Шатрава Юлія Олександрівна, інженер І категорії хімічного факультету, Київський національний університет імені Тараса Шевченка. Назва дисертації: &laquo;Координаційно-хімічні властивості деяких фосфорильованих карбамідів і сульфамідів&raquo;. Шифри та назви спеціальностей: 02.00.01 неорганічна хімія. Спецрада Д26.001.03 Київського національного університету імені Тараса Шевченка

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Міністерство освіти і науки України

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова

праця на правах рукопису

ШАТРАВА ЮЛІЯ ОЛЕКСАНДРІВНА

УДК 546.65+546.55+546.73+546.74+539.26+535.37

ДИСЕРТАЦІЯ

КООРДИНАЦІЙНО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДЕЯКИХ

ФОСФОРИЛЬОВАНИХ КАРБАМІДІВ І СУЛЬФАМІДІВ

02.00.01 – неорганічна хімія

Подається на здобуття наукового ступеня

кандидата хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,

результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_(Шатрава Ю.О.)

Науковий керівник –

Амірханов Володимир Михайлович

доктор хімічних наук, професор

Київ – 2021

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ 15

ВСТУП 17

РОЗДІЛ 1 23

ХЕЛАТУЮЧІ ОКСИГЕНДОНОРНІ ЛІГАНДНІ СИСТЕМИ ТА

КОМПЛЕКСИ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ НА ЇХ ОСНОВІ. 23

1.1 Дикетони та їх структурні гетерозаміщені аналоги 23

1.2 Особливості будови комплексів з поліфункціональними

амполідентатними лігандами 26

1.3 Комплекси на основі похідних фосфорильованих сечовин 36

1.4 Особливості будови комплексів перехідних металів з лігандами

сульфоніламідофосфатного типу 41

РОЗДІЛ 2 47

СИНТЕЗ ТА ІДЕНТИФІКАЦІЯ ФОСФОРИЛЬОВАНИХ

КАРБАМІДНИХ ЛІГАНДІВ ТА КОМПЛЕКСІВ НА ЇХ ОСНОВІ 47

2.1 Вихідні речовини та методи дослідження синтезованих сполук 47

2.2 Синтез фосфорильованих карбамідних лігандів та натрієвих солей на їх

основі. 50

2.3 Синтез координаційних сполук 53

2.3.1 Синтез координаційних сполук складу M(Н2L

1,2)2(Х)2 53

2.3.2 Синтез координаційних сполук складу M(НL)2(Н2О)n 53

2.4 ІЧ та ЯМР спектри фосфорильованих карбамідних лігандів та їх простих

солей 54

2.4.1. ІЧ спектри сполук складу M(Н2L)2(Anion)2 56

2.5 Структурні дослідження фосфорильованих карбамідних лігандів та

комплексів на їх основі 58

2.5.1 Рентгеноструктурні дослідження лігандів H2L

1

 та H2L

2

 58

2.5.2 Рентгеноструктурні дослідження комплексів на основі

фосфорильованих карбамідних лігандів в нейтральній формі 67

2.5.3 Рентгеноструктурні дослідження комплексів на основі

фосфорильованих карбамідних лігандів в ацидоформі 78

2.5.4 Біологічні дослідження сполук H2L

1

 та H2L

2

 82

14

РОЗДІЛ 3 89

СИНТЕЗ ТА ІДЕНТИФІКАЦІЯ

ФЕНІЛСУЛЬФОНФОСФОРТРИАМІДНИХ ЛІГАНДІВ, СОЛЕЙ

ТА КОРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК НА ЇХ ОСНОВІ 89

3.1 Синтез лігандів фенілсульфонфосфортриамідного типу та деяких солей на

їх основі 90

3.2 Синтез координаційних сполук 92

3.2.1 Синтез координаційних сполук складу Ln(L3

)3 92

3.2.2 Синтез координаційних сполук складу Ln(L3

)3 Lig 93

3.2.3 Синтез координаційних сполук складу Na[Ln(L4

)4] 93

3.2.4 Синтез комплексів складу {Ag(L3,4)}n 95

3.2.5 Синтез комплексів складу M(L3,4)2·Lig 95

3.2.6 Синтез комплексів складу Co4(L3

)8(H2O)4 та Ni4(L3

)8(H2O)4 96

3.2.7 Синтез комплексів складу UO2(HL3,4)2(NO3)2 96

3.3 ІЧ спектри поглинання синтезованих сполук

фенілсульфонфосфортриамідного типу 97

3.4 Спектри ЯМР лігандів фенілсульфонфосфортриамідного типу та деяких

сполук на їх основі 101

3.5 Електронні спектри поглинання та дифузного відбиття комплексів

неодиму з лігандами фенілсульфонфосфортриамідного типу 104

3.6 Термогравіметричні дослідження деяких синтезованих комплексів 107

3.7 Люмінесцентні дослідження комплексів європію на основі

фенілсульфонфосфортриамідних лігандів 108

3.8 Структурні дослідження фенілсульфонфосфортриамідних лігандів 112

3.8.1 Рентгеноструктурні дослідження лігандів HL3

 та HL4

 112

3.8.2 Рентгенструктурні дослідження комплексів уранілу 136

РОЗДІЛ 4 143

ПОРІВНЯЛЬНИЙ АНАЛІЗ СТРУКТУРНО-СПЕКТРАЛЬНИХ

ХАРАКТЕРИСТИК ОДЕРЖАНИХ СПОЛУК 143

ВИСНОВКИ 151

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ 153

ДОДАТКИ 167

ВИСНОВКИ

Розробленометодикисинтезутавиділеновіндивідуальномустанідва

лігандифосфорильованікарбамідищомістятьамінотіазольнийта

амінопіридиновийфрагментитадвафосфорильованихсульфамідних

лігандиїхнатрієвісолітакомплексинаїхоснові

Показаночасотадозозалежнийцитотоксичнийефектдля

синтезованихфосфорильованихкарбамідівщодоклітинлейкозу

Проведеноповнийрентгеноструктурнийаналізвсіхсинтезованих

лігандівікоординаційнихсполукнаїхосновіПоказанощо

уструктурідиметилтіазоліламінокарбоніламідофосфату

впершедлякарбамідівзафіксованозв’язуваннямолекулу

центросиметричнийдимерчотирмаводневимизв’язкамиДля

амінопіридинвмісноголігандуреалізуєтьсяполімернакристалічна

будова

фосфорильованісульфаміднілігандимаютьмолекулярнуструктуру

Молекулилігандівзв’язуютьсявнескінченніланцюги

міжмолекулярнимиводневимизв’язкамичерезатомиоксигену

фосфорильнихгруптаатомигідрогенуфрагментів

лігандикарбамідноготипукоординованідойонуметалубідентатноциклічночерезатомиоксигенукарбонільноїгрупитаатомнітрогену

гетероциклуяквнейтральномутаківмонодепротонованомустані

укристалічнійгратцідослідженихсполукприсутнічисельніслабкі

внутрішньотаміжмолекулярніконтакти

встановленощоукомплексахметалівталантаноїдівСАФліганди

координованідоцентральногойонувацидоформіООбідентатнохелатнимспособомчерезатомиоксигенуфосфорильноїта

сульфонільноїгруп



показанощодляліганду

внаслідокспонтанноїсамоорганізаціїсамозбіркиєможливимутвореннятетраядерногокомплексускладу





·С

вкомплексіарґентумузбісдиетиламіно

фосфорилбензенсульфонамідомвпершедляСАФліганду

зафіксованореалізаціювідразудвохспособівкоординаціїчерез

іміднийатомнітрогенутаатомиоксигенухелатногофрагменту



впершевстановленомонодентатнукоординаціючерезатомоксигену

фосфорильноїгрупиСАФлігандівумолекулярнійформіу

комплексахуранілускладу

Методомелектронноїлюмінесцентноїспектроскопіїтаспектроскопії

збудженнялюмінесценціїдлякоординаційнихсполукєвропіюзСАФ

лігандомвкристалічномустанівизначеносиметріюоточенняЦА

Напідставіквантовохімічнихрозрахунківдлявсіхдосліджених

лігандівтакомплексуарґентумупобудованоІЧспектрисполукта

показанощотеоретичніданідобреузгоджуютьсязекспериментально

одержанимиІЧспектральнимиданими