Захарченко Борис Володимирович, аспірант хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка: &laquo;Координаційні сполуки паладію(ІІ) з 5-заміщеними-3-(2-піридил)-1,2,4-триазолами&raquo; (02.00.01 - неорганічна хімія). Спецрада Д 26.001.03 у Київському національному університеті імені Тараса Шевченка МОН України

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

ЗАХАРЧЕНКО БОРИС ВОЛОДИМИРОВИЧ

УДК 546.98+547-304.9+54.057 541.49 +547.821 +547,792

ДИСЕРТАЦІЯ

КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ ПАЛАДІЮ(ІІ) З

5-ЗАМІЩЕНИМИ-3-(2-ПІРИДИЛ)-1,2,4-ТРИАЗОЛАМИ

02.00.01 – неорганічна хімія

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

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ підпис, ініціали та прізвище здобувача

Науковий керівник, доктор хімічних наук,

професор Лампека Ростислав Дмитрович

Київ – 2019

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ……………………………….. 14

ПОЗНАЧЕННЯ ТА СТРУКТУРНІ ФОРМУЛИ ЛІГАНДІВ…….. 15

ВСТУП…………………………………………………………………... 16

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДАНИХ

1.1. Загальні засади хімії паладію……………………........... 22

1.2. Координаційна хімія сполук паладію(ІІ)……………… 22

1.3. Практичне використання координаційних сполук

паладію……………………………………………………. 24

1.3.1. Каталітичні властивості комплексних сполук паладію... 19

1.3.2. Сполуки паладію, як аналоги протипухлинних

препаратів платини………………………………………. 31

1.3.3. Використання координаційних сполук паладію(ІІ), як

металомезогенів…………………………………………. 36

1.3.4. Люмінесцентні та фотофізичні властивості комплексів

Pd(II)………………………………………………………. 40

1.4. Синтез, будова та хімічні властивості 3-(2-піридил)-

1,2,4-триазолу та його похідних…………………………. 44

1.5. Координаційна хімія 3-(2-піридил)-1,2,4-триазольного

фрагменту…………………………………………………. 46

1.5.1 Властивості та практичне використання комплексних

сполук на основі 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолу…………. 47

1.6. Короткі висновки та постановка задачі дослідження….. 53

РОЗДІЛ 2. ВИХІДНІ РЕЧОВИНИ, СИНТЕЗ ТА ФІЗИЧНІ

МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ЛІГАНДІВ І

КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК НА ЇХ

ОСНОВІ………………………………………………….. 54

2.1. Вихідні речовини та фізичні методи дослідження

отриманих сполук………………………………………… 54

2.2. Синтез похідних 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолу…………. 57

2.3. Методики синтезу координаційних сполук паладію (ІІ)

на основі отриманих лігандів……………………………. 71

12

2.4. Методики досліджень протолітичних, люмінесцентних

та ліпофільних властивостей……………………………. 79

2.5. Методика дослідження каталітичних реакцій Сузукі та

Анрі……………………………………………………….. 81

2.6. Методики проведення біохімічних досліджень 82

2.7. Короткі висновки…………………………………………. 85

РОЗДІЛ 3. СИНТЕЗ, ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА

БУДОВА 3-(2-ПІРИДИЛ)-1,2,4-ТРИАЗОЛІВ……….. 86

3.1. Загальні засади……………………………………………. 86

3.2. Синтез 3-(2-піридил)-5-алкіл-1,2,4-триазолів (HLalk)........ 88

3.3. Синтез 3-(2-піридил)-5-арил-1,2,4-триазолів

(HLaryl)........ 89

3.4. ІЧ спектроскопічні характеристики отриманих лігандів 90

3.5. ЯМР спектроскопічні характеристики отриманих

лігандів та дослідження таутомерних форм похідних

3-(2-піридил)-1,2,4-триазолу…………………………….. 93

3.6. Вплив природи замісників на протолітичні та

ліпофільні властивості похідних 3-(2-піридил)-1,2,4-

триазолів…… 97

3.7. Вплив природи замісників на спектральнолюмінесцентні властивості похідних 3-(2-піридил)-

1,2,4-триазолів……………………………………………. 101

3.7.1. Спектрально-люмінесцентні властивості 3-(2-піридил)-

1,2,4-триазолу (HLH) та аліфатичних похідних HLalk…. 102

3.7.2. Спектрально-люмінесцентні властивості 3-(2-піридил)-

1,2,4-триазолу (HLH) та ароматичних похідних

HLaryl… 112

3.8. Короткі висновки…………………………………………. 115

РОЗДІЛ 4. БУДОВА КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК

ПАЛАДІЮ(ІІ) НА ОСНОВІ 3-(2-ПІРИДИЛ)-1,2,4-

ТРИАЗОЛІВ 117

4.1 Координаційні сполуки складу Pd(HLalk)Cl2…………. 118

4.1.1. Дослідження спектроскопічних та спектрометричних

характеристик комплексів паладію складу Pd(HLalk)Cl2 118

4.1.2. Рентгено-структурний аналіз сполук Pd(HLalk)Cl2…….. 122

4.2. Координаційні сполуки складу Pd(Lalk)2……………….. 124

4.2.1. Дослідження спектроскопічних та спектрометричних 124

13

властивостей синтезованих комплексів Pd(Lalk)2

4.2.2. Рентгено-структурний аналіз сполук Pd(Lalk)2…………. 132

4.3. Координаційні сполуки складу Pd(LH)2 та Pd(Laryl)2…. 135

4.3.1 Рентгено-структурний аналіз сполук Pd(Laryl)2………… 140

4.4. Короткі висновки…………………………………………. 143

РОЗДІЛ 5. ВЛАСТИВОСТІ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК

ПАЛАДІЮ(ІІ) НА ОСНОВІ 3-(2-ПІРИДИЛ)-1,2,4-

ТРИАЗОЛІВ……………………………………………… 144

5.1. Люмінесцентні властивості координаційних сполук…... 144

5.2. Дослідження термічних властивостей отриманих

комплексів………………………………………………… 149

5.3. Каталітичні властивості комплексів

Pd(Lalk)2…………... 151

5.4. Біологічна активність координаційних сполук

паладію(ІІ) на основі похідних 1,2,4-триазолу……… 159

5.5. Функціоналізація 3-(2-піридил)-5-FG-1,2,4-триазолів та

координаційних сполук Pd(II) на їх основі

……………… 164

5.6. Короткі висновки…………………………………………. 168

ВИСНОВКИ…………………………………………………………….. 170

ВИКОРИСТАНА ЛІТЕРАТУРА…………………………………….. 172

ДОДАТОК А……………………………………………………………. 191

ДОДАТОК Б……………………………………………………………. 225

ДОДАТОК В……………………………………………………………. 240

ДОДАТОК Г……………………………………………………………. 248

ДОДАТОК Ґ…………………………………………………………….. 260

ВИСНОВКИ

Віндивідуальномустанівпершеотриманотавивченокомплекс

паладіюззаміщенимипіридилтриазоламиДлясинтезу

координаційнихсполукпаладіюбуловикористанолігандизякихвиділеноі

описановперше

Встановленощолігандизелектронодонорнимизамісникамивму

положеннітриазолуздатніутворюватикомплексискладуяктакі

втойчасколилігандиізелектроноакцепторнимизамісниками

утворюютькоординаційнісполукивиключноскладущопов’язаноз

меншоюкислотністюпротонутриазолусполуквпорівнянніз



Вивченнябудовитавластивостейотриманихкомплекснихсполукі

органічнихлігандівзадопомогоюІЧтаелектронноїспектроскопії

мультиядерноїоднотадвовимірноїЯМРспектроскопіїмасспектрометріїі

рентгеноструктурногоаналізувстановленамолекулярнатакристалічнабудова

координаційнихсполукпоказалощо

піридилтриазолизаліфатичнимизамісникамиврозчинах

таіснуютьвтрьохтаутомернихформахавідноснийвнесоккожного

ізомерудорівноважноїсумішістановитьта

відповідно

введенняелектроноакцепторнихароматичнихзамісниківвте

положенняпіридилтриазолуспричиняєзменшеннярКатазбільшує

інтенсивністьлюмінесценціївпорівняннізсполукамищомістятьаліфатичні

замісники

комплексоутворенняувипадкукомплексівприводитьдо

стабілізаціїНтаутомерноїформилігандаЗначнийслабкопольнийзсувсигналу

опротонупіридину∆δмчуЯМРспектрахкомплексівскладу

свідчитьпронаявністьсильнихвнутрішньомолекулярних–···водневих

зв’язківчерезблизькістьданогопротонудонеподіленоїпариелектронів

нітрогенутриазольногоциклудругоголіганду



збільшенняоб’ємуаліфатичногозамісникаприводитьдоутворення

порожнинукристалічнійупаковцісполук

кудиможутьвходити

невеликімолекули

виходячизданихмасспектрівкомплексівскладу

останніможутьутворюватидимеричитетрамери

Комплексискладуволодіютьнайбільшперспективними

люмінесцентнимивластивостямичерезнаявністьвїхбудовідовшоїπспряженої

системиДлякомплексуспостерігаєтьсязначнийбатохромнийзсуву

максимумікривоївипромінюваннянмтодіякдлявсіхіншихкомплексів

даноготипувінскладаєблизьконмПоказанотакожщокоординаційні

сполукипаладіюзпіридилтриазоламиможутьбути

перспективнимианалітичнимиреагентамидляйонувбіологічнихсистемах

Виявленощокомплекспроявляєкращуцитотоксичну

діюаніжцисплатинпротягомвсьогоінкубаційногоперіоду

Показанощосполуки

єефективнимикаталізаторами

органічнихреакційутвореннязв’язкуС‒СасамеСузукііАнрітаможуть

використовуватисяпротягомп’ятиібільшекаталітичнихциклів

Продемонстрованаможливістьзняттязахистузфункціональнихгруп

вкоординованихпіридилтриазолахщоєважливимдляуспішного

синтезудеякихізних