

СИНТЕЗ, КРИСТАЛІЧНА БУДОВА ТА ВЛАСТИВОСТІ ГЕТЕРОМЕТАЛЬНИХ 15-МЕТАЛОКРАУН-5 КОМПЛЕКСІВ НА ОСНОВІ ПІРАЗИНГІДРОКСАМОВОЇ КИСЛОТИ

Говор Є.В., Лисенко А.Б.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

govev@univ.kiev.ua

Розвиток координаційної хімії і кристалічної інженерії потребує пошуку нових типів лігандних систем, які б дозволили створити багатофункціональні матеріали для вирішення сучасних прикладних завдань. Цікавим напрямком в цій галузі є спрямований синтез гетерометальних комплексів d-металів і лантаноїдів, який відкриває нові можливості для отримання сполук із цінними каталітичними та магнетохімічними властивостями. Одним із видів сполук такого типу є 15-металокраун-5 комплекси (15-МК-5).

Ми синтезували та дослідили системи, що містять гетерометальні 15-МК-5 комплекси на основі піразингідроксамової кислоти (H_2L). Отримані сполуки були охарактеризовані за допомогою ІЧ спектроскопії, а їх будова встановлена за допомогою РСтА. Структурний остов 15-МК-5 комплексних катіонів $\{Ln(NO_3)_2[15-МК_{Cu(II)N(L)-5}]\}^+$ [$Ln = La(III), Gd(III)$] має псевдо-площинну пентагональну геометрію і складається з п'яти периферійних йонів міді, які утворюють металомакроцикл $(-Cu-N-O)_5$ за рахунок реалізації N,N- та O,O- хелатної координації сусідніх двічі депротонованих лігандів (L^{2-}), йон лантаноїду при цьому знаходиться в порожнині металокрауна. Координаційна сфера йонів міді ($KЧ=5$) та лантаноїду ($KЧ=9$) додатково насичується за рахунок координації молекул розчинника (ДМФА або H_2O) та нітрат йонів. При формуванні макроциклу незадіяними в координації залишаються п'ять атомів нітрогену від піразинових фрагментів, що створює можливість для функціонування металокрауна як σ -донорного ліганду на наступній стадії комплексоутворення. Методами електроспрей мас-спектроскопії було показано, що синтезовані сполуки зберігають макроциклічну будову в розчині. В кристалічному стані металокрауни мають тенденцію утворювати складніші димерні $[\{La(NO_3)_2[15-МК_{Cu(II)N(L)-5}\}_2(\mu-NO_3)]NO_3$ та полімерні $\{Gd(NO_3)_2[15-МК_{Cu(II)N(L)-5}]\}_n$ структурні мотиви (Рис. 1), що було підтверджено за допомогою рентгеноструктурного аналізу.

Металокрауни (синтезовані *in situ*) були використані як ліганди при комплексоутворенні з $Cu(OAc)_2$ та $CdBr_2$ у розчинах ДМФА. Встановлено, що така взаємодія має характер аніонного обміну і призводить до утворення сполук типу $\{La(\mu-OAc)[15-МК_{Cu(II)N(L)-5}\}(NO_3)_2$ та $\{Gd(NO_3)_2[15-МК_{Cu(II)N(L)-5}\}_2[CdBr_4]$.

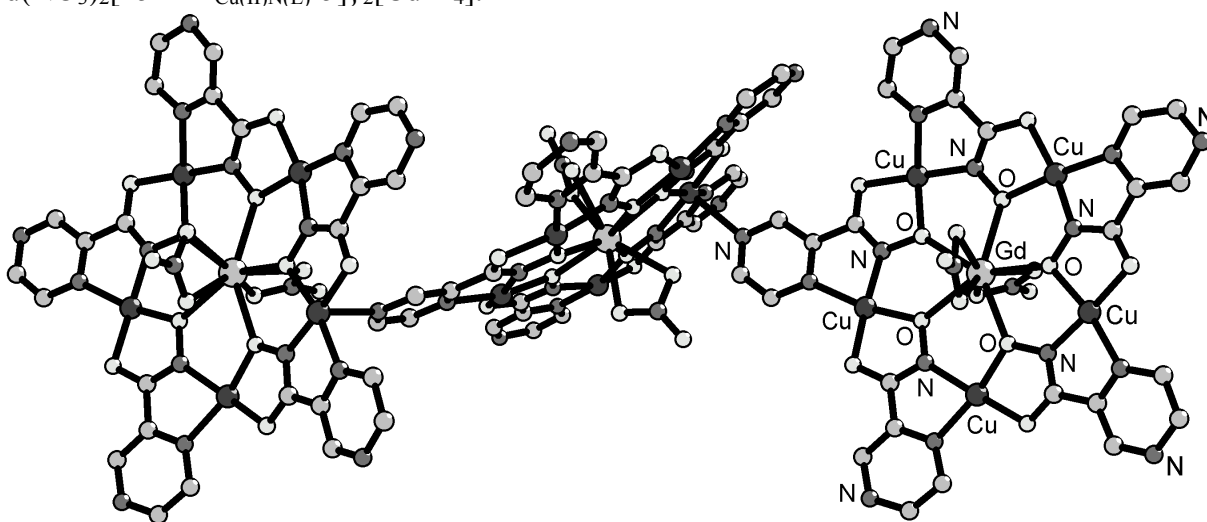


Рис. 1. Фрагмент 1D полімерного мотиву $\{Gd(NO_3)_2[15-МК_{Cu(II)N(L)-5}\}^+_n$