. Formation of Ru(III), Rh(III) and Pd(II) complexes based on H_2L^1

Як наслідок, змінюючи умови синтезу комплексів, можна впливати на зміщення таутомерної рівноваги в бік домінування однієї з таутомерних форм і, тим самим, цілеспрямовано керувати синтезом комплексів відповідного типу з прогнозованим місцем локалізації координаційного зв'язку.

Встановлено, що для реалізації в комплексах тіонної форми тіоамідів реакції слід проводити в кислому або слабкокислому середовищі. При цьому вони взаємодіють з іонами металів у молекулярній формі або у формі одноосновної кислоти, утворюючи (залежно від їхньої дентатності, співвідношення вихідних реагентів та координаційної ємності металів) комплекси переважно катіонного або молекулярного типу. Так, взаємодія солей RuCl_3 та RhCl_3 з двократним надлишком тридентатного *N*-аліл-2-(2-гідрокси-бензиліден)гідразинкарботіоаміду (H_2L^1) у кислому водно-етанольному середовищі призводить до утворення координаційних сполук (КС) катіонного типу 1, 2 із зовнішньосферним розташуванням хлорид-аніона (рис. 2). Реакція H_2L^1 з іонами Pd^{2+} (координаційне число якого не перевищує 4) при $\text{pH}=2.0-2.5$ та $\text{M:L}=1:1$ протікає з утворенням комплексу 3 молекулярного типу [36].

Слабколужне середовище сприяє зміщенню рівноваги в бік утворення тіольної таутомерної форми тіоамідів, що зумовлює їхню взаємодію з іонами металів у формі двоосновної кислоти, що, своєю чергою, призводить до утворення (залежно від стехіометрії вихідних компонентів) комплексних сполук, переважно молекулярного або аніонного типу. Так, взаємодія H_2L^1 з іонами Ru^{3+} та Rh^{3+} призводить до формування КС 4, 5 аніонного характеру із зовнішньосферним

розташуванням катіона K^+ із середовища синтезу (рис. 2). Центральний іон металу в цих комплексах формує поліедр у формі викривленого октаедра, що є характерним для іонів Ru^{3+} та Rh^{3+} [36].

У близькому до нейтрального середовищі в розчині існують обидві таутомерні форми тіоамідів, що при співвідношенні $\text{M:L}=1:2$ призводить до утворення молекулярних комплексів 6 із різнотипною координацією двох молекул лігандів водночас як у тіонній, так і у тіольній таутомерній формі [36].

Розташування різних (згідно теорії ЖМКО) донорних гетероатомів O,N,S у стерично вигідному для хелатоутворення положенні робить тіосемикарбазон H_2L^1 універсальним для вивчення конкурентної координації і до іонів інших d-металів. Взаємодія його з іонами Fe^{3+} , $\text{Co}^{2+,3+}$, Ni^{2+} та Zn^{2+} (у кислому середовищі та співвідношенні $\text{M:L}=1:2$) очікувано призводить до утворення ізоструктурних комплексів 7-9 катіонного типу з октаедричною геометрією поліедра та тридентатною O,N,S-координацією молекул карботіоаміду в монодепротонованій тіонній таутомерній формі з реалізацією п'яти- та шестичленних хелатних металоциклів (рис. 3) [37, 38].

Реакція комплексоутворення іонів Co^{2+} в аеробних умовах супроводжується окисненням їх до Co^{3+} , оскільки сильна σ -донорна здатність цього ліганду стабілізує високі ступені окиснення металів.

На відміну від КС 7-9, комплекс Zn(II) 10 належить до молекулярного типу з аналогічною октаедричною формою поліедра та координацією двох молекул тіосемикарбазону в тіонній таутомерній формі [39].

Слід відзначити особливість будови комплексу нікелю(II), в якому (на відміну від

7, 8, 10) одна молекула H_2L^1 координована як моноаніон, а друга – в молекулярній формі, що зумовлює наявність нітрат-йона в зовнішній сфері комплексу. В кристалічній структурі молекули комплексу утворюють макроциклічні димери, які з'єднані між собою системою водневих зв'язків N-H...O, O-H...O (рис. 4, а, б) [38].

Така координація двох молекул ліганду водночас у протонованій та депротонованій

формах може ускладнити або зробити неможливим правильну інтерпретацію будови подібних сполук без застосування рентгеноструктурного аналізу. Однак у деяких випадках, навіть за точно встановленої структури є можливою неправильна інтерпретація ступеня окиснення центрального атома.

Це пов'язано зі складністю виявлення протона на функціональній групі (ОН

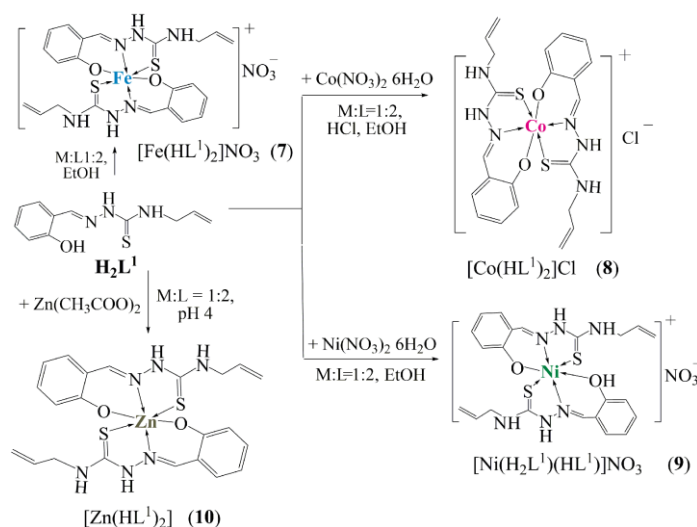


Рис. 3. Утворення біслігандних комплексів Fe(III), Co(III), Ni(II) і Zn(II) на основі H_2L^1
Fig. 3. Formation of Fe(III), Co(III), Ni(II) and Zn(II) bisligand complexes based on H_2L^1

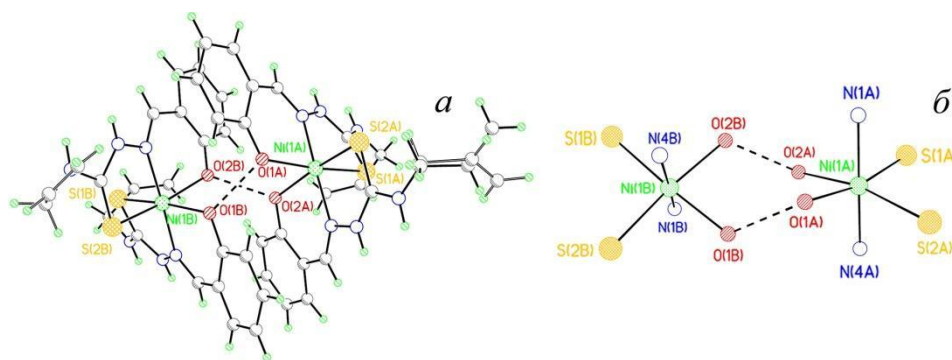


Рис. 4. Асиметрична одиниця (а) та фрагмент димеризації (б) комплексу Ni(II) 9
Fig. 4. Asymmetric unit (a) and fragment of dimerization (b) of Ni(II) complex 9

або SH) молекули ліганду з набору даних рентгенівського експерименту, особливо в тому випадку, коли кристал був не достатньо якісним для проведення РСА [40]. Щоб запобігти цьому, слід звертати увагу на незвичайні ступені окиснення центрального атома, отриманого емпірично з рентгеноструктурного експерименту. Якщо присутня OH-група, то вона має бути задіяна в утворенні водневого зв'язку з будь-яким атомом акцептора, що призводить до короткого контакту (значно меншого за суму Ван-дер-Ваальсових радіусів) між киснем OH-групи та атомом акцептора (у цьому випадку – це наявність коротких контактів $O^{(1A)} \dots O^{(1B)}$, $O^{(2A)} \dots O^{(2B)}$ 2.423 та 2.430 Å між координованими атомами кисню феноксильних ядер, що менше за суму Ван-

дер-Ваальсових радіусів O-O 3.04 Å [41]). В іншому випадку для вирішення цього питання слід застосувати альтернативні методи дослідження як для підтвердження ступеня окиснення центрального атома, так і для встановлення протонованої чи депротонованої форми молекули ліганду. Для цього найбільш інформативним видається метод рентгенофотоелектронної спектроскопії (РФС), на основі якого для КС 1, 4, 7–9 встановлено валентність металу з визначення енергії зв'язку ($E_{зв.}$) електронних переходів $Ru3d_{5/2}$, $Fe2p_{3/2}$, $Co2p_{3/2}$ та $Ni2p_{3/2}$ (рис. 5 а, табл. 1). Результати показали, що $E_{зв.}$ 709.9, 780.1, 854.0 та 281.3 еВ відповідають ступеню окиснення +3 для іонів феруму, кобальту та рутенію і +2 для іонів нікелю. Окрім цього,

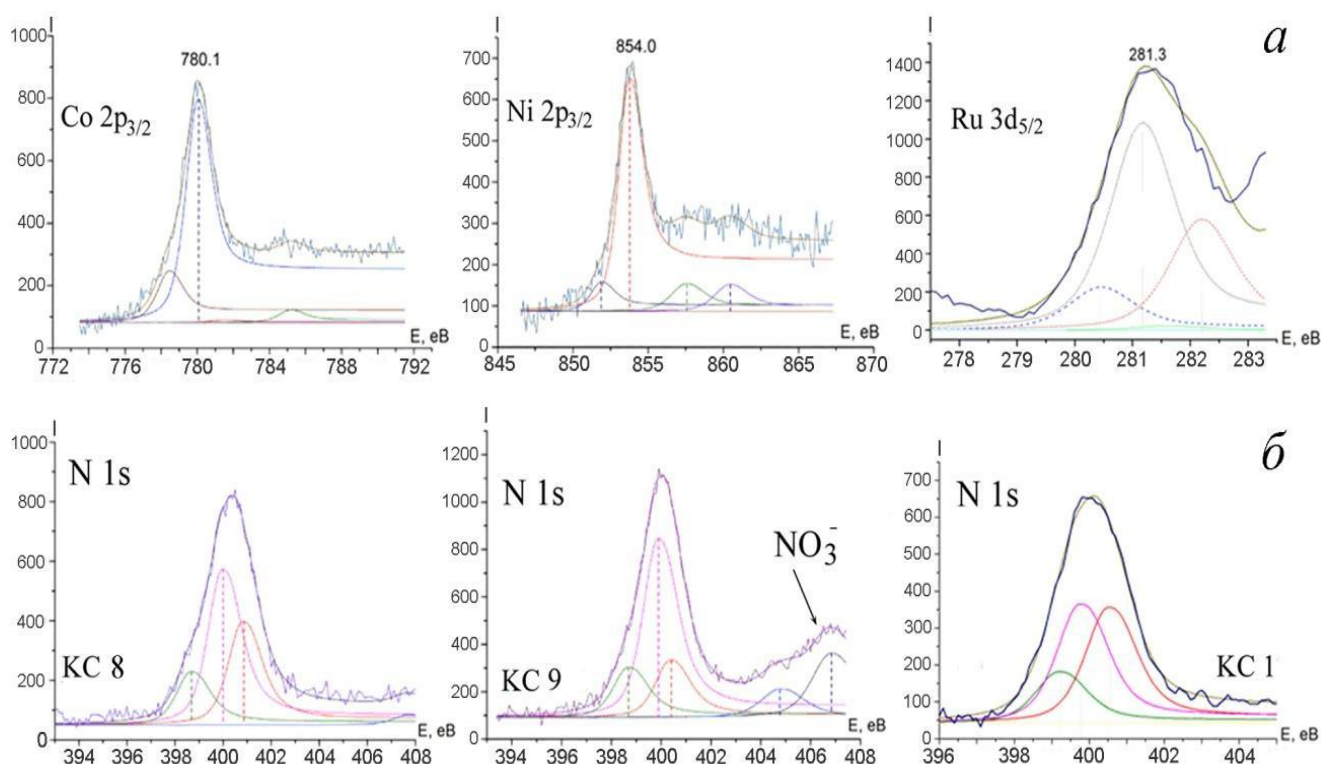


Рис. 5. Енергія зв'язку електронних переходів $Co2p_{3/2}$, $Ni2p_{3/2}$, $Ru3d_{5/2}$ (а) та $N1s$ (б) у РФС КС 8, 9, 1
Fig. 5. Binding energy of electronic transitions $Co2p_{3/2}$, $Ni2p_{3/2}$, $Ru3d_{5/2}$ (a) and $N1s$ (b) in XPS of complexes 8

Таблиця 1
Table 1

Значення енергії зв'язку ($E_{\text{зв.}}$, eV) в КС 1, 4, 7–9 Binding energy data ($E_{\text{bin.}}$, eV) in complexes 1, 4, 7-9				
Комплекси Complex	M $2p_{3/2}$ / $3d_{5/2}$, eV	N 1s, eV	S 2p, eV	Cl 2p, eV
7	709.9 (Fe $2p_{3/2}$)	400.2 (399.2, 399.9, 400.7); 406.55. (404.7, 406.55)	162.90	—
8	780.1 (Co $2p_{3/2}$)	400.4 (398.7, 400.0, 400.86)	162.85	197.5
9	854 (Ni $2p_{3/2}$)	400.0 (398.7, 399.9, 400.4); 406.84 (404.77, 406.84)	162.70	—
1	281.3 (Ru $3d_{5/2}$)	400.2 (399.2, 399.8, 400.7)	162.80	197.9
4	281.5 (Ru $3d_{5/2}$)	400.2 (399.0, 399.7, 400.4)	162.35	—

методом РФС можна визначити внутрішньо- та зовнішньосферне розташування іонів у комплексах, що є актуальним для сполук 7–9 та 1, 4.

Аналіз електронних переходів N1s виявив три складові в РФС сполук 7–9 та 1, 4, які відповідають трьом нееквівалентним атомам нітрогену: протонуваних груп N^1H , N^2H та азометинового $-\text{N}^3=$ [42]. Окрім цього, лінії N1s у КС 7, 9 мають додаткові компоненти з $E_{\text{зв.}}$ 404.7/404.77, 406.55/406.84 eV (табл. 1), які відповідають зовнішньосферним нітрат-аніонам (рис. 5 б) [37], що значно відрізняється від лінії N1s у КС 8. В РФС КС 1 значення $E_{\text{зв.}}$ N1s 399.2;

399.8 eV відповідають протонуваним атомам нітрогену $\text{NH}^{(1,2)}$. При цьому більше значення $E_{\text{зв.}}$ N1s 400.7 eV зумовлено наявністю нітрогену $-\text{N}^{(3)}=$ депротонованої азометинової групи, якою тіосемикарбазон координований до металу. В РФС КС 4 зафіксовано зростання інтенсивності лінії при $E_{\text{зв.}}$ N1s 400.2 eV та відповідних компонент при 399.7, 400.4 eV, що зумовлено збільшенням кількості депротонуваних атомів нітрогену в комплексі внаслідок координації ліганду до рутенію в тіольній депротонованій формі [42, 43].

Більше того, визначено $E_{\text{зв.}}$ Cl $2p_{3/2}$ в

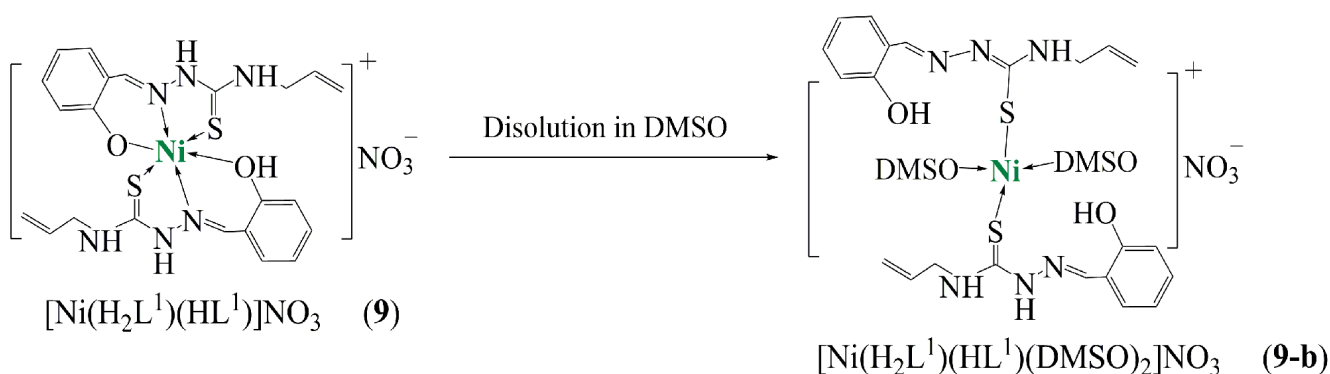


Рис. 6. Можливе перетворення КС 9 при розчиненні в ДМСО
Fig. 6. Possible way of complex 9 transformation under dissolution in DMSO

Таблиця 2
Table 2

Хімічні зсуви (δ , м.ч.) в ^1H ЯМР КС 9
Chemical shifts (δ , ppm) in ^1H NMR of complex 9

комплекс 9	$\otimes\delta$	віднесення
4.17 м, 4H	-0.06	$2\text{C}^9\text{H}_{2(\text{allyl})}$
5.13–5.04 дд, $J_{\text{trans}}=16.9$ Гц, $J_{\text{cis}}=10.3$ Гц, 4H	-0.005	$2\text{C}^{11}\text{H}_{2(\text{allyl})}$
5.91–5.82 м, 2H	-0.015	$2\text{C}^{10}\text{H}_{(\text{allyl})}$
6.84–6.77 м, 4H	-0.05	$2\text{C}^{2,4}\text{H}_{(\text{Ar})}$
7.18 т, $J=7.25$ Гц, 2H	-0.05	$2\text{C}^3\text{H}_{(\text{Ar})}$
7.91 д, $J=7.7$ Гц, 2H	-0.06	$2\text{C}^5\text{H}_{(\text{Ar})}$
8.34 с, 2H	-0.06	$2\text{C}^7\text{H}$
8.59 м, 2H	-0.03	$2\text{N}^3\text{H}$
9.88 с, 1H	-0.04	OH
11.44 с, 1H	-0.04	$\text{N}^{2'}\text{H}$

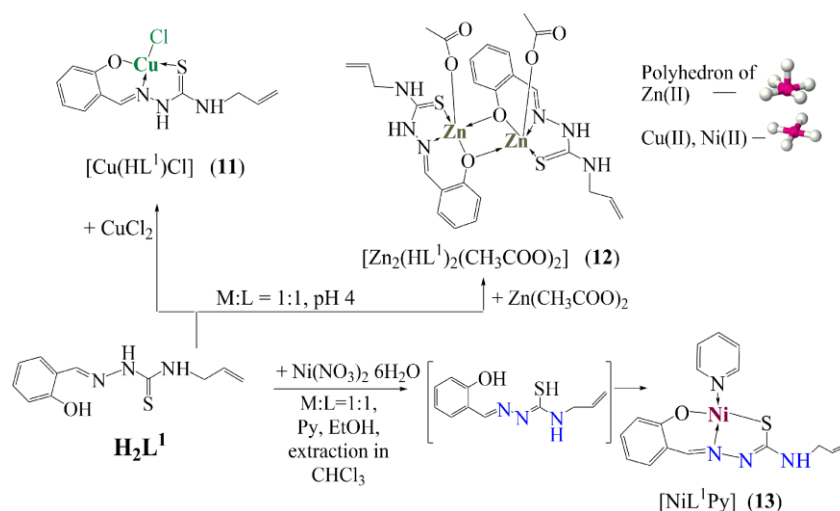


Рис. 7. Комплекси Cu(II), Zn(II) і Ni(II) у співвідношенні M:L=1:1
Fig. 7. Cu(II), Zn(II) and Ni(II) complexes in molar ratio M:L = 1:1

КС 8 і 1, які складають 197.5, 197.8 еВ, що також свідчить про зовнішньосферну локалізацію аніонів Cl^- (табл. 1) [37, 42]. Разом із цим дослідження стану атомів сульфуру відіграють також важливу роль у з'ясуванні таутомерної форми ліганду [42]. Було встановлено, що координація тійної форми карботіоаміду супроводжується збільшенням $E_{\text{зв.}} S2p$ у спектрах РФС на $\otimes E=0.5-0.9$ еВ, що викликано формуванням зв'язку $\text{M}-\text{S}$. Тіольна форма ліганду

призводить до збільшення значення $\otimes E S2p$ лише на 0.1–0.2 еВ (табл. 1).

Слід зазначити, що комплекс 9 є стійким в кристалічному стані, однак, на відміну від попередніх, зазнає структурних змін при розчиненні в ДМСО, внаслідок чого розчин змінює забарвлення на червоно-коричневий колір, що опосередковано свідчить про зміну будови координаційного поліедра з октаедричного в плоский квадрат. При цьому КС стає низькоспіновим, що

дозволяє дослідити спектр ЯМР ^1H (табл. 2).

Незначні зміни положення сигналів протонів у спектрі КС 9 у розчині диметилсульфоксиду відносно вільного H_2L^1 ($\Delta\delta$) виключає хелатний спосіб координації тіосемикарбазону. При цьому співвідношення інтегральних значень інтенсивностей протонів N^2H і OH комплексу з інтегральними значеннями сигналів інших протонів комплексу складає 1:2, що може свідчити про знаходження однієї з молекул ліганду в тіольній таутомерній формі з монодентатною координацією (рис. 6).

Взаємодія тіосемикарбазону H_2L^1 як одноосновної кислоти з іонами Cu^{2+} та Zn^{2+} у водно-етанольному середовищі при $\text{pH} = 4$ та співвідношенні $\text{M}:\text{L}$ 1:1 також призводить до O,N,S -координації тіонної таутомерної форми ліганду з утворенням КС 11, 12 (рис. 7). При цьому комплекс Cu(II) є ізоструктурним до КС 3 (рис. 2) з пласко-квадратною формою координаційного вузла.

Слід зауважити, що здатність іонів цинку до полінуклеації в умовах «координаційного дефіциту» при взаємодії з лігандами, що містять «жорсткі» донорні центри, сприяє формуванню біядерної сполуки 12 із квадратно-пірамідалною формою координаційного вузла (КВ), в якому два іони металу зв'язані між собою $\mu_2\text{-O}$ фенокиської групи карбо-тіоаміду [39]. При цьому остов піраміди складають атоми OONS тіонної таутомерної форми двох молекул H_2L^1 , а вершину – ацетат-аніони вихідної солі металу [39].

В етанольно-піридиновому розчині (тобто в розчині сильної основи), тіосемикарбазон перебуває в тіольній таутомерній формі, що дозволяє йому вступати в реакцію з іонами металів у ролі двоосновної кислоти. При цьому наявність спряженої системи зв'язків $-\text{CH}=\text{N}-$

$\text{N}=\text{C}(\text{SH})-$ підвищує силу поля ліганду, сприяючи формуванню пласкоквадратної геометрії координаційного вузла в комплексах Cu(II) та Ni(II) . Такий вплив таутомерної форми ліганду призводить до формування комплексу 13 із тридентатною O,N,S -координацією ліганду та пласко-квадратною будовою координаційного вузла.

Взаємодія H_2L^1 та 2-(2-гідроксибензиліден)- N -фенілгідазинкобо-тіоаміду H_2L^2 , який відрізняється від попереднього наявністю фенільного фрагменту, з іонами Ni(II) , Pd(II) і Cu(II) у водно-спиртовій чи водно-ацетоновій суміші (де співіснують обидва таутомери цих лігандів) призводить до утворення ізоструктурних до КС 6 комплексів 14–16 із координацією двох молекул ліганду в тіонній і тіольній таутомерній формах водночас (рис. 8) [36, 37, 44, 45]. При цьому тіольна форма виступає в ролі двоосновної кислоти з O,N,S -координацією до центрального іона металу, а четверте вакантне місце в оточенні металу займає атом сульфуру монодентатно координованої тіонної форми ліганду [36, 44].

Варто зауважити, що координаційний поліедр у комплексах купруму(II) та нікелю(II) 14, 15 є пласко-квадратним, свідченням чого є значення суміжних кутів навколо центрального іона металу $84.48(4)–98.83(9)^\circ$ [37], формуванню якого сприяє саме тіольна таутомерна форма ліганду. Таким чином, тіон-тіольна таутомерія полідентатного функціонально заміщеного тіосемикарбазону впливає не тільки на його основність як кислоти, але й на формування відповідної геометрії КВ іонів $3d$ -металів.

Координація відповідних таутомерних форм лігандів суттєво позначається на спектральних характеристиках комплексів. В ІЧ-спектрах КС із тіонною формою

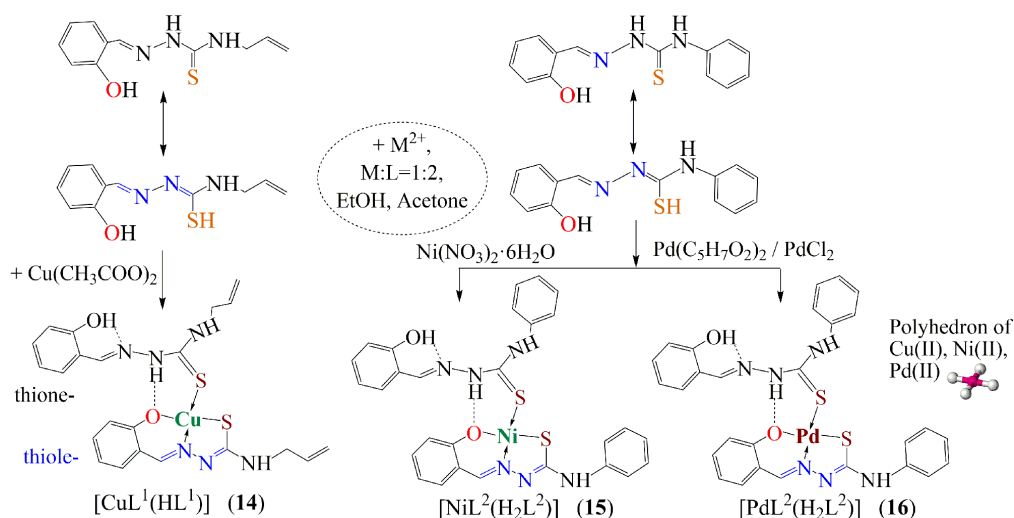


Рис. 8. Комплекси Cu(II), Ni(II) і Pd(II) з пласко-квадратною формою КВ
Fig. 8. Cu(II), Ni(II) and Pd(II) complexes with a square-planar shape of coordination polyhedron

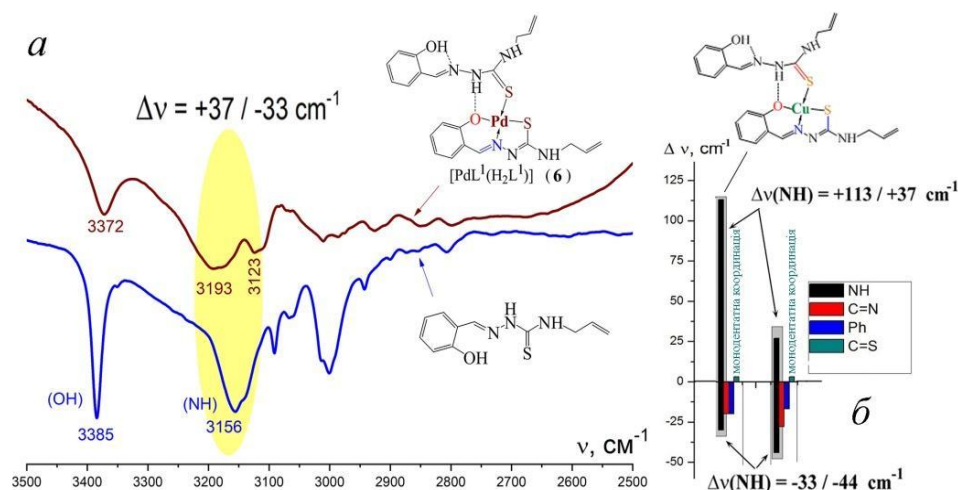


Рис. 9. Високочастотна область ІЧ-спектрів КС 6 (а), 14 та діаграми зміщень частот валентних коливань смуг поглинання NH, C=N, C=S (б) в ІЧ-спектрах КС 6, 14.
Fig. 9. The high-frequency region of the IR spectra of H_2L^1 and complex 6 (a) and the diagrams of the frequency shifts of the valence vibrations of the absorption bands NH, C=N, C=S (b) in the IR spectra of complexes 6, 14.

В ІЧ-спектрах КС із тійною формою карботіоаміду СП $\nu(C=S)$ зазнає зміщення у височастотну область на 3–28 cm^{-1} , що залежить від способу координації ліганду. Хелатний спосіб призводить до істотного

зміщення СП $\nu(C=S)$ ($\otimes\nu = 15\text{--}40 \text{ cm}^{-1}$), а монодентатний – до зміщення лише на $\otimes\nu = 3\text{--}5 \text{ cm}^{-1}$. У спектрах КС із координацією тільки тійної таутомерної форми карботіоаміду СП $\nu(C=S)$ відсутня, що

зумовлено утворенням одинарного зв'язку C-S із коливанням при 1247–1220 cm^{-1} . Різноманітна координація двох молекул ліганду в КС 6, 14–16 супроводжується розщепленням СП $\nu(\text{NH})$ на чітко виражений дублет з одночасним зміщенням його піків (порівняно зі спектром вихідних тіосемикарбазонів) у високочастотну ($\Delta\nu = +113 / +27 \text{ cm}^{-1}$) і низькочастотну ($\Delta\nu = -30 / -44 \text{ cm}^{-1}$) область (рис. 9а, б).

Всі інші смуги коливань характеристичних груп зазнають низькочастотного зміщення, окрім валентних коливань зв'язку (C=S) карботіоамідної групи монодентатно координованої тіосечовини, яка зміщується незначно у високочастотну область (рис. 9 б).

Аналіз діаграм хімічних зсувів сигналів ^{13}C та ^1H , побудованих на основі спектрів ЯМР $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ досліджуваних комплексів, показав, що хелатний спосіб координації тіосемикарбазону H_2L^1 супроводжується значним зміщенням сигналів карбонів C^6 , C^7 , C^8 , безпосередньо пов'язаних із донорними атомами O, N, S, які беруть участь у формуванні координаційних зв'язків M-O, M-N, M-S (рис. 10 а).

У спектрах ЯМР ^1H найбільшого хімічного зсуву зазнають сигнали протонів N^2H і N^3H груп, що пов'язано з участю тіоуреїдної групи у координації до центрального іона металу. Як наслідок, N^2H входить до складу п'ятичленного металоциклу, а N^3H знаходиться в безпосередній близькості до групи C=S, яка бере участь у формуванні зв'язку $\text{M} \leftarrow \text{S}$ або $\text{M}-\text{S}$ (рис. 10 б), що й впливає на хімічний зсув сигналів протонів цих груп у спектрі ЯМР ^1H . Крім цього, істотного зсуву зазнають також і сигнали протонів C^7H азометинової групи та C^5H , C^4H , C^3H фенокиського ядра, що знаходяться в *орто*- і *пара*-положенні до основного карбонового скелету.

У спектрі ЯМР ^1H КС 6, 15, 16 присутні два набори сигналів протонів різноманітні

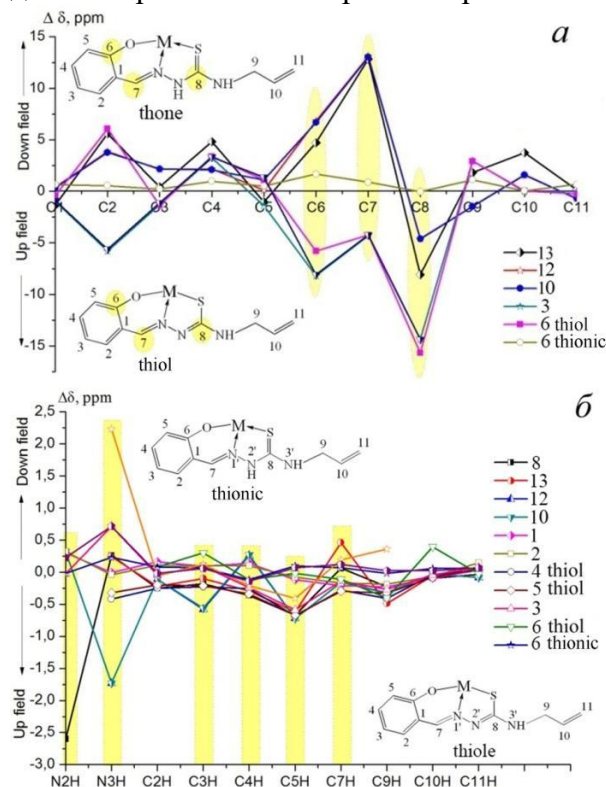


Рис. 10. Діаграми хімічних зсувів сигналів ^{13}C (а) та ^1H (б) у спектрах ЯМР КС 1–13

Fig. 10. Diagrams of chemical shifts of ^{13}C (a) and ^1H (b) signals in the $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ NMR spectra of complexes 1-13

координуваних молекул ліганду. Порівняно з вихідним тіосемикарбазоном H_2L^1 , сигнали протонів тридентатно-хелатно координованого ліганду зміщуються як у слабке, так і сильне поле (C^7H , C^3H і C^6H на $\delta = -0.451, 0.345$ і 0.113 м.ч.). При цьому сигнали протонів монодентатно координованої молекули ліганду зміщуються незначно. Винятком є положення сигналу OH ($\Delta\delta_{\text{OH}} = +0.23$ м.ч.), що пов'язано з участю цієї групи у формуванні як внутрішньомолекулярних, так і міжмолекулярних водневих зв'язків.

У спектрах ЯМР ^{13}C КС 6, 15, 16 із

двох наборів сигналів найбільш суттєвого зміщення зазнають сигнали карбонів тіольної форми хелатно координованого ліганду. Натомість сигнали атомів карбонів моно-дентатно координованого ліганду зсуваються незначно [46].

Аналогічний аналіз діаграм зсувів смуг поглинання електронних переходів із переносом заряду (ППЗ) $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ ($C=N$) і ($C=S$), побудованих на основі спектрів ЕСП КС 1–4 та 7–14 (рис. 11 а, б) показав, що координація тіонної форми ліганду супроводжується гіпсохромним, а тіольної – батохромним зміщенням СП $n \rightarrow \pi^*$ ($C=N$).

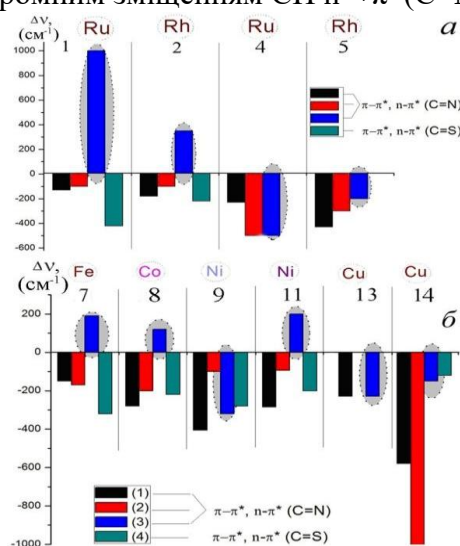


Рис. 11. Діаграми зсувів смуг поглинання ППЗ $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ ($C=N$) і ($C=S$) в спектрах ЕСП КС 1-5 (а) та 7-14 (б)

Fig. 11. Diagrams of absorption bands shifts of the intraligand electronic transitions with charge transfer $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ ($C=N$) and ($C=S$) in the UV-Vis spectra of complexes 1-5 (a) and 7-14 (b)

Це зумовлено утворенням спряженої системи подвійних зв'язків в тіольній таутомерній формі. Батохромне зміщення даних смуг поглинання домінує також і в спектрах комплексів з одночасною координацією двох таутомерних форм ліганду, що викликано утворенням хелатних

металоциклів саме з тіольною формою карботіоаміду. Смуги поглинання електронних переходів з переносом зарядів з ліганду на метал (ППЗЛМ) проявляються в діапазоні 24000–30000 cm^{-1} , що залежить від способу координації ліганду та природи металу [46].

Вплив бідентатних тіоамідів на стереобудову координаційного вузла в комплексах 3d-, 4d-металів

N-(Піридин-2-іл)морфолін-4-карботіоамід (HL^3) та 1-аліл-3-(піридин-2-іл)тіосечовина (HL^4) належать до бідентатних лігандів, у структурі яких два «м'які» атоми сульфуру та нітрогену розташовані в сприятливому для хелатоутворення положенні, що надає їм можливість реагувати з іонами платинових металів по типу «м'яка-м'яка» взаємодія. Було виявлено, що зміна рН середовища синтезу від 2 до 4 одиниць не призводить до переходу реагентів у тіольну таутомерну форму. Як наслідок, реакція їх з іонами Rh^{3+} , Pd^{2+} та Zn^{2+} в кислому та слабкокислому середовищі призводить до формування комплексів 17–20 та 21–23 з координацією до іонів металів у тіонній таутомерній формі з реалізацією шестичленних хелатних металоциклів (рис. 12, 13) [47–51]. Іони Rh^{3+} , Pd^{2+} та Zn^{2+} у досліджуваних комплексах формують характерні для них координаційні вузли псевдооктаедричної (КС 17), плоско-квадратної (КС 18–20) та тетрагональної (23) геометрії. Внутрішня координаційна сфера іонів металу в комплексах 17, 18 та 23 доповнена хлорид- або ацетат-аніонами з середовища синтезу, розміщеними аксіально (17) та в *цис*-положенні (18, 21). При цьому стабільність тіонної форми ліганду в наведених умовах синтезу сприяє його взаємодії в молекулярній формі (без депротонування) з прогнозованим утворенням КС катіонного

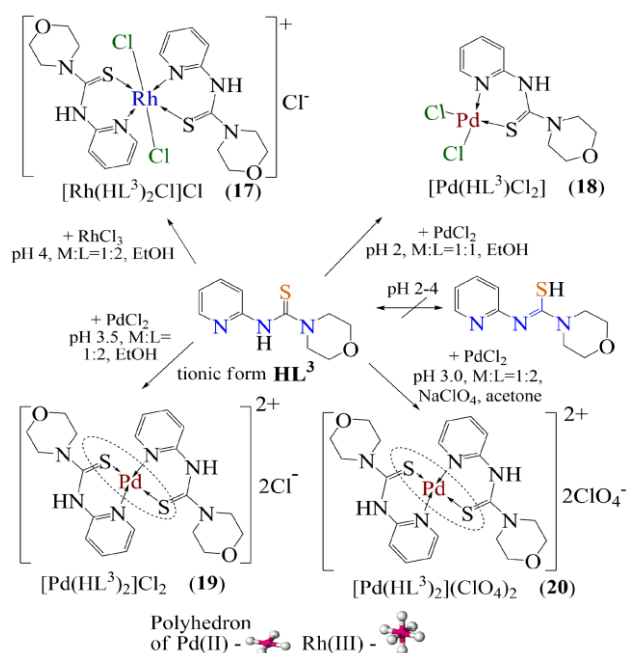


Рис. 12. Комплекси Rh(III) і Pd(II) на основі тійонної таутомерної форми HL^3

Fig. 12. Rh(III) and Pd(II) complexes based on the thione form of HL^3

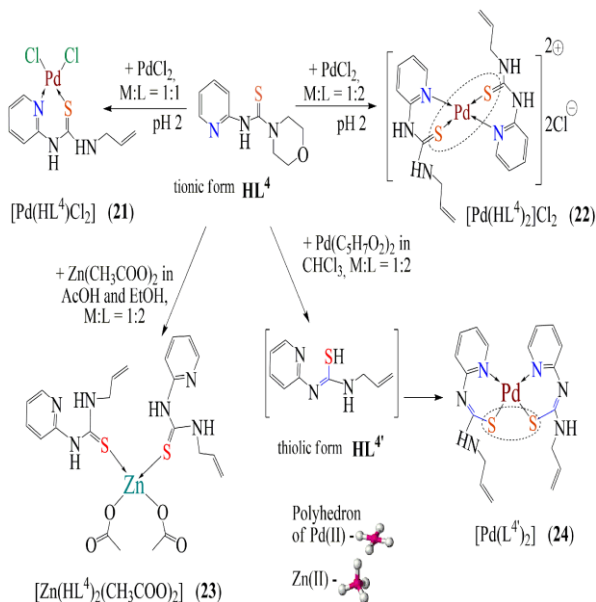


Рис. 13. Комплекси Pd(II) і Zn(II) на основі тійонної та тійольної форми HL^4

Fig. 13. Complexes of Pd(II) and Zn(II) based on thione and thiol forms of HL^4

(17, 19, 20, 22) або молекулярного (18, 21, 23) типу

Слід відзначити, що синтезовані комплекси платинових металів іонного типу переважно розчинні у воді, що робить їх перспективними для біодосліджень.

Взаємодія $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ з HL^4 в середовищі суміші льодової оцтової кислоти та етанолу протягом 5 хв. призводить до утворення моноядерного змішанолігандного комплексу 23 складу (рис. 13) [39]. На відміну від комплексів Pd(II), в КС 23 тіосечовина координована до іона металу монодентатно тільки атомом сульфуру тіоурейної групи. Незначна тривалість нагрівання реакційної суміші та більша спорідненість іонів Zn^{2+} до кисню не дозволяє потенційно бідентатному ліганду координуватися додатково ще й через атом нітрогену піридинового ядра. При цьому, згідно даних РСА, іон Zn^{2+} формує поліедр у формі викривленого тетраедра. Таким чином, тривалість взаємодії реакційної суміші також є важливим фактором, що впливає на будову КС Zn(II). Не дивлячись на монодентатну координацію ліганду в КС 23, така сполука є стійкою і при розчиненні в ДМСО, чому сприяє наявність сильних внутрішньомолекулярних водневих зв'язків $N^6-H \dots N^5$ ($d(D \dots A) = 2.685(3) \text{ \AA}$, $d(H \dots A) = 2.09(3) \text{ \AA}$) і $N^3-H \dots N^2$ ($d(D \dots A) = 2.665(3) \text{ \AA}$, $d(H \dots A) = 2.01(3) \text{ \AA}$), які формують шестичленні псевдогетероцикли, що зумовлює копланарність піридинового кільця та тіосечовинного угруповання (рис. 14) [39, 46].

У середовищі етанолу або хлороформу карботіоаміди HL^3 та HL^4 переходять у тійольну таутомерну форму $HL^{3/2}$ / $HL^{4/2}$ (рис. 13, 15) з утворенням комплексів 24–28 із прогнозованою бідентатно хелатною координацією двох молекул ліганду в монодепротонаній

формі та реалізацією шестичленних металоциклів [50, 51]. У КС 25 координаційний поліедр іона цинку також має форму викривленого тетраедра.

Слід відзначити, що аналогічно до взаємодії з наведеними вище тіосемикарбазами H_2L^1/H_2L^2 , саме тіольна таутомерна форма карботіоаміду HL^3 та сечовини HL^4 зумовлює пласко-квадратну будову координаційного поліедра в комплексах $Ni(II)$. Це пов'язано з формуванням спряженої системи подвійних зв'язків, що, своєю чергою, впливає на силу поля ліганду.

Що більшою є остання, то сильнішим є розщеплення термів в іоні металу, і тим вигіднішим є формування пласко-квадратного поліедра. Разом із цим виявлено, що тіольна форма забезпечує також і *цис*-координацію тіоамідів в пласкоквадратному координаційному поліедрі *біс*-лігандних комплексів $Ni(II)$ та $Pd(II)$ (КС 24, 26, 27). Взаємодія дихлоробіс(трифенілфосфін)-паладію з HL^3 в хлороформі призводить до утворення змішанолігандного комплексу 28 з аналогічною координацією тіольної форми карботіоаміду. Доповнюють пласкоквадратний координаційний вузол «жорсткий» іон хлору в *транс*-положенні до «м'якого» сульфуру імідотіольної групи HL^3 та молекула трифенілфосфіну в *транс*-положенні до атома нітрогену піридинового кільця.

Така їхня взаємоорієнтація зумовлена концепцією «антисимбіозму в *транс*-впливі» Пірсона, згідно з якою сполуки з «жорстко-м'яким» діагональним розташуванням донорних атомів є значно стабільнішими та стійкими [53].

Вплив умов кристалізації на формування комплексів різної поліморфної модифікації. Досить часто тривалість реакції

суттєво впливає на кристалізацію комплексів у різних поліморфних станах. Так, було з'ясовано, що комплекси нікелю(II) та паладію(II) 26, 27 (рис. 15) кристалізуються в двох поліморфних станах. Повільна взаємодія вихідних компонентів за кімнатної температури призводить до кристалізації комплексу 26a в триклінній поліморфній модифікації, яка є розчинною в етанолі при нагріванні (рис. 16 a).

Пришвидшена взаємодія вихідних компонентів при нагріванні до 70 °C призводить до утворення кристалів моноклінної сингонії (26б), які є розчинними у воді. Координація ліганду до центрального іона металу в обох модифікаціях є однаковою.

При цьому кристалографічна щільність триклінної модифікації (1.565 мг/мм³) є більшою за моноклінну (1.499 мг/мм³), що викликано відповідними умовами кристалізації. Кристалографічні упаковки обох модифікацій КС 26 відрізняються тільки типом слабких міжмолекулярних взаємодій (рис. 16 б) [52].

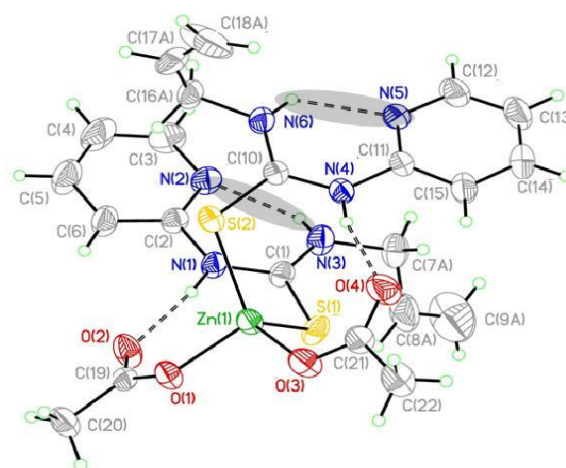


Рис. 14. Загальний вигляд молекули КС 23
Fig. 14. General view of the molecule of the complex 23.

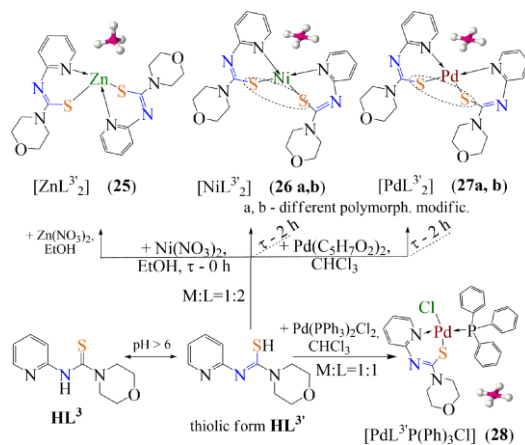


Рис. 15. Комплекси Zn(II), Ni(II) і Pd(II) на основі тиольної форми HL^3
 Fig. 15. Zn(II), Ni(II) and Pd(II) complexes based on the thiol form of HL^3

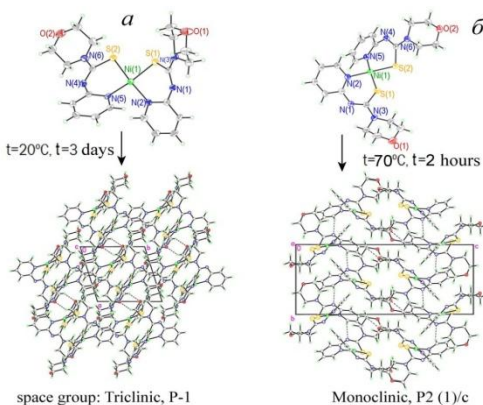


Рис. 16. Загальний вигляд молекулярної структури комплексів 26a (а), 26b (б) та їхньої упаковки.
 Проекцію надано вздовж осі c .

Fig. 16. General view of the molecular structure of complexes 26a (a), 26b (b) and their packaging. The projection gives along the axis c

В упаковці структури 26a спостерігають слабку взаємодію $C-H\cdots O$ ($d(H\cdots A)=2.37-2.50$ Å, $d(D\cdots A)=3.215(5)-3.324(5)$ Å) в напрямку осі c . У структурі 26b присутні взаємодії $C-H\cdots N$ ($d(H\cdots A)=2.43$ Å, $d(D\cdots A)=3.289(5)$ Å) та $C-H\cdots O$ ($d(H\cdots A)=2.38$ Å, $d(D\cdots A)=3.121(4)$ Å) в цьому ж напрямку, що призводить до більшої щільності упаковки.

Те ж саме має місце і для комплексу паладію(II) 27. У кристалічних упаковках комплексів 27a, 27b молекули взаємозв'язані

міжмолекулярними взаємодіями $C-H\cdots N$ ($d(H\cdots A)=2.48$ Å, $d(D\cdots A)=3.308(3)$ Å для 27a) та $C-H\cdots N$ ($d(H\cdots A)=2.46$ Å, $d(D\cdots A)=3.335(3)$ Å для 27b) і $C-H\cdots O$ ($d(H\cdots A)=2.41$ Å, $d(D\cdots A)=3.177(3)$ Å) [52]. Кристали комплексу Pd(II) 16 також кристалізуються в двох поліморфних модифікаціях: моноклінній та триклінній сингонії, які відрізняються виключно характером міжмолекулярних взаємодій. В комплексі моноклінної сингонії 16a відбувається реалізація додаткової

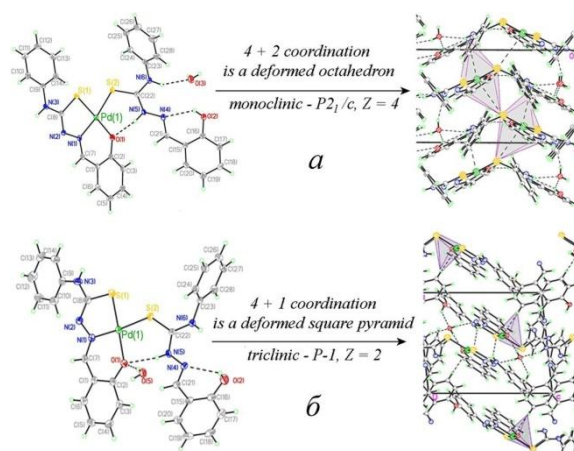


Рис. 17. Загальний вигляд молекулярної структури комплексів 16а (а), 16б (б) та їхні упаковки
Fig. 17. General view of the molecular structure of complexes 16a (a), 16b (b) and their packaging.

(так званої 4+2) координації за рахунок слабких міжмолекулярних взаємодій $\text{Pd}^1 \dots \text{S}^2 \#1$ (3.625(1) Å), $\text{Pd}^1 \dots \text{N}^4 \#2$ (3.459(3) Å) (#1 = x, 0.5-y, 0.5+z; #2 = x, 0.5-y, -0.5+z) вздовж осі 001, які добудовують координаційний поліедр паладію до утворення сильно витягнутого деформованого октаедра (рис. 17) [44]. Середньоквадратичне відхилення для площини $\text{Pd}^1\text{O}^1\text{N}^1\text{S}^1\text{S}^2$ складає 0.0323 Å (з максимальним відхиленням для S^1 0.0412(11) Å).

У структурі комплексу триклінної сингонії 16б спостерігають слабку взаємодію центрального іона металу з ароматичним протоном сусідньої молекули комплексу ($\text{Pd}^1 \dots \text{H}^{18\#1}$ 2.930(4) Å (#1 -x, 1-y, -z)), що призводить до утворення 4+1 координації з

формуванням викривленої квадратної піраміди. При цьому геометричні параметри поліморфних КС 16а, 16б є схожими. Тридентатно координована молекула H_2L^2 має планарну геометрію з двограним кутом між фенольними ядрами 11.74(17)°, тоді як монодентатно координована – є непланарною з двограним кутом 36.71(16)° [44]. Крім цього, КС 16б містить розгалужену систему водневих зв'язків, які додатково стабілізують молекулу комплексу. Слід відзначити, що ці комплекси також мають різну розчинність: сполука з триклінною поліморфною сингонією розчинна у воді, тоді як КС із моноклінною – розчиняється в спирті тільки при нагріванні.

Отже, не дивлячись на однакову

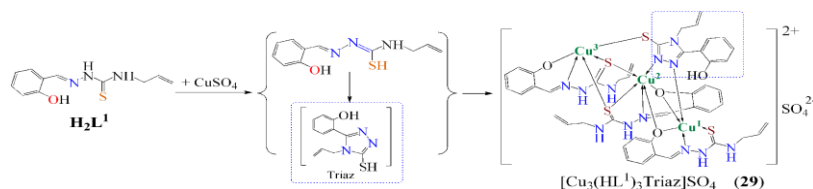


Рис. 18. Формування змішанолігандного комплексу $[\text{Cu}_3(\text{HL}^1)_3\text{Triaz}]\text{SO}_4$ (29)
Fig. 18. Formation of mixed ligand complex $[\text{Cu}_3(\text{HL}^1)_3\text{Triaz}]\text{SO}_4$ (29)

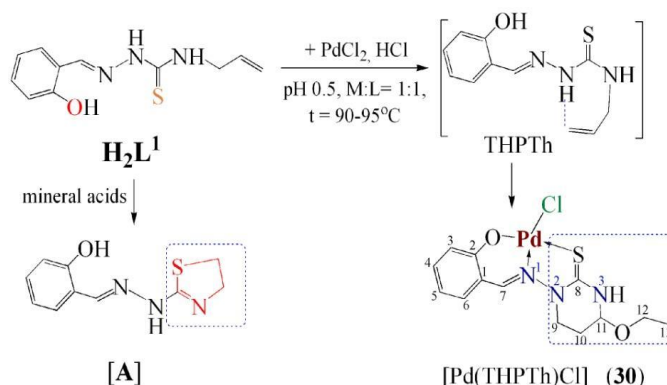


Рис. 19. Формування комплексу [Pd(THPTh)Cl] (30)
Fig. 19. Formation of the complex [Pd(THPTh)Cl] (30)

координацію ліганду в поліморфних модифікаціях КС 16, 26, 27, відмінність у слабких міжмолекулярних взаємодіях впливає на їхню розчинність, що є важливим при розробленні керованого синтезу водорозчинних комплексів.

Вплив умов синтезу на внутрішньолігандні перетворення заміщених тіоамідів та формування змішанолігандних комплексів за рахунок координації побічних продуктів реакції

У процесі вивчення впливу рН та природи органічного розчинника на утворення тіольної таутомерної форми функціонально заміщених тіоамідів було виявлено низку можливих внутрішньолігандних перетворень під час перебігу реакцій комплексоутворення. Встановлено, що при нагріванні в нейтральному середовищі реакція тіоаміду H_2L^1 з іонами Cu^{2+} супроводжується циклізацією ліганду до меркаптотриазолу з подальшою його координацією до іона металу (рис. 18).

У підсумку утворюється змішано-лігандний триядерний комплекс 29, в якому три молекули тіоаміду координовані до іонів металу тридентатно зі взаємним розташуванням по типу «голова до хвоста» [54]. При цьому продукт циклізації

координований до трьох іонів Cu^{2+} атомами сульфуру депротонованої меркаптогрупи та нітрогену триазольного ядра. Іони Cu^{2+} формують викривлене квадратно-пірамідалне (Cu^1 , Cu^3) та псевдооктаедричне (Cu^2) оточення. Крім цього, іони металу в комплексі пов'язані між собою μ_2 -S карботіоамідного фрагмента та μ_2 -O фенокиської групи. Атоми Cu^1 , Cu^2 , Cu^3 утворюють триядерний кластер із відстанями Cu^1-Cu^2 3.1933(12) та Cu^2-Cu^3 3.3886(13) Å, які відрізняються за рахунок різних лінійних параметрів місткових зв'язків $Cu-O-Cu$ і $Cu-S-Cu$ [54]. Більшу увагу привертає процес циклізації тіоаміду H_2L^1 у кислому середовищі. При рН=0.5 і еквімолярній взаємодії вихідних реагентів утворюється комплекс Pd(II) 30, що є наслідком циклізації H_2L^1 під дією бн HCl (рис. 19) [36].

Утворення продукту циклізації, що містить тетрагідропіримідин-2(1H)-тіоновий (THPTh) цикл, відбувається в результаті складного синхронного процесу, що включає реакції комплексоутворення, циклізації і приєднання молекули етанолу. Кути O-Pd-N та S-Pd-N мають незначне відхилення від 90°, що пов'язано з різною напруженістю сформованих п'яти- та

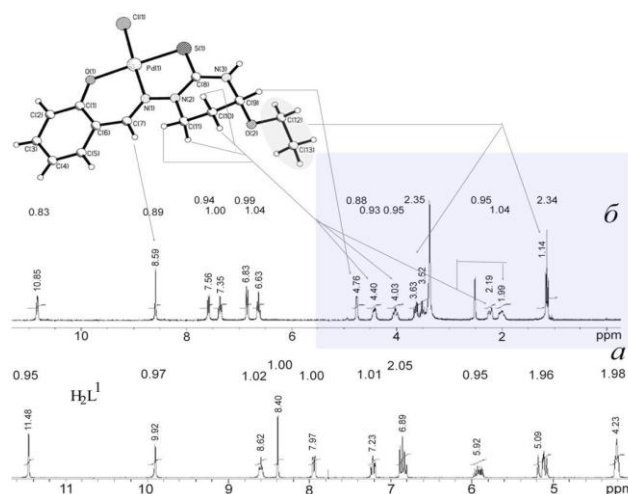


Рис. 20. Спектр ЯМР ^1H H_2L^1 (а) та КС 30 (б)
Fig. 20. ^1H NMR spectra of H_2L^1 (a) and complex 30 (b)

шестичленних метало циклів із пласкою геометрією з середнім відхиленням від площини 0.0303 Å (п'ятичленний) і 0.0231 Å (шестичленний). Кут між площинами металоциклів складає 5.7°. На відміну від металоциклів, сформований ТНРТh має конформацію конверта з C^{10} , що виходить із площини під кутом $\text{C}^9\text{-C}^{10}\text{-C}^{11}\text{-N}^3$ 55.0(6)°. Варто зазначити, що за відсутності комплексоутворювача похідні алілтіосечовин під дією мінеральних кислот та низки електрофільних реагентів перетворюються на відповідні дигідротіазиоли типу [A] (рис. 19) [55], що вказує ще й на металопротонований спосіб утворення цього комплексу.

Поряд із методом рентгеноструктурного аналізу ідентифікувати такий процес циклізації при комплексоутворенні можна за допомогою спектрів ЯМР ^1H . Сигнал протона N^3H КС 30 зазнає суттєвого зміщення в слабке поле на $\Delta\delta_{(\text{NH})}=+2.23$ м.ч., що викликано входженням його у новосформований гетероцикл ТНРТh. Окрім того, відбувається

досить істотний зсув сигналів протонів $\text{C}^5\text{H}_{(\text{Ar})}$, $\text{C}^4\text{H}_{(\text{Ar})}$ у сильне поле на $\Delta\delta_{\text{Ar}}=-$ (0.59–0.41) м.ч., що опосередковано вказує на утворення зв'язку Pd-O . Відмінною рисою спектрів ЯМР ^1H цього комплексу від попередніх сполук та вихідного тіоаміду є відсутність сигналів протонів алільного фрагмента. Натомість у сильному полі спектру КС 30 присутні сигнали протонів C^9H_2 , C^{10}H_2 , C^{11}H ТНРТh та приєднаного до нього етанолу C^{12}H_2 , C^{13}H_3 (рис. 20). Слід також зазначити, що аксіальне і екваторіальне розміщення протонів при атомах C^9 , C^{10} сприяє їхньому розщепленню в спектрах на відповідні мультиплети при 4.4, 4.03, 2.19 та 1.99 м. ч. (рис. 20) [36]. Таку здатність тіоаміду до внутрішньолігандного перегрупування можна віднести до непередбачуваних факторів самозбирання комплексів. Ще одним фактором, що призводить до неочікуваного формування комплексів, є окисно-відновна здатність тіосечовин при зміні рН середовища. Виявилось, що в дуже кислому середовищі при взаємодії $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ з тіосечовиною HL^3

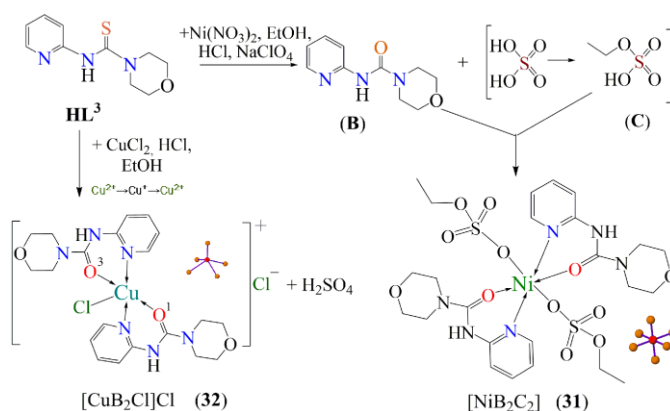


Рис. 21. Комплекси Ni(II) та Cu(II) 31, 32 на основі побічних продуктів реакції HL^3
 Fig. 21. Ni(II) and Cu(II) complexes 31, 32 based on by-products of the HL^3 reaction.

під дією соляної кислоти і перхлорату натрію, який додають для висолювання комплексу, протікають процеси гідролізу та окиснення тіосечовини, наслідком чого є утворення сечовини [В] і сульфатної кислоти (рис. 21).

Остання в середовищі EtOH трансформується в моноетанолсульфат [С], який надалі координується до центрального атома. В результаті утворюється змішанолігандний комплекс Ni(II) 31 із координацією до іона металу двох продуктів реакції: новоутвореного N-(піридин-2-іл)морфолін-4-карбоксаміду В (в екваторіальному) і моноетанолсульфату С (в аксіальному положенні октаедричного координаційного поліедра металу). При цьому карбоксамід В координується бідентатно хелатно в кето-формі [52].

Таке ж окиснення тіосечовини відбувається і у випадку взаємодії іонів Cu^{2+} з HL^3 при співвідношенні $\text{M:L}=1:2$ (рис. 21). Однак, на відміну від КС 31, перебігу цієї реакції сприяє каталітичний вплив іонів металу. Про це свідчать наступні спостереження: спочатку взаємодія тіосечовини з CuCl_2 призводить до утворення майже безбарвного розчину, що дозволяє припустити протікання процесу

початкового відновлення Cu^{2+} до Cu^+ лігандом. Далі, при стоянні на повітрі і зворотному окисненні Cu^+ в Cu^{2+} починають повільно виділятися кристали синього кольору комплексу 32 з тетрагонально-пірамідальною формою координаційного вузла $\text{CuO}_2\text{N}_2\text{Cl}$, хоча за величиною ступеня тригональності τ (0.543°) його геометрія відповідає деформованій тригональній біпіраміді. І тільки аналіз довжин зв'язків Cu-O^3 $2.097(7) \text{ \AA}$ та Cu-O^1 $1.982(7) \text{ \AA}$ показує, що ця структура більше тяжіє до дуже викривленої тетрагонально-пірамідальної геометрії координаційного вузла з розташуванням O^3 в аксіальному положенні [56]. Таке явище окиснення похідних тіосечовин до сечовин та сульфатів є відомим та складним процесом, описаним в роботах [57–59]. Однак, на відміну від них, формування комплексу 32 дає можливість припустити каталітичний вплив іона металу на процес окиснення. Таким чином, утворення комплексів 31, 32 не є прогнозованим, хоч і проходження таких побічних реакцій можна передбачити.

ВИСНОВКИ. На прикладі реакції d-металів з функціонально заміщеними N,S,O,N,S-вмісними тіоамідами вивчено вплив їхньої дентатності і умов синтезу

координаційних сполук на спосіб координації лігандів, будову комплексів та їхні поліморфні модифікації. Доведено вплив таутомерних форм тіоамідів на стереобудову координаційних поліедрів: виявлено, що тіонна таутомерна форма сприяє *транс*-положенню тіосечовин, в той час як тіольна – *цис*-положенню в плоско-квадратному поліедрі комплексів 3d-, 4d-металів. Разом із тим встановлено, що тіонна таутомерна форма сприяє формуванню октаедричної, а тіольна – пласко-квадратної форми координаційних вузлів у комплексах Cu(II) і Ni(II), для яких характерна зміна координаційних поліедрів від плоского квадрата, тетраедра до октаедра, залежно від сили поля лігандів. Вочевидь, такий вплив таутомерних форм тіоамідів пов'язаний з формуванням спряженої системи подвійних зв'язків в їхніх молекулах. При цьому перехід тіоаміду в тіольну форму залежить від рН середовища та природи органічного розчинника: в слабколужному середовищі або полярному органічному розчиннику (піридин, хлороформ) відбувається зміщення рівноваги в бік домінування тіольної таутомерної форми. Встановлено, що тіонна таутомерна форма тіоамідів, залежно від рН та складу замісників, реагує з солями металів переважно в нейтральній формі або у формі моноаніона, утворюючи комплекси молекулярного або іонного характеру, тоді як тіольна форма реагує у формі діаніону, переважно формуючи комплекси аніонного типу. Сполуки іонного характеру, зазвичай, є розчинними або слабо-розчинними у воді в малих концентраціях (10^{-3} – 10^{-5} моль/л), тоді як сполуки молекулярного типу розчиняються тільки в ДМСО та ДМФА.

Показано, що стереоселективний синтез різнолігандних комплексів здійснюється переважно трьома шляхами: 1) взаємодією вихідних компонентів у

відповідній стехіометрії. При цьому вакантне місце в оточенні металу займають або аніони вихідної солі металу (Hal^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , CH_3COO^- і т.п.), або інші органічні молекули (трифенілфосфін, піридин тощо; 2) проведенням паралельних реакцій (гідролізу та окиснення тіосечовин), що призводять до участі в координації побічних продуктів реакції; 3) проведенням реакцій з внутрішньолігандними перегрупуваннями, що призводить до циклізації органічних лігандів та координації продуктів їхнього перетворення до центрального іона металу. Разом із тим виявлено, що гідроліз/окиснення або внутрішньолігандна циклізація заміщених полідентатних тіоамідів може відбуватися як під дією реакційних умов, так і під дією металів-комплексуютьовачів як промоторів органічних реакцій.

Виявлено, що залежно від температури та часу взаємодії вихідних реагентів утворюються різні поліморфні модифікації комплексів (триклінна або моноклінна), які відрізняються щільністю упаковки та характером міжмолекулярних взаємодій. Як наслідок, такі поліморфні модифікації мають різну розчинність у воді, що важливо для проведення керованого синтезу відповідних структур та їхнього практичного застосування.

ПОДЯКА. Роботу виконано в межах держбюджетних тем: «Молекулярний дизайн, спрямований синтез, фізико-, біо-, хімічне дослідження координаційних та супрамолекулярних систем біогенних, фармацевтично-важливих металів для медицини і техніки» (державний реєстраційний номер: 0116U004025); «Дослідження закономірностей циклоутворення та структурна модифікація нових типів функціональних азинових і азепінових систем» (державний

реєстраційний номер 0115U004724); «Функціональний дизайн, синтез та спрямована модифікація біопривабливих конденсованих азольних, азинових та азепінових сполук» (державний реєстраційний номер: 0120U104977) та наукового проєкту 0120U102323 «Функціонально орієнтовані нанорозмірні гетероструктури на основі сполук перехідних металів противірусної, протипухлинної та антибактеріальної дії» Цільової програми фундаментальних досліджень НАН України «Перспективні фундаментальні дослідження та інноваційні розробки наноматеріалів і нанотехнологій для потреб промисловості, охорони здоров'я та сільського господарства» на 2020–2024 рр.

Автори щиро дякують усім співавторам робіт, на основі яких представлено першу частину цієї оглядової статті, зокрема наступним кандидатам хімічних наук: Бонь В. В. (Inorganic Chemistry, Technische Universität, Dresden.), Рибачук Л. М., Репіч Г. Г., Кардубан О. М.

FUNDAMENTAL ASPECTS OF THE COORDINATION CHEMISTRY OF TRANSITION METALS WITH FUNCTIONALLY SUBSTITUTED THIOAMIDES (PART 1)

S.I. Orysyk^{1*}, V.I. Pekhnyo¹, V.V. Orysyk², Yu.L. Zborovskii², P.V. Borovyk¹, M.V. Vovk²

¹ Vernadsky Institute of general and inorganic chemistry of the Ukrainian National Academy of Sciences, 32/34, Akad. Palladin av., 03142, Kyiv, Ukraine

² Institute of Organic Chemistry NAS of Ukraine, Murmanska Str. 5, 02660 Kyiv, Ukraine

*e-mail: s.oryslend@gmail.com

The influence of competitive coordination, a tautomeric form of functionally

substituted thioamides, conditions of synthesis and nature of the metal on the course of the reaction and structure of mono-, bi, and polynuclear complexes of 3d, 4d-metals is considered based on results obtained in the Department of "Chemistry of Complex Compounds" of the V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry NAS of Ukraine, together with the staff of the Department of "Chemistry of Heterocyclic Compounds" of the Institute of Organic Chemistry NAS of Ukraine.

The influence of ligand denticity, as well as conditions of complex formation on the structure of obtained complexes and their polymorphic modifications, was studied based on the reaction of d-metals with functionally substituted N, S- and O, N, S-containing thioamides. In addition, it is proved the influence of tautomeric forms of thioamides on the stereochemistry of coordination polyhedra: it is found that the thionic tautomeric form promotes the trans-position of thioureas, while the thiol form promotes its cis-position in the square-planar of a polyhedron of 3d, 4d-metals in the structure of complexes. However, it was found that the thion tautomeric form leads to the formation of octahedral, while the thiol form to the square-planar of coordination nodes in complexes of Cu(II) and Ni(II), which are characterized by a change in coordination polyhedra (from square-planar and tetrahedron to octahedron) that depending on the strength of the ligand field. It is obvious that this effect of tautomeric forms of thioamides is associated with the formation of a conjugate system of double bonds in their molecules. In this case, the transition of thioamide to thiol form depends on the pH and the nature of the organic solvent: in a weakly alkaline medium or polar organic solvent (pyridine, chloroform) there is a shift of equilibrium towards to the dominance of thiol tautomeric form.

It was found that the thionic tautomeric form of thioamides (depending on pH and substituent composition) reacts with metal salts mainly in neutral form or in the monoanionic form, forming complexes of molecular or ionic nature, while thiol form reacts in the form of dianion, forming complexes preferably anionic type. Ionic compounds are usually soluble or sparingly soluble in water in low concentrations (10^{-3} – 10^{-5} mol/l), while compounds of the molecular type are soluble only in DMSO and DMF.

It is shown that the stereoselective synthesis of various ligand complexes is carried out mainly in three ways: 1) by the interaction of the initial components in the corresponding stoichiometry. In this case, the vacancy in the metal environment is occupied by either the anions of the starting metal salt (Hal-, SO_4^{2-} , NO_3^- , CH_3COO^- , etc.) or other organic molecules (triphenylphosphine, pyridine, etc.); 2) carrying out parallel reactions (hydrolysis and oxidation of thioureas), which lead to participation in the coordination of by-products of the reaction; 3) carrying out reactions with intraligand rearrangements, which leads to the cyclization of organic ligands and coordination of the products of their transformation to the central metal ion. However, it was found that hydrolysis / oxidation or intraligand cyclization of substituted polydentate thioamides can occur both under the action of synthesis conditions and under the action of complexing metals as promoters of organic reactions.

It was found that depending on the temperature and time of interaction of the starting reagents, different polymorphic modifications of complexes (triclinic or monoclinic) are formed, which differ in packing density and the nature of intermolecular interactions. As a result, such polymorphic modifications have different solubilities in water, which is important for the controlled

synthesis of appropriate structures and their practical application.

Keywords: thioamide complexes, competitive coordination, tautomerism of thiamides, isomorphic modification, stereoisomerism, intramolecular cyclization.

ЛІТЕРАТУРА

1. Гарновский А. Д., Гарновский Д. А., Васильченко И. С., Бурлов А. С., Садименко А. П., Садеков И. Д. Конкурентная координация: амбидентатные лиганды в современной химии металлокомплексных соединений. *Успехи химии*, 1997, 66 (5). С. 434–462.
2. Würthner F., Schmidt J., Stolte J., Wortmann R. Hydrogen-Bond-Directed Head-to-Tail Orientation of Dipolar Merocyanine Dyes: A Strategy for the Design of Electrooptical Materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45 (23). P. 3842–3846.
3. Krasnaya Zh.A., Kachala V.V., Zlotin S.G. Synthesis and conformations of cross-conjugated polyenes containing heterocyclic moieties with diverse structures. *Mendeleev Communication*, 2014, 24 (6). P. 377–379.
4. Okamoto K., Kuwabara J., Kanbara T. Secondary thioamides as multidentate ligands for functional metal complexes. *Chemistry Letters*, 2015, 44 (2). P. 102–110.
5. Kanchanadevi A., Ramesh R., Semeril D. Efficient and recyclable Ru(II) arene thioamide catalysts for transfer hydrogenation of ketones: Influence of substituent on catalytic outcome. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2016, 808. P. 68–77.
6. Ahlford K., Ekström J., Zaitsev A.B., Ryberg P., Eriksson L., Adolfsson H. Asymmetric transfer hydrogenation of

ketones catalyzed by amino acid derived rhodium complexes: On the origin of enantioselectivity and enantio switchability. *Chemistry – A European Journal*, 2009, 15 (42). P. 11197–11209.

7. Liu J., Wang H., Zhang H., Wu X., Zhang H., Deng Y., Yang Z., Lei A. Identification of a highly efficient alkylated pincer thioamide–palladium(II) complex as the active catalyst in Negishi coupling. *Chemistry – A European Journal*, 2009, 15 (17). P. 4437–4445.

8. Paul P., Datta S., Halder S., Acharyya R., Basuli F., Butcher R.J., Peng S.-M., Lee G.-H., Castineiras A., Drew M.G.B., Bhattacharya S. Syntheses, structures and efficient catalysis for C–C coupling of some benzaldehyde thiosemicarbazone complexes of palladium. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2011, 344 (1). P. 62–73.

9. Hakimi M., Vahedi H., Takjoo R., Rezaeifard A. Nanoporous silica supported novel copper(II) thiosemicarbazone complexes as selective and reusable catalysts for oxidation of alcohols using H₂O₂. *International Journal of ChemTech Research*, 2012, 4 (4). P. 1658–1665.

10. Manikandan R., Anitha P., Prakash G., Vijayan P., Viswanathamurthi P., Butcher R.J., Malecki J.G. J. Ruthenium(II) carbonyl complexes containing pyridoxal thiosemicarbazone and trans-bis(triphenylphosphine/arsine): Synthesis, structure and their recyclable catalysis of nitriles to amides and synthesis of imidazolines. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2015, 398. P. 312–324.

11. Anitha P., Viswanathamurthi P., Kesavan D., Butcher R.J.J. Ruthenium(II) 9,10-phenanthrenequinone thiosemicarbazone complexes: synthesis,

characterization, and catalytic activity towards the reduction as well as condensation of nitriles. *Journal of Coordination Chemistry*, 2015, 68 (2). P. 321–334.

12. Kuwabara J.; Kanbara T. Synthesis and optical properties of pincer palladium and platinum complexes having thioamide units. *Journal of Photopolymer Science Technology*, 2008, 21 (3). P. 349–353.

13. Hernández W., Paz J., Carrasco F., Vaisberg A., Spodine E., Manzur J., Hennig L., Sieler J., Blaurock S., Beyer L. Synthesis and characterization of new palladium(II) thiosemicarbazone complexes and their cytotoxic activity against various human tumor cell lines. *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2013, 5. P. 1456–1462.

14. Hitesh D., Patel H.D., Shah Der S.A. Synthesis and anti-cancer activity of new thiosemicarbazones of 1-(5-chloro-1H-benzimidazol-2-yl) ethanone. *Der Pharmacia Sinica*, 2012, 3 (2). P. 199–210.

15. Zhou Q., You C., Ling Y., Wu H., Sun. B. pH and Thermo Dual Stimulus-Responsive Liposome Nanoparticles for Targeted Delivery of Platinum-Acridine Hybrid Agent. *Life Sciences*, 2019, 217. P. 41–48.

16. Khan M.R., Zaib S., Khan A., Badshah A., Rauf M.K., Imtiaz-ud-Din, Tahir M.N., Shahid M., Iqbal J. Pd(II)-based heteroleptic complexes with N-(acyl)-N',N'-(disubstituted)thioureas and phosphine ligands: Synthesis, characterization and cytotoxic studies against lung squamous, breast adenocarcinoma and *Leishmania tropica*. *Inorganica Chimica Acta*, 2018, 479. P. 189–196.

17. Patel A.L., Chaudhary M.J. Synthesis, characterization and

antimicrobial studies on bivalent copper, nickel and cobalt complexes of thiosemicarbazone. *International Journal of ChemTech Research*, 2012, 4 (3). P. 918–924.

18. Ahmad S., Nadeem S., Anwar A., Hameed A., Tirmizi S.A., Zierkiewicz W., Abbas A., Isab A.A., Alotaibi M.A. Synthesis, characterization, DFT calculations and antibacterial activity of palladium(II) cyanide complexes with thioamides. *Journal of Molecular Structure*, 2017, 1141. P. 204–212.

19. Aziz N.M., Abdullah B.H. Synthesis, cytotoxicity, antibacterial activity and molecular modeling study of new mono, homo and heterobimetallic complexes of palladium(II) with some transition metal ions containing the ligands N-phenyl-N'-(2-thiazolyl)thiourea and diphosphines $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ (Where $n = 1-3$). *Indian Journal of Chemistry. Section A: Inorganic, Physical, Theoretical and Analytical Chemistry*, 2019, 58. P. 772–782.

20. Haas K.L., Franz. K.J. Application of metal coordination chemistry to explore and manipulate cell biology. *Chemical Reviews*, 2009, 109 (10). P. 4921–4960.

21. Chen J., Fukuzumi K., Ip B., Florence Cid A.P. Metal Coordination chemistry in the study of biological pathway and processes: A review. *International Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, 2014, 3 (3). P. 36–45.

22. Dilworth J.R., Hueting R. Metal complexes of thiosemicarbazones for imaging and therapy. *Inorganica Chimica Acta*, 2012, 389. P. 3–15.

23. Pelosi G. Thiosemicarbazone metal complexes: From structure to activity. *The Open Crystallography Journal*, 2010, 3 (2). P. 16–28.

24. Hossain Md.S., Roy P.K., Ali R., Zakaria C.M., Kudrat-E-Zahan Md. Selected pharmacological applications of 1st row transition metal complexes: A review. *Clinical Medicine Research*, 2017, 6 (6). P. 177–191.

25. Zhao Y., Wang L., Guo C., Jiang B., Li X., Liu K., Shi D. Metal complexes of thiosemicarbazones as potent anticancer agents: a minireview. *Medicine Research*, 2018, 2 (2). 180009.

26. Hossain Md.S., Zakaria C.M., Kudrat-E-Zahan Md. Metal complexes as potential antimicrobial agents: A review. *American Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2018, 4 (1). P. 1–21.

27. Patra M. Gasser G. Organometallic compounds: An opportunity for chemical biology? *ChemBioChem*, 2012, 13 (9). P. 1232–1252.

28. Barnard C. Platinum Group Metal Compounds in Cancer Chemotherapy. *Johnson Matthey Technology Review*, 2017, 61 (1). P. 52–59.

29. Medici S., Peana M.F., Zoroddu M.A. Noble Metals in Pharmaceuticals: Applications and Limitations. *Biomedical Applications of Metal*, 2018, P. 3–48.

30. Stevens S.K., Strehle A.P., Miller R.L., Gammons S.H., Hoffman K.J., McCarty J.T., Miller M.E., Stultz L.K., Hanson P.K. The anticancer ruthenium complex KP1019 induces DNA damage, leading to cell cycle delay and cell death in *Saccharomyces cerevisiae*. *Molecular Pharmacology*, 2012, 83 (1). P. 225–234.

31. Welsh A., Rylands L., Arion V., Prince S., Smith G. Synthesis and antiproliferative activity of benzimidazole-based, trinuclear neutral cyclometalated and cationic, N[^]N-chelated ruthenium(II) complexes. *Dalton Transactions*, 2020, (4). DOI: 10.1039/c9dt03902c

32. Alessio E. Thirty Years of the Drug Candidate NAMI-A and the Myths in the Field of Ruthenium Anticancer Compounds: A Personal Perspective. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2017, (12). P. 1549–1560.
33. Florindo P.R., Pereira D.M., Borralho P.M., Rodrigues C.M.P., Piedade M.F.M., Fernandes A.C. Cyclopentadienyl–ruthenium(II) and iron(II) organometallic compounds with carbohydrate derivative ligands as good colorectal anticancer agents. *Journal of Medicinal Chemistry*, 2015, 58 (10). P. 4339–4347.
34. Zhang B., Luo H., Xu Q., Lin L., Zhang B. Antitumor activity of a trans-thiosemicarbazone schiff base palladium(II) complex on human gastric adenocarcinoma cells. *Oncotarget*, 2017, 8 (8). P. 13620–13631.
35. Tavares T.T., Paschoal D., Motta E.V.S., Carpanez A.G., Lopes M.T.P., Fontes E.S., Dos Santos H.F., Silva H., Grazul R.M., Fontes A.P.S. Platinum(II) and palladium(II) aryl thiosemicarbazone complexes: synthesis, characterization, molecular modeling, cytotoxicity, and antimicrobial activity. *Journal of Coordination Chemistry*, 2014, 67 (6). P. 956–968.
36. 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. P. 211–221.
37. 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. P. 496–503.
38. Репіч Г.Г., Орисик С.І., Севериновська О.В., Пехньо В.І. Кореляція спектральних методів аналізу та РСА у визначенні різнотипної координації тіосемикарбазону в комплексі Ni(II). *Український хімічний журнал*, 2015, 81 (3) С. 8–15.
39. Orysyk S.I., Bon V.V., Obolentseva O.V., Zborovski Yu.L.i, Orysyk 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. P. 127–138. DOI: 10.1016/j.ica.2011.10.027.
40. Gudasi K.B., Patil S.A., Bakale R.P., Nethaji M. Ligational behaviour of (E)-2-amino-N'-[1-(2-hydroxyphenyl)ethylidene]-benzohydrazide towards later 3d metal ions: X-ray crystal structure of nickel(IV) complex. *Journal of Molecular Structure*, 2014, 1065–1066. P. 179–185.
41. Shawish H.B., Paydar M., Looi C.Y., Wong Y.L., Movahed E., Halim S.N.A., Wong W.F., Mustafa M-R., Maah M.J. Nickel(II) complexes of polyhydroxybenzaldehyde N4-thiosemicarbazones: synthesis, structural characterization and antimicrobial activities. *Transition Met. Chem.*, 2014, 39. P. 81–94.
42. Нефедов В. И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Москва: Химия, 1984, С. 256.
43. Орисик С. І. Дослідження

будови координаційних сполук Ru(III), Rh(III) та Pd(II) з амбідентними O-, N-, S-вмісними лігандами методом рентгенофотоелектронної спектроскопії. *Український хімічний журнал*, 2008, 72 (10). С. 65–77.

44. Bon V.V., Orysyk S.I., Pekhnyo V.I., Volkov S.V. Square-planar 1:2 Ni(II) and Pd(II) complexes with different coordination mode of salicylaldehyde (4)-phenylthiosemicarbazone: Synthesis, structure and spectral properties. *Journal of Molecular Structure*, 2010, 984. P. 15–22.

45. Bon V.V., Orysyk S.I. Pekhnyo V.I. [1-(2-Oxidobenzylidene)-4-phenylthio-semicarbazidato- κ^3 O,N1,S](pyridine- κ N)-copper(II). *Acta Crystallographica Section E*, 2010, 66 (6). m676–m676.

46. Орисик С. І. Координаційна хімія ряду 3d-, 4d-металів з амбідентними функціонально заміщеними гідразидами, імінами та карботіоамідами: дис. ... д-ра хім. наук: 02.00.01 – неорганічна хімія, 2017 р.; НАН України, Ін-т заг. та неорган. хімії ім. В. І. Вернадського, м. Київ, 446 с.

47. Bon V.V., Orysyk S.I., Pekhnyo V.I., Orysyk V.V. and Volkov S.V. Synthesis and spectroscopic investigations of Rh(III) and Pd(II) complex compounds with N-(pyridine-2-yl)-morpholine-4-carbothioamide. *Polyhedron*, 2007, 26. (13). P. 2935–2941.

48. Бонь В. В., Орисик С. І. Пехньо В. І. Особливості формування нових комплексних сполук Rh(III) з 2-(2-гідроксибензоїл)-N-метилгідразинкарботіоамідом. *Український хімічний журнал*, 2008, 72 (6). С. 71–76.

49. Орысык С. И., Рыбачук Л. Н., Пехньо В. И., Орысык В. В. Синтез и спектральная характеристика комплексов палладия(II) с 1-аллил-3-пиридин-2-ил-

тиомочевинной. *Журнал неорганической химии*, 2011, 56 (11). 1830–1834.

50. Orysyk S.I., Bon V.V., Pekhnyo V.I. *cis-bis*[1-allyl-3-(2-pyridyl- κ N)thioureato- κ S]palladium(II). *Acta Crystallographica Section E*, 2009, 65. P. m1059.

51. Zborovskii Yu.L., Orysyk V.V., Melnychenko D.O., Orysyk S.I., Repich H.H., Garmanchuk L.V., Palchykovska L.G., Pekhnyo V.I., Vovk M.V. The complexing ability of N-substituted thiourea derivatives as chelating ligands in reaction with Pd(II). *Journal of Organic and Pharmaceutical Chemistry*, 2015, 13 (4). P. 44–49.

52. 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. P. 15–25.

53. Pearson, R. G. Antisymbiosis and the trans effect. *Inorganic Chemistry*, 1973, 12 (3), 712–713.

54. Бонь В. В., Орысык С. И., Пехньо В. И. Синтез и рентгеноструктурное исследование трехядерного разнолигандного комплекса меди(II) с салицилиденгидразоном аллилтиосемикарбазона. *Журнал координационной химии*. 2011. 37 (2). С. 151–154. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, Vol. 37, N 2, P. 149–152.

55. Zborovskii Yu.L., Orysyk V.V., Staninets V.I., Rusanov E.B., Chernega A.N. Heterocyclization of N-Hetaryl-N'-(prop-2-en-1-yl)thioureas by the action of sulfonyl chloride. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2007, 43 (7). P. 1030–1034.

56. Рыбачук Л. Н., Репич Г. Г.,

Орысык С. И., Пехньо В. И. Комплексообразование Fe(III), Cu(II) и Cd(II) с N-(пиридин-2-ил)морфолин-4-карботиоамидом. *Український хімічний журнал*, 2014, 80 (8). С. 79–83.

57. Olagunju O., Siegel P.D., Olojo R., Simoyi R.H. Oxyhalogen–Sulfur Chemistry: Kinetics and Mechanism of Oxidation of N-Acetylthiourea by Chlorite and Chlorine Dioxide. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110 (7). P. 2396–2410.

58. Neverov A.A., Montoya-Pelaez P.J., Brown R.S. Catalysis of the methanolysis of activated amides by divalent and trivalent metal ions. The effect of Zn^{2+} , Co^{2+} and La^{3+} on the methanolysis of acetylimidazole and its $(NH_3)_5Co^{III}$ complex. *Journal of the American Chemical Society*, 2001, 123 (2). P. 210–217.

59. Cacciapaglia R., Di Stefano S., Kelderman E., Mandolini L., Spadola Fr. Catalysis of anilide ethanolysis by barium and strontium–ethoxide pairs and their complexes with 18-crown-6. *The Journal of Organic Chemistry*, 1998, 63 (19). P. 6476–6479.

REFERENCES

1. Garnovskii A.D., Garnovskii D.A., Vasil'chenko I.S., Burlov A.S., Sadimenko A.P., Sadekov I.D. Competing coordination: ambident ligands in the modern chemistry of metal complexes. *Russ Chem. Rev.* 1997. 66 (5): 389–416 (*in Russian*).

doi: 10.1070/RC1997v066n05ABEH000258.

2. Würthner F., Schmidt J., Stolte J., Wortmann R. Hydrogen-bond-directed head-to-tail orientation of dipolar merocyanine dyes: a strategy for the design of electrooptical materials. *Angew. Chem.*

Int. Ed. 2006. 45 (23): 3842–3846.

3. Krasnaya Zh.A., Kachala V.V., Zlotin S.G. Synthesis and conformations of cross-conjugated polyenes containing heterocyclic moieties with diverse structures. *Mendeleev Commun.* 2014. 24 (6): 377–379.

4. Okamoto K., Kuwabara J., Kanbara T. Secondary thioamides as multidentate ligands for functional metal complexes. *Chem. Lett.* 2015. 44 (2): 102–110.

5. Kanchanadevi A., Ramesh R., Semeril D. Efficient and recyclable Ru(II) arene thioamide catalysts for transfer hydrogenation of ketones: Influence of substituent on catalytic outcome. *J. Organomet. Chem.* 2016. 808: 68–77.

6. Ahlford K., Ekström J., Zaitsev A.B., Ryberg P., Eriksson L., Adolfsson H. Asymmetric transfer hydrogenation of ketones catalyzed by amino acid derived rhodium complexes: On the origin of enantioselectivity and enantioswitchability. *Chem. Eur. J.* 2009. 15 (42): 11197–11209.

7. Liu J., Wang H., Zhang H., Wu X., Zhang H., Deng Y., Yang Z., Lei A. Identification of a highly efficient alkylated pincer thioamide–palladium(II) complex as the active catalyst in Negishi coupling. *Chem. Eur. J.* 2009. 15 (17): 4437–4445.

8. Paul P., Datta S., Halder S., Acharyya R., Basuli F., Butcher R.J., Peng S.-M., Lee G.-H., Castineiras A., Drew M.G.B., Bhattacharya S. Syntheses, structures and efficient catalysis for C–C coupling of some benzaldehyde thiosemicarbazone complexes of palladium. *J. mol. catal. a*: 2011. 344 (1): 62–73.

9. Hakimi M., Vahedi H., Takjoo R., Rezaeifard A. Nanoporous silica supported novel copper(II) thiosemicarbazone complexes as selective and reusable catalysts for oxidation of

alcohols using H_2O_2 . *Int. J. ChemTech Res.* 2012. 4 (4): 1658–1665.

10. Manikandan R., Anitha P., Prakash G., Vijayan P., Viswanathamurthi P., Butcher R.J., Malecki J.G. J. Ruthenium(II) carbonyl complexes containing pyridoxal thiosemicarbazone and trans-bis(triphenylphosphine/arsine):

Synthesis, structure and their recyclable catalysis of nitriles to amides and synthesis of imidazolines. *J. mol. catal. a*: 2015. 398: 312–324.

11. Anitha P., Viswanathamurthi P., Kesavan D., Butcher R.J.J. Ruthenium(II) 9,10-phenanthrenequinone thiosemicarbazone complexes: synthesis, characterization, and catalytic activity towards the reduction as well as condensation of nitriles. *J. Coord. Chem.* 2015. 68 (2): 321–334.

12. Kuwabara J.; Kanbara T. Synthesis and optical properties of pincer palladium and platinum complexes having thioamide units. *J. Photopolym. Sci. Technol.* 2008. 21 (3): 349–353.

13. Hernández W., Paz J., Carrasco F., Vaisberg A., Spodine E., Manzur J., Hennig L., Sieler J., Blaurock S., Beyer L. Synthesis and characterization of new palladium(II) thiosemicarbazone complexes and their cytotoxic activity against various human tumor cell lines. *Bioinorg. Chem. Appl.* 2013. 5: 1456–1462.

14. Hitesh D., Patel H.D., Shah Der S.A. Synthesis and anti-cancer activity of new thiosemicarbazones of 1-(5-chloro-1H-benzimidazol-2-yl) ethanone. *Der Pharm. Sinica.* 2012. 3 (2): 199–210.

15. Zhou Q., You C., Ling Y., Wu H., Sun. B. pH and Thermo Dual Stimulus-Responsive Liposome Nanoparticles for Targeted Delivery of Platinum-Acridine Hybrid Agent. *Life Sci.* 2019. 217: 41–48.

16. Khan M.R., Zaib S., Khan A., Badshah A., Rauf M.K., Imtiaz-ud-Din, Tahir M.N., Shahid M., Iqbal J. Pd(II)-based heteroleptic complexes with N-(acyl)-N',N'-(disubstituted)thioureas and phosphine ligands: Synthesis, characterization and cytotoxic studies against lung squamous, breast adenocarcinoma and Leishmania tropica. *Inorg. Chim. Acta.* 2018. 479: 189–196.

17. Patel A.L., Chaudhary M.J. Synthesis, characterization and antimicrobial studies on bivalent copper, nickel and cobalt complexes of thiosemicarbazone. *Int. J. ChemTech Res.* 2012. 4 (3): 918–924.

18. Ahmad S., Nadeem S., Anwar A., Hameed A., Tirmizi S.A., Zierkiewicz W., Abbas A., Isab A.A., Alotaibi M.A. Synthesis, characterization, DFT calculations and antibacterial activity of palladium(II) cyanide complexes with thioamides. *J. Mol. Struct.* 2017. 1141: 204–212.

19. Aziz N.M., Abdullah B.H. Synthesis, cytotoxicity, antibacterial activity and molecular modeling study of new mono, homo and heterobimetallic complexes of palladium(II) with some transition metal ions containing the ligands N-phenyl-N'-(2-thiazolyl)thiourea and diphosphines $Ph_2P(CH_2)_n PPh_2$ (Where $n = 1-3$). *Indian J. Chem. Sec. A.* July 2019. 58: 772–782.

20. Haas K.L., Franz. K.J. Application of metal coordination chemistry to explore and manipulate cell biology. *Chem. Rev.* 2009. 109 (10): 4921–4960.

21. Chen J., Fukuzumi K., Ip B., Florence Cid A.P. Metal Coordination chemistry in the study of biological pathways and processes: A review. *Int. J. Pharm. Biol. Chem. Sci.* 2014. 3 (3): 36–45.

22. Dilworth J.R., Hueting R. Metal complexes of thiosemicarbazones for

imaging and therapy. *Inorg. Chim. Acta*. 2012; 389: 3–15.

23. Pelosi G. Thiosemicarbazone metal complexes: From structure to activity. *Open Crystal. J.* 2010. 3 (2): 16–28.

24. Hossain Md.S., Roy P.K., Ali R., Zakaria C.M., Kudrat-E-Zahan Md. Selected pharmacological applications of 1st row transition metal complexes: A review. *Clinical Med. Res.* 2017. 6 (6): 177–191.

25. Zhao Y., Wang L., Guo C., Jiang B., Li X., Liu K., Shi D. Metal complexes of thiosemicarbazones as potent anticancer agents: a minireview. *Med. Res.* 2018. 2 (2): 180009. doi: 10.21127/yaoyimr20180009.

26. Hossain Md.S., Zakaria C.M., Kudrat-E-Zahan Md. Metal complexes as potential antimicrobial agents: A review. *American J. Heterocycl. Chem.* 2018. 4 (1): 1–21.

27. Patra M. Gasser G. Organometallic compounds: An opportunity for chemical biology? *ChemBioChem*. 2012. 13 (9): 1232–1252.

28. Barnard C. Platinum Group Metal Compounds in Cancer Chemotherapy. *Johnson Matthey Technol. Rev.* 2017. 61 (1): 52–59.

29. Medici S., Peana M.F., Zoroddu M.A. Noble Metals in Pharmaceuticals: Applications and Limitations. *Biomed. Appl. Met.* 2018. 3–48.
doi: 10.1007/978-3-319-74814-6_1

30. Stevens S.K., Strehle A.P., Miller R.L., Gammons S.H., Hoffman K.J., McCarty J.T., Miller M.E., Stultz L.K., Hanson P.K. The anticancer ruthenium complex KP1019 induces DNA damage, leading to cell cycle delay and cell death in *Saccharomyces cerevisiae*. *Mol. Pharm.* 2012. 83 (1): 225–234.

31. Welsh A., Rylands L., Arion V., Prince S., Smith G. Synthesis and

antiproliferative activity of benzimidazole-based, trinuclear neutral cyclometalated and cationic, N[^]N-chelated ruthenium(II) complexes. *Dalton Trans.* 2020. (4): doi: 10.1039/c9dt03902c.

32. Alessio E. Thirty Years of the Drug Candidate NAMI-A and the Myths in the Field of Ruthenium Anticancer Compounds: A Personal Perspective. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017. (12): 1549–1560.

33. Florindo P.R., Pereira D.M., Borralho P.M., Rodrigues C.M.P., Piedade M.F.M., Fernandes A.C. Cyclopentadienyl–ruthenium(II) and iron(II) organometallic compounds with carbohydrate derivative ligands as good colorectal anticancer agents. *J. Med. Chem.* 2015. 58 (10): 4339–4347.

34. Zhang B., Luo H., Xu Q., Lin L., Zhang B. Antitumor activity of a trans-thiosemicarbazone schiff base palladium(II) complex on human gastric adenocarcinoma cells. *Oncotarget*. 2017. 8 (8): 13620–13631.

35. Tavares T.T., Paschoal D., Motta E.V.S., Carpanez A.G., Lopes M.T.P., Fontes E.S., Dos Santos H.F., Silva H., Grazul R.M., Fontes A.P.S. Platinum(II) and palladium(II) arylthiosemicarbazone complexes: synthesis, characterization, molecular modeling, cytotoxicity, and antimicrobial activity. *J. Coord. Chem.* 2014. 67 (6): 956–968.

36. 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: 211–221.

37. 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. *Inorg. Chim. Acta*. 2014. 423: 496–503.

38. Repich H.H., Orysyk S.I., Severynovska O.V., Pekhnyo V.I. Correlation of spectral methods of analysis and X-ray diffraction in determining the different types of coordination of thiosemicarbazone in the Ni(II) complex. *Ukr. Chem. J.* 2015; 81 (3): 8–15 (in Ukrainian).

39. Orysyk S.I., Bon V.V., Obolentseva O.V., Zborovski Yu.L.i, Orysyk 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. *Inorg. Chim. Acta*. 2012. 382: 127–138.

40. Gudasi K.B., Patil S.A., Bakale R.P., Nethaji M. Ligational behaviour of (E)-2-amino-N'-[1-(2-hydroxyphenyl)ethylidene]-benzohydrazide towards later 3d metal ions: X-ray crystal structure of nickel(IV) complex. *J. Mol. Struct.* 2014. 1065–1066: 179–185.

41. Shawish H.B., Paydar M., Looi C.Y., Wong Y.L., Movahed E., Halim S.N.A., Wong W.F., Mustafa M-R., Maah M.J. Nickel(II) complexes of polyhydroxybenzaldehyde N4-thiosemicarbazones: synthesis, structural characterization and antimicrobial activities *Trans. Met. Chem.* 2014. 39: 81–94.

42. Nefedov V.I. X-ray electronic spectroscopy of chemical compounds. Moscow: Chemistry. 1984. 256 (in Russian).

43. Orysyk S.I. Investigation of the

structure of Ru(III), Rh(III) and Pd(II) coordination compounds with ambient O,N,S-containing lignans by X-ray photoelectron spectroscopy. *Ukr. Chem. J.* 2008. 72 (10): 65–77 (in Ukrainian).

44. Bon V.V., Orysyk S.I., Pekhnyo V.I., Volkov S.V. Square-planar 1:2 Ni(II) and Pd(II) complexes with different coordination modes of salicylaldehyde (4)-phenylthiosemicarbazone: Synthesis, structure and spectral properties. *J. Mol. Struct.* 2010. 984: 15–22.

45. Bon V.V., Orysyk S.I. Pekhnyo V.I. [1-(2-Oxidobenzylidene)-4-phenylthiosemi-carbazidato- $\kappa^3\text{O},\text{N}1,\text{S}$](pyridine- κN)-copper(II). *Acta Cryst. E*. 2010; 66 (6): m676–m676.

46. Orysyk S.I. Coordination chemistry of series 3d, 4d-metals with ambident functional substituted hydrazides, imines and carbon thioamides: *dis. ... Dr. of Science in Chemistry*, specialty 02.00.01 – inorganic chemistry. V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2017. 446.

http://www.ionc.kiev.ua/ssc/2017/Orysyk_tesis.pdf.

47. Bon V.V., Orysyk S.I., Pekhnyo V.I., Orysyk V.V. and Volkov S.V. Synthesis and spectroscopic investigations of Rh(III) and Pd(II) complex compounds with N-(pyridine-2-yl)-morpholine-4-carbothioamide. *Polyhedron*. 2007. 26 (13): 2935–2941.

48. Bon V.V., Orysyk S.I., Pekhnyo V.I. Peculiarities of formation of novel Rh(III) complex compounds with 2-(2-hydroxybenzoyl)-N-methylhydrazinecarbothioamide. *Ukr. Chem. J.* 2008. 72 (6): 71–76 (in Ukrainian).

49. Orysyk S.I., Rybachuk L.N., Pekhnyo V.I., Orysyk V.V. Palladium(II)

complexes with 1-allyl-3-(2-pyridyl)thiourea: Synthesis and spectroscopic characterization. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2011. 56(11): 1747–1751.

50. Orysyk S.I., Bon V.V., Pekhnyo V.I. *cis-bis*[1-allyl-3-(2-pyridyl-κN)thioureato-κS]palladium(II). *Acta Cryst. E.* 2009. 65: m1059.

51. Zborovskii Yu.L., Orysyk V.V., Melnychenko D.O., Orysyk S.I., Repich H.H., Garmanchuk L.V., Palchykovska L.G., Pekhnyo V.I., Vovk M.V. The complexing ability of N-substituted thiourea derivatives as chelating ligands in reaction with Pd(II). *J. Org. Pharm. Chem.* 2015. 13 (4): 44–49.

52. 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: 15–25.

53. Pearson R.G. Antisymbiosis and the trans effect. *Inorg. Chem.* 1973. 12 (3): 712–713.

54. Bon V.V., Orysyk S.I., Pekhnyo, V.I. $[\text{Cu}_3(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{OS})_3(\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{OS})]\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, a trinuclear heteroleptic copper(II) complex with N-allyl-N'-salicylidenethiosemi carbazone and its cyclization product: Synthesis and X-ray diffraction study. *Russ.*

J. Coord. Chem. 2011. 37 (2): 149–152.

55. Zborovskii Yu.L., Orysyk V.V., Staninets V.I., Rusanov E.B., Chernega A.N. Heterocyclization of N-hetaryl-N'-(prop-2-en-1-yl)thioureas by the action of sulfonyl chloride. *Russ. J. Org. Chem.* 2007. 43 (7): 1030–1034.

56. Rybachuk L.N., Repich H.H., Orysyk S.I., Pekhnyo V.I. Complexation of Fe(III), Cu(II), and Cd(II) with N-(pyridin-2-yl)morpholine-4-carbothioamide. *Ukr. Chem. J.* 2014. 80 (8): 79–83. (In Russian).

57. Olagunju O., Siegel P.D., Olojo R., Simoyi R.H. Oxyhalogen–sulfur chemistry: Kinetics and mechanism of oxidation of N-acetylthiourea by chlorite and chlorine dioxide. *J. Phys. Chem. A.* 2006. 110 (7): 2396–2410.

58. Neverov A.A., Montoya-Pelaez P.J., Brown R.S. Catalysis of the methanolysis of activated amides by divalent and trivalent metal ions. The effect of Zn^{2+} , Co^{2+} and La^{3+} on the methanolysis of acetylimidazole and its $(\text{NH}_3)_5\text{Co}^{\text{III}}$ complex. *J. Am. Chem. Soc.* 2001. 123 (2): 210–217.

59. Cacciapaglia R., Di Stefano S., Kelderman E., Mandolini L., Spadola Fr. Catalysis of anilide ethanolysis by barium and strontium–ethoxide pairs and their complexes with 18-crown-6. *J. Org. Chem.* 1998. 63 (19): 6476–6479.

Стаття надійшла 21.02.2022

SYNTHESIS, SPECTRAL CHARACTERIZATION AND STABILITY OF THE NEW Nd (III) AND Co (II) HETEROMETALLIC COMPLEXES WITH AMINOPOLYCARBOXYLIC ACIDS**O.K. Trunova*, A.M. Mishchenko, T.O. Makotryk***Vernadsky Institute of general and inorganic chemistry of the Ukrainian National Academy of Sciences, 32/34, Akad. Palladin av., 03142, Kyiv, Ukraine** e-mail: trelkon@gmail.com

New heterometallic complexes of Nd(III) and Co(II) based on ethylenediaminetetraacetic and ethylenediaminedisuccinic acids have been synthesized. The complexes studied by electron absorption spectroscopy, IR-spectroscopy, and thermogravimetric analysis. The influence of a number of factors on the properties and structure of heteronuclear complexes is discussed. The spectral characteristics of homonuclear and heteronuclear complexes are compared. A theoretical analysis of the geometry of Co(II) and Nd(III) complexes with ethylenediaminesuccinic acid was carried out by the semi-empirical PM7 method. It has been shown that the f-d-complexes are of the folded type, in which the ligand-complexone realizes the maximum denticity to Nd(III), and the Co(II) coordination sphere is formed by bridging edta/edds carboxyl groups and intrasphere water molecules. The Co(II) coordination polyhedron corresponds to a distorted octahedron, and the Nd(III) coordination polyhedron corresponds to a one-capped square antiprism (C_{4v}) with the coordination number Nd(III)=8. During study fixed that heterometallic complexes have the same structure in solutions and in the solid state.

Keywords: heterometallic complexes, cobalt, neodymium, aminopolycarboxylic acids, spectral properties.

INTRODUCTION. The development of modern high technologies is based on the use of new functional materials. This requires the development and application of new or significantly modified known methods for their synthesis, which use new precursors with high reactivity, the direction of action, and economic feasibility. In recent years, researchers have paid attention to finding ways to create new complex compounds that contain two metals of different nature (heterometallic complexes) in one internal coordination sphere. Among studies on the targeted synthesis of heteropolynuclear coordination compounds of lanthanides and transition elements, heterometallic aminopolycarboxylate complexes are of great interest due to their structural diversity and the expansion of

potential areas of their application. Aminopolycarboxylate ligands are multidentate ligands and their important characteristics are the bridging nature of carboxylate groups. [1-4].

In most of the works devoted to the study of heterometallic complexes based on aminopolycarboxylates, the structure of the complexes is determined by X-ray diffraction. The number of heteronuclear compounds of s- and d-elements of $M^I[M^{II}(\text{Hedta})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($M^I=\text{Ca, Mg, Sr, Ba}$; $M^{II}=\text{Cr, Co, Cu}$) is known for the most common and widely studied complex of ethylenediaminetetraacetate (H₄edta) [5 6]. Heterometallic lanthanide lanthanide-polyaminocarboxylate of bismuth $\{\{\text{NdBi}(\text{edta})(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_{7;22}\}_n\}$ was synthesized, which is a 3D coordination polymer [7]. Recently, heterometallic complexes of

lanthanides with such elements as Ge, Bi with polyaminocarboxylic acids have been studied as precursors for the synthesis of ultrafine powders of metal oxides and metal nanoparticles [8]. In [9, 10], heteronuclear terbium (neodymium) - germanium (or bismuth) compounds with $H_4\text{edta}$ were synthesized and studied. Their spectral and luminescent characteristics have been studied. It has been shown that 4-*f* luminescence of lanthanide ions is observed in all heteronuclear compounds. Based on the $\text{Na}[\text{Ce}(\text{edta})]$ complex, a two-dimensional heterometallic coordination polymer $\text{Ce}_2\text{Co}_3(\text{edta})_3(\text{H}_2\text{O})_{11} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ was synthesized as a metal-ligand, in which ten Ce(III) atoms are coordinated by six carbon-oxygen atoms, three water molecules and four water molecules forming a curved two-cap antiprism. Each of the Co atoms bonds to two hydrated Ce atoms through trident bridged carboxylate groups, and each Ce(III) atom has three adjacent Co atoms. These fragments are connected in a three-dimensional network of water molecules between the layers through numerous hydrogen bonds [11].

A review article [12] on the stereochemistry of complexonates provides a detailed description of the spatial features of edta complexes with lanthanide (III) ions. All ethylenediaminetetraacetate complexes of lanthanides are mononuclear, the ligands in all the described compounds are hexadentate, and the remaining coordination sites are occupied by water molecules (2, 3 or 4). Among the structurally characterized normal mononuclear complexes of lanthanides with edta is the isostructural series of compounds $\text{Ln}(\text{edta})\text{M} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, which includes potassium salts with $\text{Ln}^{3+} = \text{Nd}, \text{La}, \text{Gd}$, sodium with $\text{Ln}^{3+} = \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}$ and ammonium with $\text{Ln}^{3+} = \text{Nd}, \text{Gd}$. A full structural study was performed for $\text{KLa}(\text{edta}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaTb}(\text{edta}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NaDy}(\text{edta}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. For all the above complexes, the lanthanide ion has a coordination number = 9: Ln^{3+} coordinates 6 donor edta atoms and

three water molecules. Coordinated edta^{4-} anions form a curved trigonal prism with triangular faces. Increasing the size of the metal atom and the length of the Ln-N bonds promote the attachment of three water molecules, which are located in the symmetry of the prism.

There are very few works in the literature on the study of heterometallic complexes of d-f metals with ethylenediaminedisuccinic acid ($H_4\text{edds}$). The neodymium-zinc ethylenediaminedisuccinates were described in [13]. It was shown that in heterometallic complexes the Nd^{3+} ion is bound to two α - and one β -carboxyl groups and a nitrogen atom of the NH group of the ligand, and the coordination sphere of the Zn^{2+} ion is formed by oxygen atoms β -carboxyl group edds, which performs a bridging function, and water molecules. New f-d-heterometallic complexes Pr(III), Co(II), Zn(II) with aminopolycarboxylic acids (ethylenediaminetetraacetic, ethylenediaminedisuccinic) were synthesized and spectroscopically characterized in [14]. It has been shown that f-d-complexes belong to complexes of the "folded" type, in which the ligand-complexon realizes the maximum denticity to Pr(III), and the coordination sphere of the 3d-cation is formed by the chain carboxyl groups of the ligands and intrasphere water molecules.

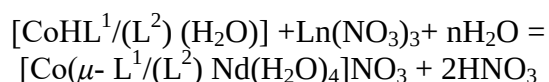
This work presents the results according to synthesis, spectral characterization, and stability of the heterometallic complexes Nd(III) and Co(II) with ethylenediaminetetraacetic and ethylenediaminedisuccinic acids in solutions and in the solid-state.

EXPERIMENT AND DISCUSSION OF THE RESULTS. Neodymium nitrates of $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and cobalt $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ were used for the synthesis of heterometallic complexes with aminopolycarboxylic acids. Ethylenediaminedisuccinic acid was obtained by the condensation reaction of maleic acid with ethylenediamine [15].

Ethylenediaminetetraacetic acid was purchased from Ukrsit LLC (Kyiv) and used without further purification.

Solutions of salts and aminopolycarboxylic acids of the required concentration were prepared according to the exact sample. The concentration of metals in the solutions was determined by complexometric titration (0.01 M) with indicators of murexide (for Co^{2+} ions) and arsenazo 1 (for Nd^{3+} ions).

The synthesis of heterometallic complexes was carried out by the interaction of protonated Co(II) monocomplexes with an inorganic salt of Nd(III) («block» method):



The choice of the method for the synthesis of heterometallic complexes is determined by the values of the thermodynamic stability constants of mononuclear complexes ($\lg K_{\text{st.}}$). When the values of $\lg K_{\text{st.}}$ complexes of $\text{M}^{\text{I}}\text{L}$ and $\text{M}^{\text{II}}\text{L}$ differ by several orders of magnitude, the less stable monometallic complex serves as a “building block” for obtaining a heterobinuclear compound by exocoordination of additional metal ions. In other words, mononuclear complexes act as metal chelate ligands capable of coordinating the second metal ion. It is worth noting that heteronuclear complexes based on complexones were obtained without isolating the “building block” from the solution.

The synthesis of heterometallic complexes was carried out according to the following method. To 100 ml of an aqueous solution of cobalt nitrate $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.1 g-mol) was added 200 ml of a solution containing 0.2 g-mol H_4edds (H_4edta) and 2 g-mol NaOH . The resulting mixture (pH ~ 3.5) was stirred intensively for 20 minutes, after which 100 ml of neodymium salt solution (0.1 g-mol) was

added to the reaction mixture. The suspension was heated in a water bath at 50 - 60°C for 1.5 - 2 hours and left to cool. Abundant precipitates of the heterometallic $\text{NdCoL}^{1,2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ complexes (yield of heterometallic complexes 81-86%) fall out of the solutions. The precipitate was filtered and washed with a mixture of ethyl alcohol and acetone (1:1) and dried to constant weight at room temperature (20±2°C). The obtained heterometallic complexes are sparingly soluble in water and other polar solvents.

Investigation of the processes of complexation of neodymium and cobalt ions with aminopolycarboxylates in solutions at their equimolar ratio and $C = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ was carried out by the method of electron absorption spectroscopy. Electronic spectra were recorded on a Specord M40 spectrophotometer in 1 cm thick quartz cuvettes in the range of 50,000 - 10,000 cm^{-1} . In fig. 1 shows the electronic absorption spectra of complexes Nd(III) and Co(II) with edta (a) and edds (b), and in table.1 - position of the main absorption maxima of Nd^{3+} ions.

In the UV-VIS spectra of aqueous solutions of neodymium-containing complexes (both homo- and heterometallic) range there are narrow bands of characteristic $4f$ -transitions from the basic $^4\text{I}_{9/2}$ -state of the Nd(III) ion (Table 1.1), but for heterometallic complexes the structure of spectra increases, increases the intensity of absorption compared to the spectra of homo-complexes and occurs by shifting the maxima of the bands of the corresponding f - f -transitions in the long-wavelength region ($\Delta\nu_{\text{max}} \approx 170\text{-}190 \text{ cm}^{-1}$ for edds and $\approx 78\text{-}90 \text{ cm}^{-1}$ for edta). This fact indicates the formation of heterometallic complexes, which contain both metals in the internal coordination sphere.

In the $4f$ -absorption spectra of lanthanide complexes, the bands corresponding to the hypersensitive transitions are subject to

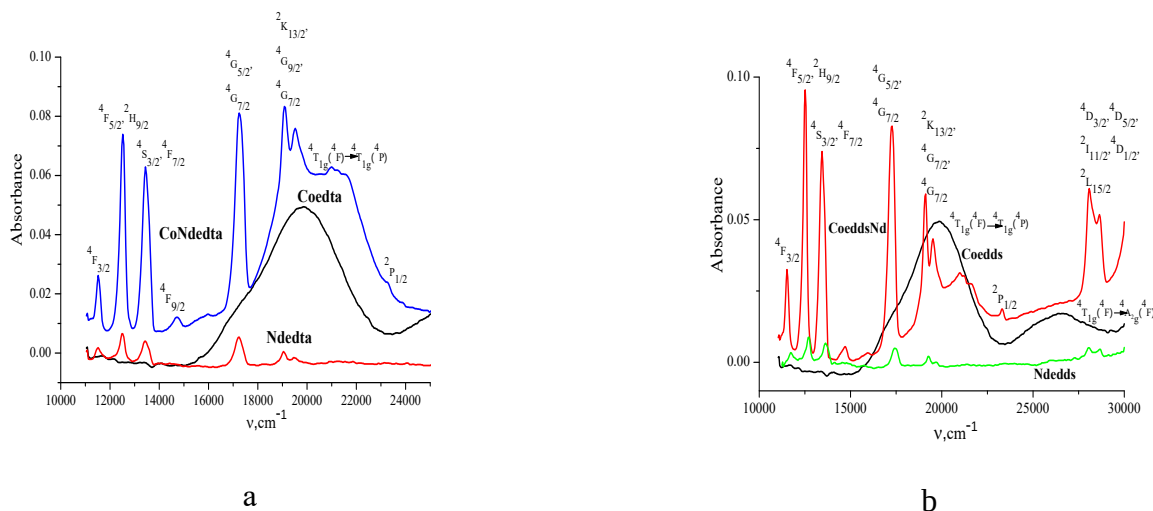


Fig.1. UV-VIS spectra of heterometallic complexes Nd(III) and Co(II) with edta (a) and edds (b) (pH ~ 7; $C=1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³).

Table 1
Transition energies (cm⁻¹) in UV-VIS spectra of Nd(III) and Co(II) complexes with aminopolycarboxylic acids.

Transition	Nd _{aq} ³⁺	Ndedds/Ndedta	NdCoedds/NdCoedta	V _{NdL} -V _{NdCoL}
$4I_{9/2} \rightarrow 2P_{1/2}$	23064	23470/23221	23358/23300,23912	112/79
$4I_{9/2} \rightarrow 4G_{9/2}$	19560	19688/19447	19537/19537	151/90
$4I_{9/2} \rightarrow 4G_{7/2}$	19160	19264/19114	19113/19075	151/39
$4I_{9/2} \rightarrow 4G_{5/2}$	17360	17451/17234	17261/17275	190/45
$4I_{9/2} \rightarrow 4F_{9/2}$	14720	14781/14740	14712/14778	69/38
$4I_{9/2} \rightarrow 4F_{7/2}$	13480	13630/13432	13440/13477	190/45
$4I_{9/2} \rightarrow 4F_{5/2}$	12560	12743/12512	12588/12551	155/39
$4I_{9/2} \rightarrow 4F_{3/2}$	11560	11726/11513	11549/11435	177/78

the greatest influence of the ligand field, so special attention was paid to these bands. Thus, the absorption spectra of neodymium compounds are characterized by two hypersensitive transitions: $4I_{9/2} \rightarrow 2P_{1/2}$ ($v_{\max} \approx 23350$ cm⁻¹) and $4I_{9/2} \rightarrow 4G_{5/2}, 2G_{7/2}$ ($v_{\max} \approx 17400$ cm⁻¹ and 19200 cm⁻¹ respectively). It is worth noting that these bands for ethylenediaminetetraacetate complexes of neodymium are in the lower frequency range than the corresponding bands for ethylenediaminedisuccinate complexes. In this case, the positions of $v_{\max}$ for Ndedta are close

to $v_{\max}$ in the spectra of the aquaion Nd_{aq}³⁺, which may indicate close symmetry of aquacomplexes and complexonates with edta. The Nd complexes with edds have a much larger hypsochromic shift of the absorption maxima of *f-f* transitions compared to Nd_{aq}³⁺, which is caused by a decrease in mutual electron repulsion (nepheloxetic effect) due to the presence of a chiral CH-carbon atom in the edds molecule.

For heterometallic complexes, the $4G_{5/2}$ transition frequency in the spectra of the NdCoedds complex is shifted by 190 cm⁻¹ to the

low-frequency region relative to the corresponding transition to the UV-VIS spectra Ndeds, while for NdCoedta $\nu_{\max}$ this transition is shifted by 45 cm^{-1} in the high frequency region. In this case, for both heteronuclear complexes, the band $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}, ^2G_{7/2}$ does not undergo cleavage, which is characteristic of compounds with low symmetry [16]. In the heteronuclear complex NdCoedta, splitting of the $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ band is observed, which is a consequence of the decrease in the symmetry of the Nd (III) coordination polyhedron in the heteronuclear complex. In the spectrum of the complex NdCoeds for the $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ transition only one band is observed, which indicates the existence of one type of compound in solution. The shift of the maximum of this band is 112 cm^{-1} , which is typical for complexes with low coordination numbers.

In the UV-VIS spectra of heterometallic complexes, not only the change in the $\nu_{\max}$ position of the Nd(III) ion is observed, but also the $\nu_{\max}$ position of the Co(II) ion changes significantly. If monometallic cobalt complexes are characterized by the presence in the electronic absorption spectra of $d-d$ transitions maxima of Co^{2+} ion at 19844 cm^{-1} (transition $^4T_{1g}(^4F) \rightarrow ^4T_{1g}(^4P)$) and 26480 cm^{-1} (transition $^4T_{1g}(^4F) \rightarrow ^4A_{2g}(^4F)$), then in the electronic spectra of heterometallic complexes the last transition disappears, and for the term $^4T_{1g}(^4F) \rightarrow ^4T_{1g}(^4P)$ a significant hypsochromic shift ($\nu_{\text{CoL}} - \nu_{\text{NdCoL}} \approx -1190\text{ cm}^{-1}$) is observed compared to Coeds (edta). In addition, the specified maximum for heteronuclear compounds is split into 3 components (20999, 21233, 21657 for CoedsNd and 20994, 21341, 21570 cm^{-1} for CoedtaNd), which may indicate a change in the coordination environment of cobalt ions and the existence of heteronuclear compounds of several differently coordinated cations of Co(II). However, the position of the $d-d$ transitions for the Co^{2+} ion in heterometallic

complexes corresponds to the octahedral environment, regardless of the type of aminopolycarboxylic ligand.

In order to obtain information on the quantitative composition of metals included in the internal coordination sphere of complexes formed in the system Co(II) - eds - Nd(III), the dependence of optical density on the concentration of one of the metals at constant concentrations of ligand and second metal and $\text{pH} \sim \text{const}$ (7) (Fig. 2).

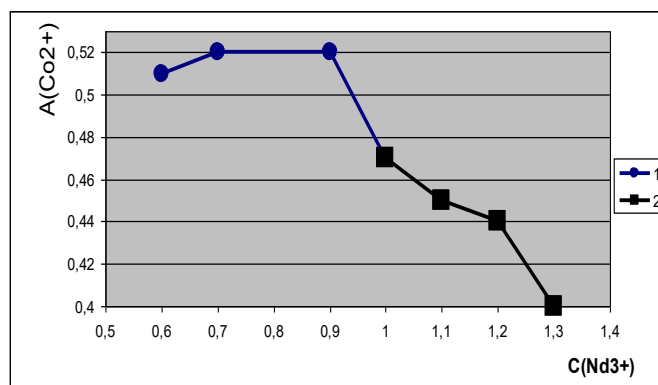


Fig. 2. Composition of heterometallic complex CoedsNd by the method of additives.

As seen from Fig. 2, the value of optical density relative to the concentrations of both Co^{2+} (curve 1) and Nd^{3+} (curve 2) varies in the same way: with increasing concentration of metals from $0.5 \cdot 10^{-4}$ to $0.9 \cdot 10^{-4}\text{ mol/dm}^3$ there is a decrease in the values of optical density, and at $C_{\text{Co(II)}} = C_{\text{Nd(III)}} = 1 \cdot 10^{-3}\text{ mol/dm}^3$ on both curves there is a well-defined inflection, which corresponds to the ratio $\text{Co(II)}:\text{eds}:\text{Nd(III)} = 1:1:1$. This clearly indicates that the internal coordination sphere of heterometallic complexes Co(II) and Nd(III) with eds includes one metal of each type.

Oscillator forces (Table 2) were determined for each of the neodymium-cobalt-containing complexes studied, which were determined by the method [17]. As seen from table 1.2, the strength of the oscillators of

Table 2

Experimental and calculated forces of oscillators (P) of transitions $^4I_{9/2} \rightarrow ^{2S+1}L_J$ of Nd(III) ion in UV-VIS spectra and standard error of calculation ($\times 10^6$).

Multiples	Nd(NO ₃) ₃		Nd(edta)		Nd(edds)		Co(edds)Nd		Co(edta)Nd	
	$P_{exp.}$	$P_{calcul.}$	$P_{exp.}$	$P_{calcul.}$	$P_{exp.}$	$P_{calcul.}$	$P_{exp.}$	$P_{calcul.}$	$P_{exp.}$	$P_{calcul.}$
$^4F_{3/2}$	3,43	2,57	3,19	2,57	3,28	2,29	2,15	2,32	1,24	1,70
$^4F_{5/2} + ^2H_{9/2}$	9,97	9,84	9,53	9,38	9,50	9,44	9,25	8,95	7,59	7,19
$^4F_{7/2} + ^4S_{3/2}$	10,81	11,0 ₉	9,98	10,35	10,68	10,88	9,72	10,09	7,99	8,34
$^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$	10,64	10,7 ₂	15,23	15,36	13,50	13,55	12,27	12,37	10,90	10,94
$^4G_{7/2} + ^4G_{9/2}$	6,72	5,25	7,98	5,48	6,07	5,06	6,67	4,94	4,58	3,85
$^4D_{3/2} + ^4D_{5/2} + ^2I_{11/2} + ^4D_{1/2}$	9,90	11,6 ₇	9,82	11,86	8,49	10,11	9,54	10,49	7,21	7,44
root mean square error	1,43		1,91		1,25		1,18		0,60	

the Co(edds)Nd complex exceeds the strength of the oscillators for Co(edta)Nd in 1.15 to 1.4 times. When comparing homonuclear complexes, an increase in P is also observed during the transition from edds to edta. The values of the shift of the band maxima and the increase in the strength of the transition oscillators in the Nd(III) complexes with edds and edta indicate the different nature of the ligand field influence, which may be caused by differences in the coordination environment of the lanthanide ion in the corresponding compounds.

Based on the obtained data according to the Judd – Ofelt theory [18], the intensity parameters Ω_λ ($\lambda = 2, 4, 6$) of the neodymium ion in the complexes were calculated (Table 3).

The parameter Ω_2 and the oscillator power of the supersensitive transition $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$ increase in the series Nd(NO₃)₃ < Nd(L)Co < Nd₂L, which indicates a lower local symmetry of the Nd (III) ion in the monometallic complex, compared with heterometal. The parameter Ω_6 decreases in the series Nd(NO₃)₃ > Nd₂L > Nd(L)Co, which may indicate an increase in the covalence of the neodymium-ligand bond in the transition from

Table 3

Judd-Ofelt parameters Ω_λ ($\times 10^{-20}$ cm²).

Compound	$\lambda = 2$	$\lambda = 4$	$\lambda = 6$
Nd(NO ₃) ₃	1,05	5,29	9,32
Nd(edta)	3,18	5,46	8,68
Nd(edds)	2,86	4,51	9,22
Co(edta)Nd	2,56	3,29	7,07
Co(edds)Nd	2,21	4,77	8,51

monometallic to heterometallic complex.

It is known that the parameter Ω_2 is the most sensitive to the immediate environment of the lanthanide ion. The increase in the value of this parameter contributes to both increasing the degree of covalence of bonds with donor atoms and reducing the symmetry of the ion environment. The change in symmetry may be associated with a change in the geometry of the coordination polyhedron of lanthanides, as well as with a change in the structure of ligands while maintaining the geometry of the coordination polyhedron. Nd(III) ionic solutions are dominated by nine-coordinated aqua complexes, the geometry of which corresponds to a highly symmetric three-cap trigonal prism (point symmetry group D_{3h}) [19]. Therefore,

$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ is characterized by a low value of Ω_2 ($1,05 \cdot 10^{20} \text{ cm}^2$). In the case of the NdL complex, the Nd(III) environment is a one-cap square antiprism (C_{4v}), which is formed by two nitrogen atoms and four oxygen atoms of the ligand, as well as three water molecules (coordination number = 9) [20]. The value of Ω_2 for CoedtaNd compared to Ndedta decreases from $3,18 \cdot 10^{20} \text{ cm}^2$ to $2,56 \cdot 10^{20} \text{ cm}^2$, which indicates an increase in the symmetry of the Nd(III) environment due to the curvature of its polyhedron due to the formation of Co ions with the Edta molecule and water molecules simultaneously. Close values of Ω_2 obtained for the CoeddsNd complex ($2,21 \cdot 10^{20} \text{ cm}^2$) may indicate a similar geometry of the coordination polyhedron Nd(III) in these compounds. Probably, the heterometallic complex coordination polyhedron is close to a one-cap square antiprism (C_{4v}) and is formed by two nitrogen atoms, three carboxylate oxygen atoms of the edds molecule (or four O in the case of edta) and three (two) water molecules (coordination number Nd(III) = 8). The shift of the maximum of the $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$ transition band in the synthesized heterometallic complexes to the long-wavelength region and the increase in the intensity of the supersensitive $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2} + ^2\text{G}_{7/2}$ transition also indicates a decrease of the coordination number in the central ion from 9 to 8. That is, 6 places in the inner sphere of the Nd(III) ion are occupied by hexadent anions of complexones, and two places are occupied by H_2O molecules.

The different nature of the coordination of complexon anions in heteronuclear complexes is also reflected in the comparison of the degree of covalence $b^{1/2}$, which is determined by the nepheloxetic effect (Table 4) [21].

As seen from table 4, the covalence of the bond in heterometallic complexes with both edta and edds is approximately the same, but exceeds $b^{1/2}$ for mononuclear complexes ~ 1.1

Table 4

Parameter of normalized electrostatic repulsion of S_{NES} , nepheloxetic ratio β and covalence parameter $b^{1/2}$ (relative to Nd^{3+} in the gas phase, for which $S_{\text{NES}} = 88713 \text{ cm}^{-1}$).

Complex	$S_{\text{NES}}, \text{cm}^{-1}$	β	$b^{1/2}$
$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$	86134	0.971	0.121
Ndedta	86485	0.975	0.112
Ndedds	85663	0.966	0.113
Co(edta)Nd	85882	0.968	0.126
Co(edds)Nd	85956	0.969	0.125

times, which confirms the conclusion that the covalent component increases in the formation of a heteronuclear complex.

The calculated values of the nepheloxetic parameter β are close to 1, (Table 4), which may indicate high ionicity of the Nd–O bond in both monometallic and heterometallic complexes. But a slight increase in β values in NdL^{1,2} is associated with increasing ionicity of the bond, and with a decrease in the coordination number of neodymium in comparison with hetero-complexes [22].

The general dependence of shifts of the main maxima of the f - f transitions of the Nd^{+3} ion in the synthesized heterometallic complexes in comparison with the monometallic ones looks as follows (Fig. 3).

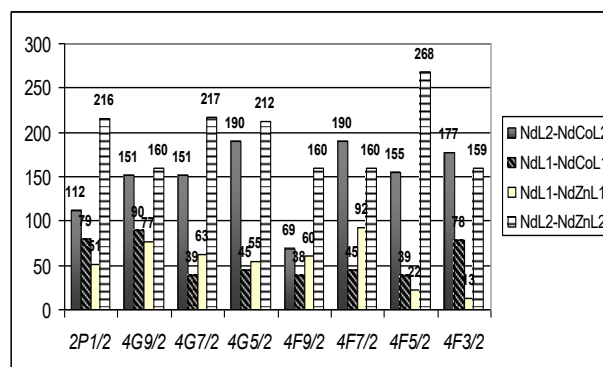


Fig. 3. Diagram of shifts in UV-VIS spectra of heterometallic complexes Nd(III)-Co(II) with aminopolycarboxylic acids (cm^{-1}), $L^1 = \text{edta}$, $L^2 = \text{edds}$.

For the synthesized homo- and heteronuclear lanthanide complexes with L^{-4} anions of complexons, their stability constants were calculated using the mathematical program CLINP [23] (Table 5).

Table 5
Values of stability constants of complexes of Nd(III) and Co(II) with aminopolycarboxylic acids.

Complex	$\lg K_{st.}$
$[NdL^{1-}]$	$16,47 \pm 0,06$
$[NdL^{2-}]$	$14,4 \pm 0,05$
$[CoL^{1-}]^2$	$18,98 \pm 0,06$ [24]
$[CoL^{2-}]^2$	$17,19 \pm 0,05$ [25]
$[NdCoL^{1-}]^+$	$20,1 \pm 0,03$
$[NdCoL^{2-}]^+$	$19,01 \pm 0,04$

Heterometallic complexes are several orders of magnitude more stable than the corresponding monometallic complexes due to the formation of additional bonds, and, accordingly, metal cycles, with donor ligand atoms. The higher stability of heterometallic complexes compared to binary compounds containing the same proton forms of the ligand is associated with the formation of bonds of 2 cations with donor atoms edta/edds, that is, the increase in the stability of the complexonate occurs due to its «crosslinking». Comparison of $\lg K_{st.}$ complexes $NdL^{1,2}$, $CoL^{1,2}$ and $NdCoL^{1,2}$ shows that the difference in the stability of heterometallic and monometallic neodymium-containing complexes ($\Delta \lg K_{NdCoL1-NdL1}=3,63$; $\Delta \lg K_{NdCoL2-NdL2}=4,61$) is several orders of magnitude lower than the corresponding difference between heterometallic and cobalt complexes ($\Delta \lg K_{NdCoL1-CoL1}=1,12$; $\Delta \lg K_{NdCoL2-CoL2}=1,82$). This is probably due to the fact, that in the heterometallic complex the cobalt ion forms much fewer bonds (or cycles) with the donor atoms of complexones than the neodymium ion. That is, $NdCoL^{1,2}$ complexes are «folded» type complexes, in which Co(II)

complexes will play the role of exo-coordinated ligands in the formation of heterobinuclear complexes, and the Co^{2+} coordination sphere in the heteronuclear compounds will be formed only by oxygen atoms of capacious carboxyl groups of ligands and water molecules. The stability of complexes with edds is less than that of the corresponding complexes with edta, which is probably due to different sizes and numbers of chelate metallocycles, as well as to deformation of six-membered β -alanine rings in ethylenediamine disuccinate complexes [14].

Solid samples of synthesized heterometallic complexes were studied by IR-spectroscopy. IR-spectra were recorded on a spectrophotometer Specord M-80 in the range of $4000-400\text{ cm}^{-1}$ in tablets with KBr. The hydrate composition of the synthesized complexes was determined by thermogravimetric method. The thermogravigrams were recorded on a derivatograph Q - 1500°D F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey in the temperature range $20-500^\circ\text{C}$ with a heating rate of $5^\circ/\text{min}$ in a platinum crucible in the presence of the carrier Al_2O_3 (anhydrous).

The thermolysis of the studied heterometallic complexes $NdCoL^{1/2}$ occurs in the same way and has a stepwise character. (Table 6).

At the first stage of thermolysis in a wide range of temperatures ($80-160^\circ\text{C}$) is their dehydration, which is accompanied by endothermic effects. In the region of $80-100^\circ\text{C}$, a decrease in the mass of complexes is observed due to the detachment of two outer-water molecules, which is accompanied by insignificant endothermic effects. With a further increase of the temperature ($120-180^\circ\text{C}$), the removal of H_2O molecules, which are part of the internal coordination sphere of the complexes, takes place.

Different dehydration temperatures

Table 6

Thermal stability of heterometallic complexes Nd(III) and Co(II) with aminopolycarboxylic acids.

Complex	The process of dehydration				t destruction, °C	
	t, °C/ thermal effect	Loss of mass, %		nH ₂ O		
		Calcul.	Experiment.		beginning	close
[NdCoL ¹] ⁺	105/ (endo)	4,48	4,59	2	213	485
	114/ (endo)	7,51	7,59	3		
	153/ (endo)	7,51	7,54	2		
[NdCoL ²] ⁺	92/ (endo)	7,00	7,12	2	220	475
	117/(endo)	7,00	7,46	3		
	155/ (endo)			3		

Table 7

Basic oscillation frequencies in the IR spectra of homo- and heteronuclear complexes of Nd(III) and Co(II) with aminopolycarboxylic acids and their assignment (cm⁻¹).

band assignment	Compounds					
	NdL ²	NdCoL ²	CoL ²	NdL ¹	NdCoL ¹	CoL ¹
v(COOH)	1719	-	-	1731	-	1730
v _{as} (COO)	1592	1636 -1620 1548	1650 1583	1650, 1593	1690 1675 1560	
v _s (COO)	1405, 1331, 1310	1410 1329 1312	1492; 1390 1319	1440, 1410 1402, 1385	1470-1358	
v(CH)	2878	2943, 2862 510	2864 2912	2990 2975	2975-2900	
v(M-O)	566, 598, 666	576, 620 687	537;603;626		700 -520	
v (M-N)	458	456	449	458	457	
n(H ₂ O) _{intra}	3262	3242	3224		3220	
n(H ₂ O) _{inter.}	3445	3454	3460		3420	

indicate different structural role of water molecules in coordination compounds, due to the formation of a branched system of intra- and intermolecular hydrogen bonds characteristic of metal complexonates [26].

The five intraspherical H₂O molecules, which play different structural roles, removed at higher temperatures (≈120⁰C and 150-190⁰C). Probably, 3 molecules of water, which are cleaved at lower temperatures, are bound to the cation of 3d metal, and two molecules of H₂O

are bound to the lanthanide ion, complementing its coordination sphere to the coordination number 8. In the area t ≈225–300⁰C destruction occurs organic ligands with removal of carboxyl and amino groups in the form of CO₂ and NO₂, respectively. These processes are accompanied by a number of endo- and exo-effects. Complete decomposition of compounds ends at t ≈ 480⁰C.

To determine the nature of the binding of metal ions to the functional groups of aminopolycarboxylic acids, their IR spectra were record-

ed. In fig. 4 as an example, the IR spectra of the Coedds(1) and NdeddsCo (2) complexes are given, and Table 7 shows the main oscillation frequencies in the IR spectra of homo- and heteronuclear complexes of Nd(III) and Co(II) with aminopolycarboxylates.

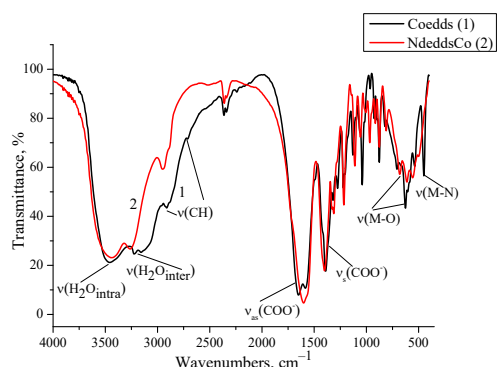


Fig. 4. IR spectra of complexes Coedds(1), NdeddsCo (2).

In the comparative analysis of the IR-spectra of the synthesized heteronuclear complexes and their corresponding metal complexonates, the main attention was paid to the absorption bands corresponding to the oscillations of the functional groups whose donor centers are involved in the binding to cations. In all IR-spectra of complexes with aminopolycarboxylic acids for both monometallic and heterometallic complexes there is a wide band in the range of 3200–3500 cm^{-1} , which corresponds to the valence vibrations of water molecules and indicates the presence of intra- and intermolecular hydrogen bonds. Manifestation of $\nu(\text{OH})$ in the spectra in the form of a doublet indicates that the studied heterometallic complexes contain both external-spherical water molecules and H_2O molecules occupying the intraspherical position. This conclusion correlates well with thermogravimetry data.

In the IR spectra of heterometallic complexes the band of valence vibrations of the free

carboxyl group of aminopolycarboxylates (1731 cm^{-1} for Ndedta and 1719 cm^{-1} for Ndedds) disappears and two split bands of strong intensity $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ appear in the range 1560–1670 cm^{-1} and $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ 1350–1470 cm^{-1} . Compared with the IR-spectra of monometallic complexonates, a shift of these bands to the long-wavelength region is observed. Moreover, the bands ν of oscillations of carboxyl groups in the spectra of heterometallic complexes appear in the form of doublet or triplet bands, which indicates a different coordination environment of complexing metals in hetero- and homometallic compounds. The difference in the position of the oscillation frequencies ν_{s} and ν_{as} of COO^- -groups ($\Delta\nu = \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$) for heterometallic aminopolycarboxylates is $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$ and $\sim 170 \text{ cm}^{-1}$, which indicates the presence of $\text{NdCoL}^{1,2}$ complexes both monodentatically coordinated deprotonated carboxyl groups and the bidentate-bridging nature of their binding [27]. The presence in the low-frequency region of the IR spectra of the multiplet bands in the region 510–700 cm^{-1} , which belong to the M–O bond oscillations, also indicates a different coordination of the two cations of the carboxyl groups of the ligands[28].

In the spectra of aminocarboxylate complexes, there are absorption bands in the region of 440–460 cm^{-1} , which correspond to ν oscillations of the M–N bond. The $\nu(\text{M-N})$ oscillation band for the $\text{NdL}^{1,2}\text{Co}$ and $\text{NdL}^{1,2}$ complexes is singlet in nature and has almost the same frequency, which indicates that the Co^{2+} ion is not involved in the formation of this heterobinuclear compound. The presence of metals in the amino groups of ligands is indicated by the presence in the IR spectra of the valence band of the CH groups in the region of 2950–2800 cm^{-1} . This band is one of the criteria for the formation of the coordination link M–N in complexes [29]. In the IR spectra of heterometallic complexes, the position of the

$\nu(\text{C—H})$ band does not undergo significant changes with respect to lanthanum-containing homometallic neodymium complexes, which indicates the same coordination of nitrogen atoms in heterocomplexes and $\text{NdL}^{1,2}$. In addition, the multiplicity of $\nu(\text{C—H})$ may indicate the presence in the complexes of an extensive network of intra- and intermolecular hydrogen bonds.

Quantum-chemical calculation of dimeric complexes of Co (II) and Nd (III) from edds of the composition $[\text{Co}_2(\text{edds})_2]^{2-}$ and $[\text{Nd}_2(\text{edds})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2-}$ was performed by the semi-empirical method PM7 (Sparkle / PM7 for lanthanides) (Fig. 5). For all complexes, the optimized geometries correspond to the minimum on the surface of the potential energy, as evidenced by the absence of negative eigenvalues in their Hessians.

The dimeric complex $[\text{Co}_2(\text{edds})_2]^{2-}$ has the symmetry of the point group C_2 (Fig. 5, a). The immediate coordination environment of each of the Co(II) ions includes 2 nitrogen atoms of the ethylenediamine bridge edds, 2 oxygen atoms of α -carboxyl groups and an oxygen atom of β -carboxyl group. The coordination number of the central ion is supplemented to 6 (curved octahedron) due to the axial oxygen atom of the β -COO- group of the second ligand molecule. There are 3 five-membered chelate cycles in the equatorial plane of the cobalt octahedron: 1 ethylenediamine (Co–N–C–C–N) and 2 glycine (Co–O–C–C–N). The plane of the six-membered β -alanine cycle ((Co–O–C–C–C–N) is in the axial position. The bond lengths in the octahedron $[\text{CoO}_4\text{N}_2]$ are shown in Table 8. According to the results of the calculation, the internuclear distance Co–Co is 6.035 Å. The calculated structure of the $[\text{Co}_2(\text{edds})_2]^{2-}$ complex almost completely coincides with the structure of the cobalt compound with edds $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{CoN}_2\text{NaO}_{12}$ described in [30, 31].

Neodymium-containing complexes

$[\text{Nd}_2(\text{edds})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2-}$ have a similar structure to ethylenediamine disuccinate (Fig. 8, b). Since low coordination numbers for lanthanides are uncharacteristic, the coordination number of Nd(III) ions is supplemented by 8 oxygen atoms of two water molecules. The coordination polyhedron $[\text{NdO}_6\text{N}_2]$ is a curved dodecahedron. The Nd–Nd internuclear distance is 7.522 Å.

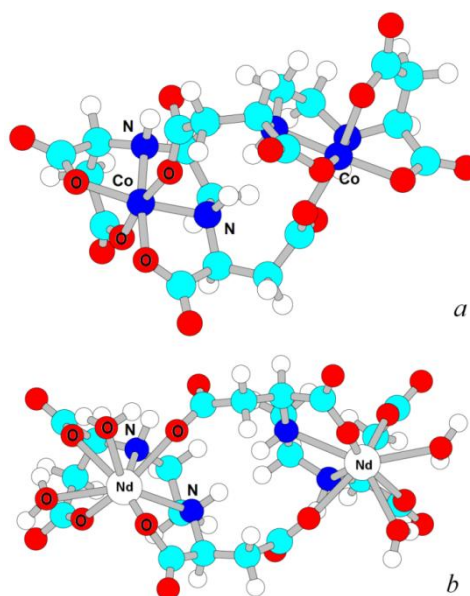


Fig. 5. Optimized structure of complex anions $[\text{Co}_2(\text{edds})_2]^{2-}$ (a) and $[\text{Nd}_2(\text{edds})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2-}$ (b).

Taking into account the data of IR spectroscopic studies of heterometallic ethylenediamine disinfectants of neodymium and quantum chemical calculations of dimeric complexes $[\text{Nd}_2(\text{edds})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2-}$, we can assume that in the NdCoL^2 complex in the equatorial positions relative to the Ln^{3+} ion are two nitrogen atoms and two carboxyl oxygen atoms of the edds molecule. Thus two glycine and one ethylenediamine cycles are formed. The six-membered β -alanine ring is located in the axial plane of the neodymium polyhedron. The Co^{2+} ion is bound to the complex ion $[\text{Lnedds}]^-$

Table 8

Calculated bond lengths in polyhedra [CoO₄N₂] and [NdO₆N₂] (Å)

Bond length	Co(II)	Nd(III)
M–N	1,999	2,610
	1,990	2,609
M–O _{α-COO}	1,965	2,377
	1,952	2,350
M–O _{β-COO}	1,951	2,387
M–O _{β-COO} *	1,971	2,420
		2,436
Nd–OH ₂	–	2,341

* β-carboxyl group of an adjacent edds molecule.

through oxygen atoms of the β-carboxyl group, which performs a bridging function. The octahedral configuration of the 3-d metal is supplemented by 3 water molecules.

In heterometallic ethylenediaminetetraacetates NdCoL¹, the edta-ligand is coordinated to the Nd³⁺ ion hexadentate with the involvement of two nitrogen atoms and four carboxylate oxygen atoms. The nitrogen atoms of the ethylenediamine ring and the oxygen atoms of the two 5-membered glycine rings occupy the equatorial plane. The coordination environment of neodymium ions is supplemented by two water molecules. The octahedral coordination polyhedron of cobalt in heteronuclear ethylenediaminetetraacetate is formed by bridged carbon oxygen atoms of bidentate coordinated carboxyl groups of edta anions and three water molecules.

CONCLUSIONS. The f-d-heteronuclear complexes of Nd(III) and Co(II) with aminopolycarboxylic acids were obtained by the method of «block synthesis». The complexes were investigated in solutions and solid - state by methods of electron absorption spectroscopy and IR-spectroscopy. It was found that the pH range 5.5 - 7 is the most susceptible to the formation of heterometallic complexes with deprotonated L^{1,2} anions. In this region, the

absorption spectra of heterometallic complexes in comparison with the spectra of monometallic compounds are characterized by shifting and splitting of the bands of the corresponding *f-f* transitions of Nd³⁺ ion and *d-d* transitions of Co²⁺ ion into the long-wavelength region with a significant increase in absorption intensity. The absorption bands of the Co²⁺ ion partially overlap with the absorption bands of the Co²⁺ ion, which is proof of the formation of heterometallic complexes.

For the NdL^{1,2}, CoL^{1,2} and NdCoL^{1,2} complexes, stability constants were calculated and it was shown that heteronuclear complexes are several orders of magnitude more stable than mononuclear ones due to the formation of additional bonds or metal cycles with donor ligand atoms. The stability of ethylenediaminedisuccinates is lower than that of the corresponding ethylenediaminetetraacetates due to the different sizes and number of chelated metal cycles.

The spectrophotometric characteristics (oscillator power, nepheloxetic effect, Judd – Ofelt parameters) of heteronuclear complexes are compared. It was found that the oscillator forces in edds-based complexes are greater than in edta-based complexes, which is explained by differences in the structure of the coordination environment of the lanthanide ion in the corresponding compounds.

It is proved that f-d-complexes belong to complexes of «folded» type, in which the ligand-complexon realizes maximum dentance to Nd(III), and the coordination sphere of 3-d cation is formed by carboxyl groups edta/edds and intraspherical water molecules. In this case, the Co²⁺ cation is in a curved octahedral environment, and the coordination polyhedron of the neodymium ion corresponds to a one-cap square antiprism (C_{4v}) with a coordination number Ln(III) 8. In solutions and solid - complexants have the same structure.

ACKNOWLEDGEMENTS This work was performed with the financial support of the National Academy of Sciences of Ukraine within the state budget theme «Creation of new multifunctional nanomaterials based on coordination of compounds of 3d-metals and lanthanides with O, N-donor ligands», State registration number - 0119U001102

СИНТЕЗ, СПЕКТРАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТА СТАБІЛЬНІСТЬ НОВИХ ГЕТЕРОМЕТАЛІЧНИХ КОМПЛЕКСІВ Nd(III) ТА Co(II) З АМІНОПОЛІКАРБОНОВИМИ КИСЛОТАМИ

О. К. Трунова*, А. М. Міщенко, Т. О. Макотрик

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

* e-mail: trelkon@gmail.com.

Синтезовано та охарактеризовано методами ЕСП, ІЧ-спектроскопії, ДТА нові гетерометалічні комплекси Nd(III) та Co(II) з амінополікарбонowymi кислотами (етилендіамінтетраоцтова, етилендіаміндіантарна кислоти). Показано, що синтез гетерометалічних комплексів доцільно проводити на основі моноядерних полікарбоксилатів 3d-металів, які виступають «будівельним блоком» для отримання гетеробіядерної сполуки з екзокоординацією іонів лантанідів. Комплекси досліджено у розчинах та твердому стані. Встановлено, що незалежно від амінополікарбонОВОЇ кислоти, для обох гетерометалічних систем спостерігається батохромний зсув максимумів поглинання відносно максимумів поглинання гомоядерних комплексів. Для комплексів NdL^{1,2}, CoL^{1,2} та NdCoL^{1,2} розраховано константи стійкості та

показано, що гетероядерні комплекси на кілька порядків стійкіші моноядерних за рахунок утворення додаткових зв'язків або металоциклів із донорними атомами лігандів. Стійкість етилендіаміндисукуцинатів менша, ніж у відповідних етилендіамінтетраацетатів, що пов'язано з різними розмірами і кількістю хелатних металоциклів. Для надчутливих переходів Nd(III) ($^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ та $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$) розраховано спектральні параметри: сила осциляторів, нефелоксетичний параметр, параметри Джадда – Офельта і ковалентності та показано, що при переході від моно- до гетерометалічного комплексу в ряду аква-іон Ln(III) > гомометалічний комплекс > гетерометалічний комплекс зростає ковалентність зв'язку лантанід – ліганд, а зниженням локальної симетрії іона лантаніду відбувається в ряду аква-іон Ln(III) < гетерометалічний комплекс < гомометалічний комплекс.

Гетероядерні комплекси на кілька порядків стабільніші за одноядерні за рахунок утворення додаткових зв'язків або металоциклів з атомами донорного ліганду. Відзначено, що стійкість комплексів з edds нижча, ніж у відповідних комплексів з edta через різний розмір і кількість хелатних металоциклів. Проведено теоретичний аналіз геометрії комплексів Co(II) та Nd(III) з етилендіаміндіантарною кислотою напівемпіричним методом РМ7.

Показано, що f-d-комплекси належать до комплексів згорнутого типу, в яких ліганд-комплексон реалізує максимальну денатність до Nd(III), а координаційна сфера Co(II) формується містковими карбоксильними групами edta/eds та внутрішньосферними молекулами води. Координаційний поліедр Co(II) відповідає викривленому октаедру, а координаційний поліедр Nd(III) відповідає одношарковій квадратній антипризмі (C_{4v}) з КЧ Nd(III) = 8. У розчинах та

твердому стані гетерометалічні комплекси мають однотипну будову.

Ключові слова: гетерометалічні комплекси, кобальт, неодим, амінополікарбонові кислоти, спектральні властивості.

REFERENCES

1. Zhong G. Q., Shen J., Jiang Q. Y., Jia Y. Q., Chen M. J., Zhang Z. P. Synthesis, characterization and thermal decomposition of Sb III-M-Sb III type trinuclear complexes of ethylenediamine-N,N,N',N'-tetraacetate (M: Co(II), La(III), Nd(III), Dy(III)). *Journal of Aermal Analysis and Calorimetry*. 2008. **92** (2): 607.
2. Shen J., Jiang Q.-Y., Zhong G.-Q., Jia Y.-Q. Yu., K.-B. Synthesis, crystal structure and thermal decomposition of a novel 3D heterometallic Sb(III)-Pr(III) complex [Sb₂-μ₄-(EDTA) 2Pr(H₂O)₅]NO₃·4H₂O. *Acta Chimica Sinica*. 2007. **65**(16): 1588.
3. Stavila V., Davidovich R. L., Gulea A., Whitmire K. H. Bismuth(III) complexes with aminopolycarboxylate and polyaminopolycarboxylate ligands: chemistry and structure. *Coordination Chemistry Reviews*. 2006. **250** (21-22): 2782.
4. Liu T., Yang R.-G., Zhong, G.-Q. Synthesis, Structural Characterization, and Antibacterial Activity of Novel Erbium(III) Complex Containing Antimony. *Bioinorganic Chemistry and Applications*. 2018. **1**: 1.
5. Zasurskaya L.A., Rybakov V.B., Poznyak A L., Polynova T.N. Crystal structures of calcium, strontium, and barium aqua (ethylenediaminetetraacetato (3-)) cobaltate (II) tetrahydrates, M'[CoH₂Edta (H₂O)]₂· 4H₂O (M' = Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺). *Russian Journal of Coordination Chemistry*. 2000. **26**(7): 492.
6. Polyakova I.N., Sergienko B.C., Poznyak A.L., Stopolyanskaya L.V. Crystal structure of magnesium salt of copper(I) ethylenediaminetetraacetate MgCu(Edta) hexahydrate. *Russian Journal. Inorgan. chemistry*. 1999. **44**. (9): 1454.
7. Stavila V., Gulea A., Popa N., Shova S., Merbach A., Simonov Yu., Lipkowski J. A novel 3D Nd(III)-Bi(III) coordination polymer generated from EDTA ligand. *Inorg. Chem. Commun*. 2004. **7**: 634.
8. Drobotenko V.V., Balabanov S.S., Storozheva T.I. Obtaining homo- and heterometallic binuclear complexes as precursors for the creation of oxide materials. *Bulletin of the Nizhny Novgorod University. NI Lobachevsky*. 2007. (6): 72.
9. Smola S.S., Vitulskaya V.K., Rusakova N.V., Korovin Yu.V. Heteronuclear aminopolycarboxylates oslanthanades (III) and bismuth (III). *Visn. Odes. Nac. Univ., Him*. 2009. **14** (3): 11.
10. Seifullina I.I., Korovin Yu.V. Spectroscopic properties of heteronuclear Ln (III) -Ge (IV) complexes with ethylenediamine-N, N, N', N'-tetraacetic and diethylenetriamine-N, N, N', N' - pentaacetic acids. *Ukrain. Chem. J*. 2009. **75**, (4): 75.
11. Gao S., Bai Ou, Ma B.-Q., Yi T., Yan Ch.-H., Xu G.-X. A novel two-dimensional 4f-3d coordination polymer Ce₂Co₃ (EDTA)₃(H₂O)₁₁·12H₂O. *J. Chemical Crystallography*. 2000. **30** (3): 163.
12. Poray-Kosits M.A., Polynova T.N. Stereochemistry of complexes based on ethylenediamine-tetraacetic acid and its diamine analogues. *J. Coord. Chem*. 1984. **10** (6): 725.
13. Trunova O.K., Rusakova N.V., Shovkova G.V., Haidai Ya. M., Korovin O.Yu., Malinka O.V. Synthesis and study of Nd(III) and Zn(II) heterometallic complexes with ethylenediaminedisuccinate acid. *Ukrain. Chem. J*. 2014. **80** (3): 3.
14. Trunova O.K., Mishchenko A.M., Makotryk T.O. Synthesis and spectral characteris-

tics of heterometallic complexes of Pr(III) with Zn(II), Co(II) based on ethylenediaminetetraacetic and ethylenediaminediartaric acids. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2021. **87** (3):3.

15. Trunova O.K., Mazurenko E.A., Rogovtsov A.A., Makotryk T.A. Technological basis for the synthesis of biologically active complexone based on succinic acid. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2001. (4): 28.

16. Vicentini G., Zinner L.B., Felicissimo A.M.P., Zinner K. J. *Inorg. Nucl. Chem.* 1979. **41** (11): 1611

17. Mishchenko A. M., Trunova E. K., Bezrehnytskaya A. S., Rogovtsov A. A. Tendency of the nepheloxetic effect to vary in a series of lanthanide complexes with allyl acetoacetate. *J. Applied Spectroscopy*. 2015. **81** (6): 905.

18. Görller-Walrand C., Binnemans K. Spectral intensities of f-f transitions. In *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 25; Gschneidner, K.A., Jr.; Eyring, L., Eds.; Elsevier Science B.V.: Amsterdam. 1998. 25: 101.

19. Cotton S. *Lanthanide and actinide chemistry*. (Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2006).

20. Wang J., Hu P., Liu B. Investigation on coordination number and geometrical conformation of rare earth complexes with catenulate aminopolycarboxylic acid ligands. *J. Coord. Chem.* 2010. **63**(13): 2193.

21. Sinha S.P. Spectroscopic investigation of some neodymium complexes. *Spectrochim. Acta*. 1966. **22**: 57.

22. Yatsimirskii K.B., Davidenko N.K. Absorption spectra and structure of lanthanide coordination compounds in solution. *Coord. Chem. Rev.* 1979. **27** (3): 223.

23. Kholin Yu.V. *Quantitative physicochemical analysis of complexation in solutions and on the surface of chemically modified silicas: meaningful models, mathematical methods and*

their applications. (Kharkiv: Folio, 2000). [in Russian].

24. Kornev, V. I., Alabdulla, G. F., Kropacheva, T. N., & Batueva, E. V. (2017). Formation of heteropolynuclear cobalt (II) and nickel (II) complexonates with EDTA and 2-aminopropanoic acid. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. **62**(5): 659.

25. Trunova O.K. Biologically active complexes of ethylenediaminedisuccinic acid with 3-d metals. (Synthesis, structure, properties). Doctoral (Chem.) Thesis (Kyiv, 2012) [in Ukrainian].

26. Shkol'nikova, L. M., Porai-Koshits, M. A.. Structure of the uncharged, anionic, and cationic forms of aminoalkylcarboxylic and aminoalkylphosphonic complexones. *Russian Chemical Reviews*. 1990. **59** (7): 643

27. Zhong G.-Q., Shen J., Jiang Q.-Y., Yu K.-B. Synthesis and structural determination of a novel heterometallic complex $[Sb_2(edta)_2-\mu_4-Co(H_2O)_2] \cdot 5.15H_2O$. *Chinese Journal of Chemistry*. 2011. **29**(12): 2650.

28. Lanigan K.C., Pidosny K. Reflectance FTIR spectroscopy analysis of metal complexation to EDTA and EDDS. *Vibration Spectroscopy*. 2007. (45): 2.

29. Dyatlova, N.M., Temkina, V.Ya., and Popov, K.I., *Kompleksy i kompleksy metallov* (Complexones and Metal Complexonates), Moscow: Khimiya, 1988.

30. Trunova E.K., Dudko A.V., Osadsha E.V., Shovkova A.V., Makotryk T.A. Poly[(bis((R,S)-Ethylenediamin-N,N-disuccinato)-dicobalt(III)disodium)tetrahydrate]. *Acta Crystall. Section E*. 2011. **67** (11): 1547.

31. Trunova E.K., Mishchenko A.M., Rogovtsov A. A., Makotryk, T. A. Crystal structure of a novel cobalt (II) complex with ethylenediaminedisuccinic acid. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2018. (6): 84.

Надійшла 21.02.2022

MATHEMATICAL MODEL OF TWO-CHAMBER ELECTROLYSER DYNAMICS FOR STUDYING PROPERTIES OF ION EXCHANGE MEMBRANES BASED ON PROTON IONIC LIQUIDS**M.D. Koshel^{1*}, S.A. Koshel¹, Y.V. Polishchuk¹**¹*Ukrainian State University of Chemical Technology, Haharina Ave, 8, Dnipro, Ukraine, 49000**email: kkknd@ua.fm

A mathematical model of mass transfer processes in the electrolysis of one-component solutions of 1,1 symmetric strong electrolytes NaOH and NaCl in a two-chamber electrochemical reactor with mesh electrodes based on platinum titanium is formulated. Experimental modeling of processes is performed was carried out under conditions of continuous precise monitoring of the system (NaOH concentration and volume of solution in the chambers). The electrolysis system was designed to balance the flow of components through the membrane to study its properties and to determine five unknown parameters of mathematical modeling of the process. The mathematical model is a system of equations, which includes the unknown transfer numbers of counterions through the membrane, the electrolyte diffusion coefficient, the electroosmotic flux constant, and the empirical parameters of the approximating expressions.

Keywords: electrolysis, mathematical model, ion exchange membrane, transfer number, electroosmosis, diffusion.

INTRODUCTION. Ionic liquids are organic substances, mainly salts, which exist in liquid-phase form over a wide range of temperatures. Their characteristic properties are ionic electrical conductivity and low melting point, which in most cases does not exceed 100°C. We studied some Proton Ionic Liquids (PIL) based on ammonium oligoesters - chemical compounds with organic cations and inorganic anions (residues of sulfuric, orthophosphate and acetic acids), which were synthesized by neutralization of organic acids and inorganic bases[1]. The high interest in ionic liquids for ion exchange is due to the fact, that they have a clear ability to serve as effective cation exchange membranes with high selectivity. Due to such properties, the aim of many experiments with water-soluble ionic liquids has always been to measure their individual physicochemical properties (specific

conductivity (κ), concentration of protons (pH), and their dependence on concentration and temperature). Thus, using the known laws of physicochemical processes (theory of electrical conductivity and electrolytic dissociation) it is possible to establish the parameters of the charge transfer process and the role of individual ions in the mechanism of electrical conductivity. The analysis of the revealed regularities made it possible to reveal correlations between the possible structure of ionic liquids and the physicochemical properties of their aqueous solutions.

Another way to study ion-exchange properties of electrochemical systems with PIL membranes is mathematical modeling. In [1] the method of computer resistometry [2] was used. The probability of the existence of dynamic processes far from equilibrium was also experimentally assessed. On the basis of

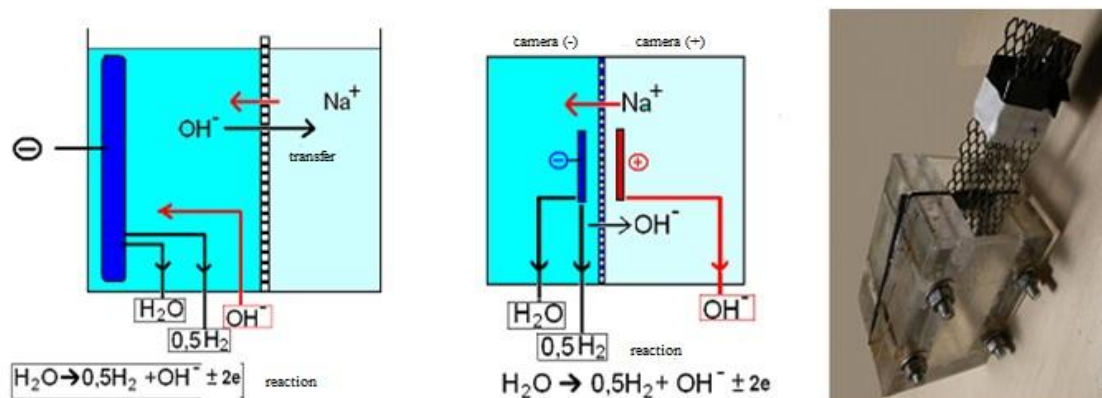


Fig.1. Principled scheme of the cathode chamber (a), two-chamber electrolyzer-reactor (b) work, and a photo of there actor.

complex measurement results, correlations were established between the physicochemical properties of the studied aqueous-organic mixtures and the estimated possible parameters of the structure of organic components.

The aim of this study was to build a mathematical model of processes in a two-chamber reactor-electrolyzer using in experiments known types of industrial cation exchange (MΦ-4CK, MA-40) membranes and anion exchange membrane MA-40.

EXPERIMENT AND DISCUSSION OF THE RESULTS. The experiment was performed in a two-chamber electrolyzer-reactor for electrolysis of the NaOH solutions with initial concentration of 0,004 mol/dm³ (fig. 1). Heterogeneous membranes of the MK and MA-40 series were used in the experiment. The calculations base on the following items.

The migratory flux of OH⁻ ions g_{OH}^M and the molar flux of Na⁺ ions equal to it are proportional to the charge flow $I \cdot \tau$ (A·min) and the number of n⁺ cation transfers according to equation:

$$g_{OH}^M = I \cdot \tau \cdot \frac{1}{26,8} \cdot \frac{1}{n^+} \quad (1)$$

Diffusion flow is carried out through the membrane according:

$$g_{NaOH}^D = -D \cdot \frac{dC}{dx} \quad (2)$$

D – the effective diffusion coefficient of NaOH, δ – the membrane thickness, $dC/dx = dC/\delta$ – the gradient of NaOH concentration in the membrane. The concentration of C in (2) has a dimension of mol / cm³.

The water is consumed in the electrochemical reaction at the cathode chamber (Fig. 1 a, b), and the speed of this process can be accurately calculated according to Faraday's law.

$$g_{H_2O}^R = I \cdot \tau \cdot 0,891 \quad (3)$$

0,891 - water flow rate, g/minute (respectively 0,0495 mol/minute).

In parallel, a rather significant electroosmotic flow of water molecules (according to [3] to 5.1 molecules of water per mobile cation) is carried out through the membrane according to the equation:

$$g_{H_2O}^{OSM} = \frac{\varepsilon \cdot \zeta}{4\pi\mu} \cdot \frac{dE}{dx} = \frac{81 \cdot 8,12 \cdot 10^{-12} \cdot \zeta}{4 \cdot 3,14 \cdot 8,9 \cdot 10^{-4}} \cdot \left(\frac{I}{\kappa \cdot \delta} \right) \quad (4)$$

$\varepsilon = 81 \cdot 8,12 \cdot 10^{-12}$ - dielectric constant of water; ζ - zeta-potential, B; μ - dynamic viscosity of the electrolyte, Pa·s; $dE/dx = (I/(\kappa \cdot \delta))$ - potential gradient in the electrolyte, V/cm; I - current, Ahm; κ - specific electrical conductivity of the electrolyte, $\text{v}^* \text{cm}$; δ - membrane thickness, cm.

The equation (4) is inconvenient for use in a mathematical model because it contains an inaccurate value of the zeta potential (ζ). In addition, the value of δ in the denominator means that as the membrane thickness increases, the electroosmotic flux must decrease. In reality, the rate of electroosmotic flux is a constant value that is proportional to the current and does not depend on the thickness of the membrane. Therefore, the mathematical model uses a more reliable and simpler equation, which includes only one unknown parameter k^{OSM} current values (mol/(Ahm·min)) - the flow of $g_{H_2O}^{OSM}$ at a current value of 1 A):

$$g_{H_2O}^{OSM} = k^{OSM} \cdot I \quad (5)$$

The water plays a unique role in all physicochemical processes that take place in the environment and especially in the biosphere [4], so in this study, the features of its movement through membranes, especially electroosmosis, are decisive. Electroosmotic water flow is an individual sensitive characteristic of membranes used in various technologies: on composite membranes in the purification of glycerol [5], in the purification by a combination of electrodialysis and ion exchange of electroplates from nickel [6] and etc. It can be assumed that even without the action of an electric field in the filtration process, the effects of water transfer due to osmotic phenomena (on organo-inorganic membranes [7]) may occur.

The summary mass flow of ions (g_{SUM}) across the membrane of all components depends on the electrolysis conditions, so it is an unknown parameter to be determined.

Thus, the mathematical model of the process of electrolysis of NaOH solution is a system of 5 equations with specified values of the mode parameters (current, initial NaOH concentration, membrane thickness, initial conductivity parameters) and five unknown parameters. The mathematical model uses equations that approximate the concentration dependences of the electrolyte in the region $C \gg 0.02 \text{ mol/dm}^3$ parabolas of the 2nd and 3rd degree. One exponential equation was used to approximate nonlinear concentration dependences of electrical conductivity $\kappa = f(C)$ in the region up to 1 mol/dm^3 :

$$\kappa = \kappa_0 + (\kappa_{MAX} - \kappa_0) \times \left[1 - \exp\left(-\frac{C}{F_E}\right) \right] \quad (6)$$

F_E is the characteristic parameter of the function $\kappa = f(C)$ at the points with the initial and maximum values of the concentration in the interval of the experiment duration of 30 minutes.

Formally, the mathematical model can be visualized in matrix form $[Z] = [X] \times [Y]$

$$\begin{bmatrix} g_{OH}^M \\ g_{NaOH}^D \\ g_{H_2O}^R \\ g_{H_2O}^{OSM} \\ \kappa_0 \\ \kappa_{MAX} \\ F_E \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} I \cdot \tau \cdot n^+ / 26,8 \\ -D \cdot dC / dx \\ I \cdot \tau \cdot 0,871 \\ k^{OSM} \cdot I \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} g_{NaOH}^M \\ g_{H_2O}^R \\ g_{NaOH}^{DIF} \\ g_{H_2O}^{OSM} \\ g_{SUM} \end{bmatrix}$$

However, the matrix form of the mathematical model is inconvenient for practical use, because the third column has a structure that the number of elements and their physical content does not agree with the first two columns. Therefore, the main results of data processing of the experiment (column 3) were recorded in the form of table 1.

Table 1

Calculated unknown parameters of the experiment performed on the example of the membrane MF-4SK in the electrolyte NaOH (mol/min)

g_{NaOH}^M	$g_{H_2O}^R$	g_{NaOH}^{DIF}	$g_{H_2O}^{OSM}$	g_{SUM}
0,000274	0,008259	$-2,58 \cdot 10^{-8}$	0,004230	0,012763

Other conditions for which the experiment was performed are listed below in tables 2 and 3. Processing of experimental data (tables 2 and 3) on the mathematical model was carried out by numerical iterative method. The numerical values of the unknowns were successively changed (Table 1) and the accuracy of the result was controlled by the least squares algorithm at each step. The procedure was performed until the values of the randomly selected unknowns thus did not coincide with the specified accuracy with their values obtained in the experiment (table 1).

The graphs in Figures 2,3 - illustrate the dynamics of the time change of the electrolyte concentration with the initial value shown in table 2.

Table 2

Arbitrarily set process parameters in the cell at the beginning of the experiment. Membrane MΦ-4CK, electrolyte –NaOH

I, Ahm	$\kappa, \bar{v} \cdot cm$	δ, cm	$C, mol/dm^3$
0,0091764	0,0017	0,02	0,0038

Table 3

Intermediate (calculated) process parameters in the electrolyzer

$n+$	F_E, cm	$W1$	$W2$
0,8	15	0,00002	125

**W1,W2 are parameters dimensionless for adjustment

Visually, the degree of accuracy can be seen by reconciling the calculated (approximated) graphs with the experimental data in Figures 2 and 3.

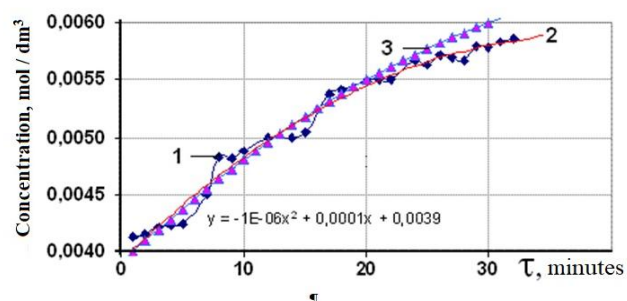


Fig. 2. 1 –experiment, 2– approximation along the trend line (parabola of the 2nd order), 3 – construction (according to the approximation formula) of the parabola at points with an interval of 1 minute

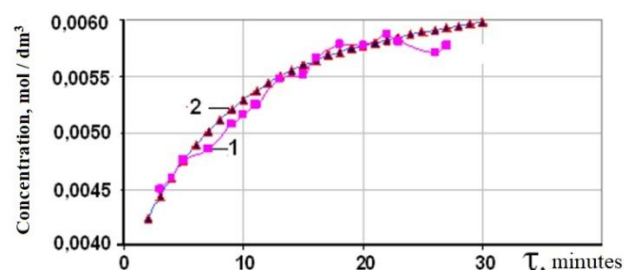


Fig. 3. 1- experimental data for the membrane MF-4SK in NaOH solution, 2 –approximation of the graph of the total mass flow of all components of g^{SUM} (equation 1 ÷ 5)

The common result of the experiment is the dependence $C=f(\tau)$ in the interval of 30 minutes. All other parameters ($R, C_0, \dots$) are the primary intermediate data from which the final

result is formed. In fig. 2 and 3 show the results of the experiment on the membrane MΦ-4CKin NaOH solution with an initial concentration of 0,004 mol/dm³.

Forms of graphs in Fig. 2 and 3 do not exactly coincide with each other, because only 5 unknown parameters are used in the calculations, shown in Table 1. If we introduce additional elements into the mathematical model, it would be possible to achieve greater consistency in the form of graphs. But this is not necessary, because for comparison only the qualitative similarity of the form of graphs in Figures 2 and 3, built on the same scale (here 0.006 mol / dm³ × 30 minutes) is important. This similarity is the basis for concluding that the values of the unknown parameters of the studied membrane (table 1) are determined correctly.

Modification of membranes in different ways [8] allows changing their individual properties in a wide range. This is the main purpose of the modification, and a mathematical model is only a convenient tool for identifying and analyzing these changes.

From table 1 you can see what role in the mass balance play for given conditions, the different mechanisms of transfer of components. In this case, the migratory and diffusion flows of NaOH have little effect on the total balance (0,000274 - 2,58·10⁻⁸) / 0,012763, which is about 2%. At the same time, the water flow rate in the reaction (0,008259) and the electroosmotic flux (0,004230) mol / minute are proportional to the total flow (0,012763) mol / minute.

Thus, choosing the desired conditions, the mathematical model shows the appropriate package of balance flows for comparative analysis.

Note that studies in NaCl solutions are possible only on membranes resistant to dissolved chlorine, even at low current densities. Heterogeneous membranes of the MK and MA-40 series satisfy this condition.

Also note that the function $C(\tau)$ represents the effect of changing the electrolyte concentration in the cathode chamber for a particular membrane (fig 4, eq.7).

$$n_2 = 1 - \frac{(C_\tau - C_0)}{C_\tau} \quad (7)$$

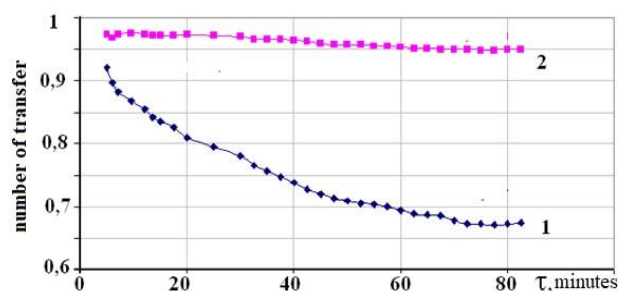


Fig.4. Time change of the anion transfer number calculated by equation 7. 1-primary experimental data, 2- calculation taking into account electroosmosis. NaCl electrolyte, MA-40 membrane.

During the experiment, all changes in the state of the system accumulate in the solution. Therefore, the numbers of transfer calculated by eq. (7), which gives the value of the results a constant, always decreases overtime (fig. 4, eq. 8).

$$n_1 = 1 - \frac{(C_0 - C_\tau) \cdot V_\tau}{((It) / 26,8)} \quad ,$$

$$n_2 = 1 - \frac{(C_\tau - C_0)}{C_\tau} \quad (8)$$

The powerful factor is the electroosmosis of water from the chamber (-) to the chamber (+). The rate of electroosmotic water transfer was found on the MA-40 membrane by the value of the change in the volume V of the chambers (-) and (+).

In general, formula (7) does not take into account the volume of the chambers and is unsuitable for taking into account the transfer of water by electroosmosis. But due to the fact that

the water transfer effect still exists (regardless of the formula), a formal approach was used to take it into account. According to the results of the experiment, 6 cm³ were transferred in 90 minutes with a constant current drop from 18 to 3 mA, and the charge lasted only 0,012 Ahm·h. Hence the electroosmotic effect can be estimated as:

$$\mathcal{G}=0,006 \text{ dm}^3 / 0,012 \text{ Ahm} \cdot \text{h} = 0,5 \text{ дм}^3 / \text{Ahm} \cdot \text{h}.$$

It is clear that the obtained number $\mathcal{G}$ is random, because in each measurement it strongly depends on the specific conditions of the experiment, such as the history of membrane swelling, as well as parameters that change continuously during the experiment (electrolyte concentration, current, instantaneous values of effective electrolyte diffusion coefficient, and etc.). Equation 9 was formed on the basis of the data of the exact experiment with the MA-40 membrane.

$$V= V_0-\mathcal{G} \cdot (I \cdot \tau) \quad (9)$$

This is generally a formal expression for the volume of the cathode chamber at some point in time τ , where $(I \cdot \tau)$ is a continuously increasing amount of missed charge.

Equation (9) was used to calculate the number of anion transfer across the MA-40 membrane (Fig. 4). From the result it can be seen that the consideration of electroosmosis gives a significant refinement of the calculation. The calculated average value of the number of chloride ion transfer increased from 0.76 to 0.96. But some slight slope (Figure 2) still exists. This means that in the process of electrolysis with the MA-40 membrane, the action of unknown factors not taken into account by the mathematical model is observed.

CONCLUSIONS. A mathematical model of processes in a two-chamber electrolyzer

reactor for electrolysis of solutions of pure one-component electrolytes NaOH and NaCl has been created. The mathematical model contains a system of mass balance equations with five unknown parameters to be determined and reflect the dynamics of changes in instantaneous values of unknown mass flows of components.

Experimental studies of the transfer processes of system components (mass balance) in a two-chamber electrolyzer with platinum-plated titanium electrodes have illustrated the high accuracy and reproducibility of the results of measuring the transfer numbers in ion exchange membranes.

The complete correspondence between the experimental data and the result of their mathematical modeling is shown.

Data processing of a simple experiment in a two-chamber electrolyzer with the use of a mathematical model makes it possible to accurately determine the properties of membranes. It is a convenient tool for studying and comparing water-soluble ion exchangers in order to optimize their technologies.

ACKNOWLEDGEMENT. The work was done under the state support according to the theme "Polymer nanocomposites based on organo-modified layered silicates and polymer matrices of different nature", № state registration 0121U109623, 2021-2022.

МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ДИНАМІКИ ДВОКАМЕРНОГО ЕЛЕКТРОЛІЗЕРА ДЛЯ ВИВЧЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ІОНООБМІННИХ МЕМБРАН НА ОСНОВІ ПРОТОННИХ ІОННИХ РІДИН

М. Д. Кошель¹, С. А. Кошель¹, Ю. В.
Поліщук¹

¹Український державний хіміко-
технологічний університет, м. Дніпро, просп.
Гагаріна, 8, Україна, 49000

*email: kkknd@ua.fm

Сформульовано математичну модель процесів масообміну в процесі електролізу однокомпонентних розчинів простих сильних електролітів NaOH та NaCl у двокамерному електрохімічному реакторі з сітчастими електродами на основі платинованого титану. Виконано експериментальне моделювання процесів. Електроліз здійснюється за умов безперервного точного контролю стану системи (концентрації NaOH та об'єму розчину в камерах). Систему електролізу призначено для встановлення балансу потоків перенесення компонентів через мембрану, властивості якої вивчають, і визначенням 5 невідомих параметрів математичного моделювання процесу. Математична модель є системою рівнянь, до якої входять невідоме число перенесення протіону у мембрані, коефіцієнт дифузії електроліту, константа електроосмотичного потоку та емпіричні параметри апроксимуючих виразів.

Ключові слова: електроліз, математична модель, іонообмінна мембрана, число перенесення, електроосмос, дифузія.

REFERENCES

1. Koshel N.D., Koshel S.A., Sverdlikovskaya O.S., Chervakov O.V. Equilibrium States in Aqueous Solutions of Some Ionic Liquids. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2021. 57(1): 88–100.
2. Koshel N.D., Smyrnova O.V., Kostyrya M.V. The study of ion exchange kinetics on the anionite in weak electric fields . 8-th international conference on Materials Science & Condensed Matter Physics. September 12 - 16, 2016 - Chisinau, Moldova. Abstracts p.133
3. Osetrova N.V., Skundin A.M. Heat-resistant membranes for fuel cells. *Electrochemical energy*. 2007. 7(1): 3–16 (in Russian)
4. Goncharuk V., Arkhipchuk V. Demineralized water and vital activity of organisms. *Vestnik NAN Ukrainy*. 2002. 9. 45–48. (in Russian)
5. Dzyazko Y.S., Rozhdestvenska L.M., Vasilyuk S.L., Kudelko K.O., Belyakov V.N. Composite membranes containing nanoparticles of inorganic ion exchangers for electrodialytic desalination of glycerol. *Nanoscale research letters*. 2017. 12(1): 1–9.
6. Dzyazko Yu. S. Purification of a diluted nickel solution containing nickel by a process combining ion exchange and electrodialysis. *Desalination*. 2004. 162: 179–189.
7. Myronchuk V.G., Dzyazko Y.S., Zmievskii Y.G., Ukrainets A.I., Bildukevich A.V. Organic-inorganic membranes for filtration of corn distillery. *Acta periodica technologica*. 2016. 47: 153–165.
8. Dzyazko Y., Rozhdestveskaya L., Zmievskii Y., Volkovich Y., Sosenkin V. Heterogeneous membranes modified with nanoparticles of inorganic ion-exchangers for whey demineralization. *Materials Today: Proceedings*. 2015. 2(6): 3864–3873.

Стаття надійшла 15.02.2022

ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ НА ТИТАНОВОМУ ЕЛЕКТРОДІ З РОЗЧИНУ СІРЧАНОЇ КИСЛОТИ

В.Ф. Козін, А.В. Близнюк

*Інститут загальної та неорганічної хімії імені В. І. Вернадського НАН України, просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ 03142, Україна
email: bliznyuk@ionc.kiev.ua*

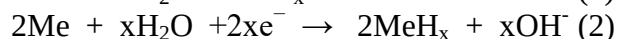
Представлено результати досліджень поведінки титанового електроду при катодній поляризації у водних розчинах 2 н. сірчаної кислоти в температурному інтервалі 298÷343 К. Показано, що електродний процес супроводжується утворенням гідридів на поверхні титанового катоду, який обумовлює збільшення перенапруги виділення водню. Визначено кінетичні параметри процесів, які відбуваються на межі розділу фаз. Значення енергії активації 19,83 кДж·моль⁻¹ даного процесу свідчить про дифузійний контроль швидкості електродного процесу.

Ключові слова: титан, електродні процеси, гідриди, кінетичні параметри.

ВСТУП. Завдяки унікальним фізико-хімічними властивостям металогідриди (МГ) широко використовують в різних галузях науки і техніки. Висока термічна, хімічна та радіаційна стійкість МГ дозволяє застосовувати їх для виготовлення приладів, які працюють при підвищених температурах та в несприятливих умовах: у металургії для отримання та рафінування металів [1-3]; в атомній промисловості в якості матеріалу ядерних реакторів [4]; для зберігання водню у водневій енергетиці [5, 6]; у джерелах струму та акумуляторних батареях [7, 8].

Використання водню як легуючого елемента має перспективу використання для створення матеріалів різного призначення: порошкові матеріали з високою демпфуючою здатністю, надпровідні сплави [9]. Такі унікальні властивості систем метал-водень, як утворення високої густини атомів водню у ґратках металу, селективність поглинання водню, зміна фізичних властивостей при насиченні воднем відкривають великі можливості практичного використання МГ [9, 10].

Утворення МГ протікає при прямій взаємодії гідридоутворюючого металу з газоподібним воднем [11], або при електролізі водних розчинів електролітів [12, 13]:



Взаємодія (1) передбачає фізичну адсорбцію молекул водню на поверхні металу, їх дисоціацію і перехід атомів водню в об'єм металевої фази з утворенням твердого розчину (α -фаза) і далі - гідриду (β -фаза) [7, 10]. Концентрація атомів водню у α -фазі невелика і вони статистично розподілені по порожнинах металевої ґратки, що зберігає вихідну структуру з невеликим збільшенням об'єму. У цій області розчинення атомів водню в металі відбувається без істотних змін кристалічних ґраток.

Взаємодія (2) характеризує головним чином електрохімічні процеси у хімічних джерелах струму з МГ електродами [7]. Основною перешкодою для використання в

якості МГ-електродів в акумуляторних батареях таких сполук, як TiNi , Ti_2Ni , LaNi_5 та їх похідних є їх невисока стійкість при електрохімічному заряд-розрядному циклюванні внаслідок деградаційних процесів, що при цьому протікають [7].

Аналіз літературних даних [4-7, 13] показав, що переважна більшість досліджень присвячена практичному використанню властивостей низки МГ зворотно поглинати велику кількість водню, в той час, як інформація про кінетичні характеристики електродних процесів в таких системах вкрай обмежена.

У цьому повідомленні наведено результати досліджень утворення гідридів титану при катодній поляризації титанових електродів у розчинах сірчаної кислоти.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Методом циклічної вольтамперометрії досліджували електрохімічну поведінку титану марки ВТІ-О. у 2 н. розчині сірчаної кислоти. Для видалення оксидних плівок безпосередньо перед насиченням воднем зразки витримували протягом 20 с. в 4% спиртовому розчині плавикової кислоти. Дослідження проводили в електрохімічній комірці з розділеними катодним та анодним просторами. Для запобігання проникненню кисню в комірку використовували рідкий галій-індієвий затвор з температурою плавлення 16°C . Катодний простір і електроліт очищали від розчиненого кисню продуванням високочистого аргону протягом 30 хв. Температуру в комірці підтримували постійною за допомогою термостату U-3 з точністю $0,5^\circ\text{C}$. Електроліт перемішували, використовуючи магнітну мішалку. Потенціал титанового електроду (1 см^2) вимірювали відносно хлор-срібного електроду порівняння ЕВЛ-1М 3.1 в насиченому розчині KCl . Вольтамперні дослідження виконували на потенціостаті IPC-PRO. Швидкість розгорт-

ки потенціалу становила 20 мВ/с .

Фазовий склад поверхні титанових зразків досліджували методом рентгенофазового аналізу за допомогою дифрактометру ДРОН -ЗУМ із $\text{CuK}\alpha$ випромінюванням ($0,15418\text{ нм}$) з комп'ютерною реєстрацією рентгенограм. Обробку даних проводили за допомогою комп'ютерної програми Match I Unitcell [14].

При вольтамперометричних дослідженнях реєстрували прямий і зворотний хід поляризаційних кривих на титанових електродах у сірчано-кислих електролітах. Типові вольтамперограми, отримані на титанових електродах в 2 н. розчині сірчаної кислоти наведено на рис.1.

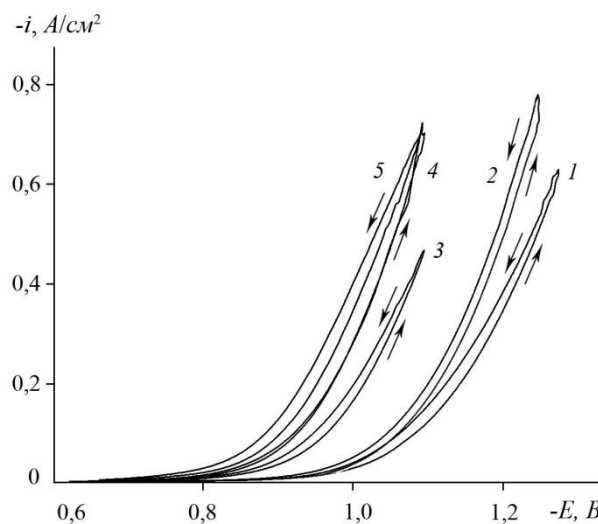


Рис. 1. Циклічні катодні вольтамперограми ($V=20\text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$) титанового електроду в 2 н. H_2SO_4 при температурах (K): 1– 298; 2– 313; 3– 323; 4– 333; 5– 343 (прямий і зворотний хід позначений стрілками).

Fig. 1. Cyclic cathode voltammograms ($V = 20\text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$) of the titanium electrode in 2 N H_2SO_4 at temperatures (K): 1– 298; 2– 313; 3– 32; 4– 333; 5– 343 (forward and reverse moves are indicated by arrows).

Порівняння прямого та зворотного ходу вольтамперних кривих показало, що вони

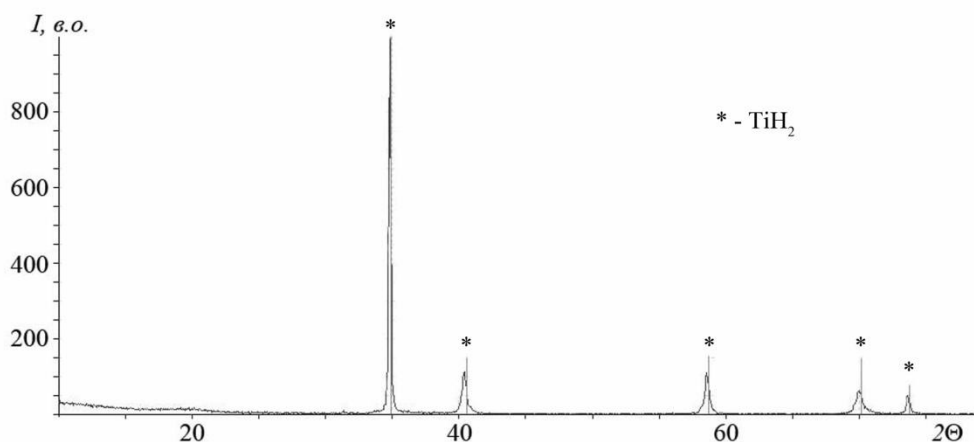


Рис. 2 Рентгенограма зразку поверхні титанового катоду після поляризації струмом густиною $1,0 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ в розчині 2 н. H_2SO_4 при температурі 333 К.
Fig.2. X-ray phase analysis data of the titanium cathode surface after polarization with a current density of $1.0 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ in a solution of 2 N H_2SO_4 at the temperature of 333 K.

не збігаються. Між ними спостерігається гістерезис, який, очевидно, пов'язаний з окисненням гідриду титану, який утворюється при катодній поляризації титанового катоду. Аналіз отриманих результатів показав, що вольтамперні характеристики титанового електроду також суттєво залежать від температури.

Методами хімічного та рентгенофазового аналізу встановлено, що при катодній поляризації титанового електроду струмом $1,0 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ в розчині 2 н. H_2SO_4 при температурі 333К на його поверхні утворюється гідрид титану TiH_2 . На рис. 2 представлена рентгенограма катодної поверхні титану.

Результати досліджень показали, що гідрид титану має тетрагональну кристалічну ґратку з параметрами $a = 4,397 \text{ \AA}$ та $c = 4,460 \text{ \AA}$. Згідно з результатами рентгенофазового аналізу на поверхні катоду формується шар гідриду титану TiH_2 з невеликим дефіцитом по водню. Товщина гідридного шару у всіх розглянутих випадках не перевищує 10 мкм. Оскільки коефіцієнт дифузії водню в гідриді на порядок менший, ніж у титані [15-17], то

гідридний шар, що утворився, гальмує надходження водню вглиб металу. Таким чином, водень, що виділяється на поверхні титанового катоду при катодній поляризації, локалізується переважно в його тонкому поверхневому шарі.

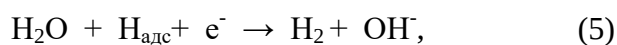
Виділення водню на титановому електроді при катодній поляризації можна представити наступним чином. На першій стадії відбувається оборотний процес утворення атомарного водню :



кінетика якого визначається рівнянням Фольмера-Батлера [18, 19] :

$$\eta_k = \frac{2.303RT}{\alpha z F} \lg i_0 + \frac{2.303RT}{\alpha z F} \lg i_k \quad (4)$$

де z – число електронів, які приймають участь у реакції, $z=1$ у даному випадку. Друга стадія відповідає незворотній електрохімічній десорбції водню:



і описується рівнянням Гейровського [20]:

$$\eta_{H_2} = \frac{2.303RT}{\alpha_r F} \lg i_0 + \frac{2.303RT}{\alpha_r F} \lg i_k = a_k + b_k \lg i_k \quad (6)$$

де α_k - постійна, яка залежить від температури і природи металу катоду і дорівнює перенапрузі водню при густині струму $i_k = 1 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$, b_k - кутовий коефіцієнт залежності $\eta_{H_2} - \lg i_k$; α_r коефіцієнт переносу електронів, які беруть участь у реакції електрохімічної десорбції за механізмом Фольмера - Гейровського [19, 20].

Для визначення кінетичних параметрів виділення водню на титановому електроді використовували прямий хід поляризаційних кривих, наведених на рис.1. Як видно з рисунку, стаціонарні потенціали при $i_k=0$ близькі до рівноважних потенціалів виділення водню із води ($E_{\text{рівн}} = E_{\text{ст}}$). Тому $E_{\text{ст}}$ були використані для розрахунку перенапруги виділення водню за рівнянням:

$$\eta_{H_2} = E_{\text{рівн.}} - E_i \quad (7)$$

де $E_{\text{рівн.}}$ - рівноважний потенціал титанового електроду, E_i - потенціал поляризованого електроду [18].

Було виявлено, що з підвищенням температури стаціонарний потенціал $E_{\text{ст}}$ титанового електроду зміщується в електропозитивну область і приймає наступні значення, (В): при 298К - 0,512; 313К - 0,670; 323К - 0,648; 333К - 0,658; 343К - 0,660. В таблиці наведені значення коефіцієнтів $b_{\text{кексп}}$ при $i_k = 1,0 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ в інтервалі температури 298-343К. Порівняння експериментально отриманих і теоретичних кутових коефіцієнтів показало, що $b_{\text{кексп}} > b_{\text{ктеор.}}$. Збільшення значень $b_{\text{кексп}}$ у порівнянні з теоретичними може бути обумовлено тим, що процес:



супроводжується утворенням як адсорбованого так і хемосорбованого водню:



Атомарний водень, отриманий за реакцією (8), нормальний електродний потенціал якого становить $E_{H^+/H} = -2,107 \text{ В}$, має високу реакційну здатність і може призводити до утворення в приелектродному шарі дигідриду титану:



На рис. 3 приведено залежність перенапруги виділення водню на титановому катоді від густини струму при різних температурах. Як видно з рисунку, величина перенапруги водню значною мірою залежить від температури. З підвищенням температури перенапруга знижується, що може свідчити про пришвидшення реакції розряду іону водню. Так, при поляризації $i_k = 1,0 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ та різних температурах перенапруга водню складає (В): 298 К - 0,835; 313 К - 0,739; 323 К - 0,713; 333 К - 0,687; 343 К - 0,661.

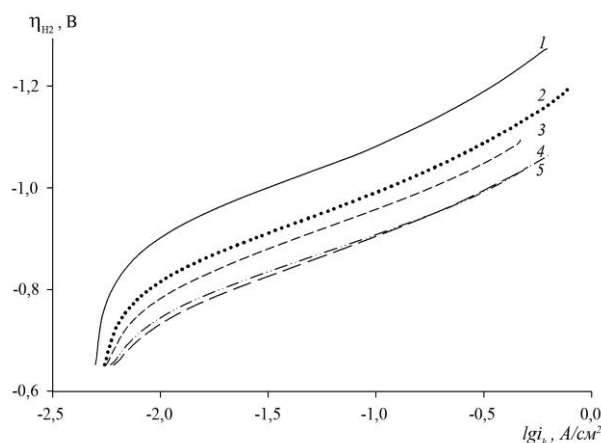


Рис. 3. Залежність перенапруги виділення водню на титановому катоді в розчині 2 н. H_2SO_4 від густини струму при різних температурах (К): 1- 298; 2- 313; 3- 323; 4- 333; 5- 343

Fig. 3. The dependence of the overvoltage of hydrogen evolution on the titanium cathode in a solution of 2 N H₂SO₄ from current density at different temperatures (K): 1– 298; 2– 313; 3– 323; 4– 333; 5– 343

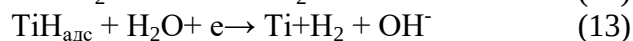
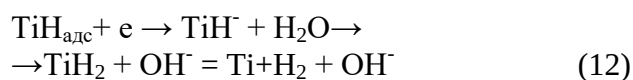
Нахил ділянок поляризаційних кривих в координатах рівняння Тафеля для всіх температур практично однаковий, що вказує на єдиний механізм виділення водню. З використанням рівнянь (3), (5) та даних рис. 3 розраховано кінетичні параметри катодного виділення водню на титановому електроді (табл.).

Аналіз отриманих даних показав, що струми обміну катодної реакції виділення водню мають відносно великі значення $(2,70 \div 0,8) \cdot 10^{-3} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ і співставимі зі струмами обміну i на таких благородних металах, як Pd, Pt, Rh, Ir [21].

Накопичення надлишку адсорбованого водню на поверхні електроду пов'язано з уповільненою стадією відведення молекулярного водню від поверхні титану. Оскільки водень є кінцевим продуктом реакції, можливі декілька шляхів його видалення з реакційної зони: рекомбінація за механізмом Та-

феля, електрохімічна десорбція за Гейровським та емісійний механізм десорбції за Фрумкіним [18-20].

Водень на поверхні титанового електроду може утворювати низку гідридних сполук різного складу: моногідрид TiH, дигіриду Ti₂H₂ та субгідрид Ti₂H, які в свою чергу є електронними каталізаторами електролітичного виділення водню:



Важливою характеристикою даного процесу є його енергія активації (E_a , кДж·моль⁻¹). Цей параметр визначали із залежностей струмів обміну від температури в координатах: $\lg i_o - 1/T$ (рис.4) за рівнянням $E = \text{tg} \alpha R \cdot 2,303 \cdot 4,184 \cdot 10^3$, де R газова постійна, дорівнює 1,987 кал·моль⁻¹; $\text{tg} \alpha$ – кутовий коефіцієнт експериментальних кривих у координатах $\lg i_o - 1/T$; $4,184 \cdot 10^3$ коефіцієнт перерахунку калорій в Дж.

Розраховане значення енергії активації E_a складає 19,83 кДж·моль⁻¹ і свідчить на

Таблиця

Кінетичні параметри катодного виділення водню на титановому електроді при прямій розгортці потенціалу в 2 н. H₂SO₄ в інтервалі температур 298-343 К
Kinetic parameters of hydrogen cathodic evolution on a titanium electrode with a direct sweep potential of 2 N H₂SO₄ in the temperature range 298-343 K

Т, К	α	$b_{k\text{ теор}}$	$b_{k\text{ экс}}$	$\alpha_k = \eta_{H2}$	$i_o \cdot 10^{-3},$ $A \cdot cm^{-2}$	η_{H2}, B при $i_k = 1 A \cdot cm^{-2}$	$E_{\eta H2},$ кДж·моль
		В					
298	0,803	0,120	0,160	0,369	2,70	0,835	29,728
313	0,586	0,126	0,159	0,391	2,512	0,739	27,879
323	0,506	0,131	0,159	0,403	1,660	0,713	27,772
333	0,495	0,134	0,158	0,418	1,269	0,687	27,707
343	0,481	0,139	0,159	0,428	0,832	0,661	27,296

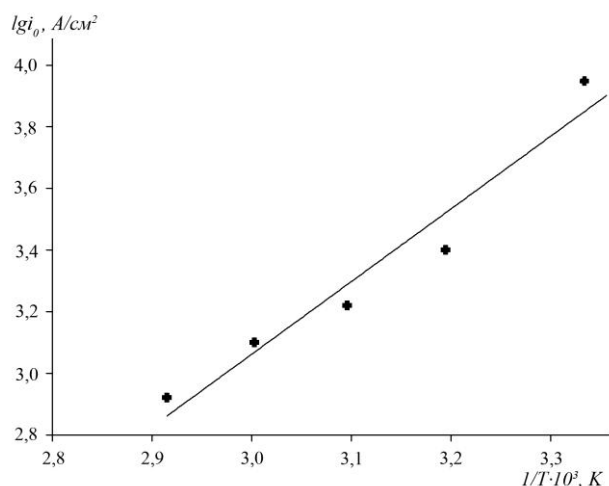


Рис. 4. Залежність логарифму густини струму обміну виділення водню на титановому катоді в 2 н. H_2SO_4 від оберненої температури.

Fig. 4. The dependence of the logarithm of the exchange current of hydrogen evolution on the titanium cathode in 2 N H_2SO_4 from the inverse temperature.

користь дифузійного контролю швидкості електродного процесу.

ВИСНОВКИ. Електролітичне виділення водню на титановому катоді у 2 н розчині сірчаної кислоти в температурному інтервалі 298-343 К супроводжується утворенням гідридів титану у поверхневому шарі. Визначено кінетичні параметри даного процесу: коефіцієнти переносу α , значення коефіцієнту $b_{експ}$, струми обміну i_0 , залежності перенапруги виділення водню від температури. Густини струмів обміну виділення водню в даній системі за значенням близькі до густин струмів обміну виділення водню на благородних металах Pd, Pt, Rh, Ir та складають $(2,70 \div 0,8) \cdot 10^{-3} A \cdot cm^{-2}$ в температурному інтервалі 298-343 К. Значення енергії активації $19,83 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ свідчить про дифузійний контроль даного процесу.

ПОДЯКА. Роботу виконано в рамках проекту No 015U002222 Національної Академії Наук України.

HYDROGEN'S EVOLUTION ON TITANIUM ELECTRODE FROM SULFURIC ACID SOLUTION

V.F. Kozin, A.V. Blyzniuk

Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, av. Akademika Palladina 32/34, Kiev, 03142 Ukraine
e-mail: bliznyuk@ionc.kiev.ua

Thanks to the unique combination of physicochemical properties, metal hydrides (MH) are widely used in various fields of science and technology. High thermal, chemical and radiation resistance MH allows it to be used in nuclear industry as a material for nuclear reactors, chemical engineering, metallurgy for the production and refining of metals, for the production of devices operating at elevated temperatures and in adverse conditions. Unique properties MH are widely used in hydrogen energy as hydrogen storage, in rechargeable batteries. Analysis of literature data has shown that most studies are devoted to the practical use of the unique MH ability of reversibly absorbs a large amount of hydrogen. However, the electrochemical characteristics of the electrode processes of metal hydride systems were practically not investigated.

The aim of this work is to study the processes that take place on the titanium electrode in sulfuric acid solutions, and the composition of titanium compounds that are formed. The paper presents the results of studies of the hydride formation reactions occurring on a polarized titanium cathode in aqueous solution 2 N sulfuric acid. The study was carried out using the following methods: the cyclic voltammetry and the method of x-ray phase analysis of the composition of the surface. It has been found that the reduction of hydrogen at the titanium

cathode from a solution of sulfuric acid is accompanied by the formation of hydrides, which causes an increase in the overvoltage of hydrogen evolution and high values of the angular coefficients of the Tafel dependence. The kinetic parameters of this process have been calculated: the transfer coefficients α , theoretical and experimental angular coefficients b_{theor} and b_{exp} , exchange currents i_e , the dependence of the hydrogen overvoltage from temperature. It has been found that exchange current density of hydrogen evolution reaction in this system is close by value to the current exchange of hydrogen evolution at the noble metals Pd, Pt, Rh, Ir and are $(2,70 \div 0,8) \cdot 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ in the temperature range $298 \div 343 \text{ K}$. The value of activation energy of $19,83 \text{ kJ mol}^{-1}$ indicates the diffusion control of this process.

Keywords: titanium, electrode processes, hydrides, kinetic parameters.

ЛІТЕРАТУРА

1. Девятых Г. Г., Зорин А., Д. Лещуние неорганические гидриды особой чистоты. М.: Наука, 1974. 207 с.
2. Електрохімічний спосіб отримання гідриду германію: пат. UA № 70405 Україна: МПК (2012) C 25c 1/00 B 6/00. № u 2011 13734; заявл. 22.11.2011; опубл. 11.06.2012; Бюл. № 11.
3. Kudiiarov V.N., Syrtanov M.S., Bordulev Yu.S. et al. The hydrogen sorption and desorption behavior in spherical powder of pure titanium used for additive manufacturing *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, **42**(22). P. 15283–15289. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.248>
4. Калин Б.А., Скоров Д.М., Якушин В. Л. Проблемы выбора материалов для термоядерных реакторов. М.: Энергоатомиздат, 1985, 184 с.
5. Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В. Водородная энергетика: прошлое, настоящее, виды на будущее *Российский химический журнал* (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева), 2006, **50**(6). 14 с.
6. Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В., Яртысь В.А. Проблема хранения водорода и перспективы использования гидридов для аккумулялирования водорода. *Российский Химический Журнал*, 2006, **Л** (6). С. 34–50
7. Петрий О.А., Левин Э.Е. Водородаккумулялирующие материалы в электрохимических системах. *Там же*, 2006, **Л** (6). С. 115–119
8. Ершова Т.Б., Теслина М.А., Власова Н.М., Астапов И.А. Электродные материалы на основе интерметаллидов титана: получение и свойства. *Электронная обработка материалов*, 2016, **52**(4). С. 74–78.
9. Гельд П.В., Рябов Р.А., Мохрачева Л.П. Водород и физические свойства металлов и сплавов. Гидриды переходных металлов. М.: Наука, 1985, 232 с.
10. Петрий О.А., Гогигадзе И.Л., Васин С.Я. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах т.7. (Тез докл.) *Из-во Тартуского ун-та. Тарту*, 1985, 263 с.
11. Bulychev N.A. Experimental Studies of Process of Hydrogen Synthesis in Plasma Discharge in a Liquid-Phase Stream. *Alternative Energy and Ecology (IS-JAEE)*, 2019, (4-6). P. 46-50. (In Russ.) <https://doi.org/10.15518/isjaee.2019.04-06.046-050>
12. Gary Sandrock A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view. *Journal of Alloys and Compounds*, 1999, **293–295**(20). P. 877–888 [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00384-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00384-9)

13. Козин В.Ф., Близнюк А.В. Образование гидридов германия при катодной поляризации германат-аниона в щелочных электролитах. *Укр. хим. Журнал*, 2015, 81(3). С. 29–35.

14. 23rd European Crystallographic Meeting, ECM23, Leuven, 2006 Acta Cryst. (2006).A62, s251 CCP14 (Collaborative Computational Project for Single Crystal and Powder Diffraction <http://www.ccp14.ac.uk>)

15. Wipf H., Kappesser B., Werner R. Hydrogen diffusion in titanium and zirconium hydrides. *Journal of Alloys and Compounds*, 2000, 310(1–2). P. 190–195 [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)00945-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)00945-2)

16. Kaess U., Majer G., Stoll M. et al. Hydrogen and deuterium diffusion in titanium dihydrides/dideuterides. *Journal of Alloys and Compounds*, 1997, 259(1–2). P. 74–82.

17. Stuhr U., Steinbinder D., Wipf H., Frick B. Hydrogen Diffusion in f.c.c. TiH_x and YN_x : Two distinct examples for diffusion in a concentrated lattice gas. *Europhysics Letters (EPL)*, 1992, 2(2). P. 117–123

18. Фрумкин А.Н. Избранные труды: Электродные процессы М.: Наука, 1987. 336 с.

19. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.: Химия. 1967. 856 с.

20. Фрумкин А.Н. Избранные труды: Перенапряжение водорода. М.: Наука, 1988. 240 с.

21. Хейфец В.Л., Красиков В.С., Ротинян А.Л. К вопросу о роли потенциала нулевого заряда в уравнениях электрохимической кинетики. *Электрохимия*, 1970, 6(7). С. 916–924.

REFERENCES

1. Devyatyy G. G., Zorin A., D. Le-

tuchie neorganicheskie gidridy osoboj chistoty. М.: Nauka, 1974. 207 p. (in Russian)

2. Elektrohimiichnij sposib otrimannya gidridu germaniyu: pat. UA № 70405 Ukraïna: MPK (2012) S 25s 1/00 V 6/00. № u 2011 13734; zayavl. 22.11.2011; opubl. 11.06. 2012; Byul. № 11.

3. Kudiiarov V. N., Syrtanov M. S., Bordulev Yu. S. et al. The hydrogen sorption and desorption behavior in spherical powder of pure titanium used for additive manufacturing. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017. 42(22): 15283–15289. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.248>

4. Kalin B. A., Skorov D. M., Akushin V. L. Problemy vybora materialov dlya termoyadernykh reaktorov. М.: Energoatomizdat. 1985. 184 p. (in Russian)

5. Tarasov B. P., Lotockij M. V. Vodorodnaya energetika: proshloe, nastoyashchee, vidy na budushchee Rossijskij Himicheskij Zhurnal (Zhurnal Rossijskogo himicheskogo obshchestva im. D. I. Mendeleeva). 2006. 50(6): 14. (in Russian)

6. Tarasov B. P., Lotockij M. V., Yartys' V. A. Problema hraneniya vodoroda i perspektivy ispol'zovaniya gidridov dlya akkumulirovaniya vodoroda. *Rossijskij Himicheskij Zhurnal*. 2006. L (6): 34–50. (in Russian)

7. Petrij O. A., Levin E. E. Vodorodakkumuliruyushchie materialy v elektrohimiicheskikh sistemah. *Tam zhe*. 2006. L (6): 115–119. (in Russian)

8. Ershova T. B., Teslina M. A., Vlasova N. M., Astapov I. A. Elektroodnye materialy na osnove intermetallidov titana: poluchenie i svoystva. *Elektronnaya obrabotka materialov*. 2016. 52(4): 74–78. (in Russian)

9. Gel'd P. V., Ryabov R. A., Mo-hracheva L. P. Vodorod i fizicheskie svoystva

metallov i splavov. Gidridy perekhodnyh metallov. M.: Nauka. 1985. 232 p. (in Russian)

10. Petrij O. A., Gogigadze I. L., Vasin S. YA. Dvojnoj sloj i adsorbciya na tverdih elektrodah t.7 (Tez dokl.) *Iz-vo Tartuskogo un-ta. Tartu*. 1985. p. 263. (in Russian)

11. Bulychev N.A. Experimental Studies of Process of Hydrogen Synthesis in Plasma Discharge in a Liquid-Phase Stream. *Alternative Energy and Ecology (IS-JAEE)*. 2019. (4-6): 46–50. (In Russ.) <https://doi.org/10.15518/isjaee.2019.04-06.046-050>

12. Gary Sandrock A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view. *Journal of Alloys and Compounds*. 1999. 293–295(20): 877–888 [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00384-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00384-9)

13. Kozin V. F., Bliznyuk A. V. Obrazovanie gidridov germaniya pri katodnoj polarizacii germanat-aniona v shchelochnyh elektrolitah. *Ukr. him. zhurnal*. 2015. 81(3): 29–35.

14. 23rd European Crystallographic Meeting, ECM23, Leuven, 2006 Acta Cryst. (2006).A62, s251 CCP14 (Collaborative Computational Project for Single Crystal and Powder Diffraction <http://www.ccp14.ac.uk>)

15. Wipf H., Kappesser B., Werner R. Hydrogen diffusion in titanium and zirconium hydrides. *Journal of Alloys and Compounds*. 2000. 310(1–2): 190–195 [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)00945-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)00945-2)

16. Kaess U., Majer G., Stoll M. et al. Hydrogen and deuterium diffusion in titanium dihydrides/dideuterides. *Journal of Alloys and Compounds*. 1997. 259(1-2): 74–82. [doi:10.1016/S0925-8388\(97\)00124-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(97)00124-2).

17. Stühr U., Steinbinder D., Wipf H., Frick B. Hydrogen Diffusion in f.c.c. TiH_x and YH_x: Two distinct examples for diffusion in a concentrated lattice gas. *Europhysics Letters (EPL)*. 1992. 2(2):117–123 <https://doi.org/10.1209/0295-5075/20/2/005>

18. Frumkin A.N. Izbrannye trudy: Elektrodnye processy M.: Nauka. 1987. 336 p.

19. Fetter K. Jeletrohimicheskaja kinetika. M.: Himija. 1967. 856 p. (in Russian)

20. Frumkin A.N. Izbrannye trudy: Perenaprjazhenie vodoroda. M.: Nauka. 1988. 240 p. (in Russian)

21. Hejfec V.L., Krasikov B.C., Rotinyan A.L. K voprosu o roli potencijala nulevogo zaryada v uravneniyah elektrohimičeskoj kinetiki. *Elektrohimiya*. 1970. 6(7): 916–924. (in Russian)

Надійшла 17.01.2022