ПавленкоВадимОлександровичдоценткафедринеорганічноїхіміїхімічногофакультетуКиївськийнаціональнийуніверситетіменіТарасаШевченкаНазвадисертаціїПоліядернікоординаційнісполукиперехіднихметалівнаосновіпростихіхелатуючихпіразолівШифртаназваспеціальностінеорганічнахіміяСпецрадаД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

ПАВЛЕНКОВАДИМОЛЕКСАНДРОВИЧ

УДК

ДИСЕРТАЦІЯ

ПОЛІЯДЕРНІКООРДИНАЦІЙНІСПОЛУКИПЕРЕХІДНИХ

МЕТАЛІВНАОСНОВІПРОСТИХІХЕЛАТУЮЧИХПІРАЗОЛІВ

неорганічнахімія

Подаєтьсяназдобуттянауковогоступеня

докторахімічнихнаук

ДисертаціяміститьрезультативласнихдослідженьВикористанняідей

результатівітекстівіншихавторівмаютьпосиланнянавідповіднеджерело

ВОПавленко

НауковийконсультантФрицькийІгорОлегович

докторхімічнихнаукпрофесор

Київ

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІКУМОВНИХСКОРОЧЕНЬТАПОЗНАЧЕНЬ…………………

ЛІГАНДИЩОДОСЛІДЖУВАЛИСЯ……………………………………

ПЕРЕЛІКСИНТЕЗОВАНИХКОМПЛЕКСІВ……………………………

ВСТУП………………………………………………………………………

РозділІОГЛЯДЛІТЕРАТУРИБАГАТОЯДЕРНІПІРАЗОЛАТИ

МЕТАЛІВСИНТЕЗТАВИКОРИСТАННЯ………………

Піразолимістковілігандидляодержаннябагатоядернихсполук…

Піразолизнехелатуючимизамісниками………………………

Піразолатнілігандиізхелатуючимизамісниками………………

Піразольнілігандизхелатуючимидонорнимизамісниками

ПіразольнілігандизхелатуючимиОдонорнимизамісниками

Піразольнілігандизіншимихелатуючимизамісниками……

Методисинтезуполіядернихпіразолатнихкомплексів……………

Піразолатиперехіднихметалів–модельнісистемидлявивчення

біокаталітичнихпроцесів………………………………………………

Поліядерніфосфатазитануклеази………………………………

Будоватафосфатазнаактивністьмодельнихбіядерних

комплексів……………………………………………………………

Рольйонівметалівугідролізіфосфоестерів……………………

Дослідженнярозщепленнямодельногоактивованогоаналогу

РНК–гідроксипропілпнітрофенілфосфату

поліметалічнимимодельнимикомплексами……………………

Дослідженнярозщепленняпнітрофенілфосфатнихестерівяк

модельнихсубстратів……………………………………………

Дослідженнярозщепленняфосфоестерівмодельними

комплексаминаосновіпіразолвміснихлігандів…………………

Висновкизоглядулітератури……………………………………………



РозділСИНТЕЗІДЕНТИФІКАЦІЯЛІГАНДІВІКООРДИНАЦІЙНИХ

СПОЛУКТАМЕТОДИПРОВЕДЕННЯФІЗИКОХІМІЧНИХ

ДОСЛІДЖЕНЬ……………………………………………………

Вихідніречовини………………………………………………………

Методидослідженнясинтезованихсполук…………………………

Синтезлігандів…………………………………………………………

Синтезкоординаційнихсполукнаосновіпіразолатнихлігандів……

Координаційнісполукизнехелатуючимипіразолатними

лігандами…………………………………………………………



Координаційнісполукизхелатуючимипіразолатними

лігандами…………………………………………………………………

РозділКООРДИНАЦІЙНІСПОЛУКИМЕТАЛІВЗ

НЕХЕЛАТУЮЧИМИПІРАЗОЛАМИ……………………………

Координаційнісполукикупрумузпіразоломдиметилпіразоломтриметилпіразолом………………………………

Синтезвластивостітабудовамоноібіядерноїкоординаційних

сполук……………………………………………………………………

К………………

КтаК………

К……………………………………………

К…………………………………

К………………………………………

К………………………………

К………………………………………………

Синтезвластивостітабудоватриядернихкомплексів……………



К……………………………………………

ДМФА·ДМФА

К……………………………………………………………………

ОК………………………………

СК…………………………………



ДМФАОАс

ДМФА

К……………………………

·К……………………



К…………………………………

Синтезвластивостітабудовависокоядернихкомплексів…………

НДМФАК………………

НДМФАК………………………



К…………………………

ОАКта

ДМСОК……………………………

СОДМФАК…………

КоординаційнісполукикупрумузамінопіразоломдиметилНпіразолілетановоюкислотоютадиметилНпіразоліл

пропановоюкислотою…………………………………………………

СинтезвластивостітабудовакоординаційнихсполукзамінодиметилНпіразолом………………………………



Синтезвластивостітабудовакоординаційнихсполукз

диметилНпіразолілацетатноюкислотою………………

Синтезвластивостітабудовакоординаційнихсполукз

лігандом……………………………………………………

Коротківисновки……………………………………………………………

РозділКООРДИНАЦІЙНІСПОЛУКИМЕТАЛІВЗ

ЗАМІЩЕНИМИХЕЛАТУЮЧИМИПІРАЗОЛЬНИМИ

ЛІГАНДАМИ……………………………………………………

Координаційнісполукиметалівззаміщенимисиметричними

хетатуючимилігандами…………………………………………………

Можливіспособикоординаціїдосліджуванихсиметричних

піразолвміснихлігандів…………………………………………

рНпотенціометричнедослідженнякомплексоутворення

цинкузпіразолатнимилігандамиурозчині…………………



Спектральнівластивостіполіядернихкомплексівзцинком

Будоваполіядернихкомплексівцинку………………………

Молекулярнабудова–НОО·ДМФА

·НОК………………………………………………………

Молекулярнабудова–К……………

КоординаційнісполукикупрумуІІзсиметричними

піразолатнимилігандами…………………………………………

Будоваспектральнітакріомагнетохімічнівластивості

біядерногокомплексу–·ОК…

КоординаційнісполукинікелюІІзсиметричними

піразолатнимилігандами…………………………………………

Координаційнісполукиметалівззаміщениминесиметричними

хетатуючимилігандами………………………………………………

Координаційнісполукидеякихметалівзгідроксиетанімідоілметил–піразолкарбоновоюкислотою…………

рНпотенціометричнедослідженнякомплексоутворення

цинкузгідроксиетанімідоілметил–піразол

карбоновоюкислотоюурозчині………………………………

Молекулярнабудова–Н·НОК…

КоординаційнісполукинікелюІІзгідроксиетанімідоілметил–піразолкарбоновоюкислотою……………

Будоваспектральнітакріомагнетохімічнівластивості

комплексівнаосновітакупрумуІІ………………

Будоваспектральнітакріомагнетохімічнівластивості

комплексів–НДМСО·НОК

–НДМСОНО·НОК…………………

Будоваспектральнітакріомагнетохімічнівластивості

комплексу–НК……………………

КоординаційнісполукимангануІІІзгідроксиетанімідоілметил–піразолкарбоновоюкислотою………



Координаційнісполукидеякихметалівзацетилметилпіразолкарбоновоюкислотою…………………………………

Фізикохімічнівластивостідосліджуваноголігандаможливі

способикоординаціїуметалокомплексах………………………

Особливостіперебігуреакційсолейтаз

ацетилметилНпіразолкарбоновоюкислотоюНКА…

Будоватавластивостіполіядернихкоординаційнихсполукз

ацетилметилНпіразолкарбоновоюкислотоюНКА…

Молекулярнаікристалічнабудова·

К……………………………………………………………

Молекулярнаікристалічнабудова·

К…………………………………………………………

Молекулярнаікристалічнабудова·

К…………………………………………………………

Молекулярнаікристалічнабудова

·СНК…………………………

Молекулярнаікристалічнабудова

К…………………………………………………………

Молекулярнаікристалічнабудова

КА·СНК…………………

Молекулярнаікристалічнабудова

КА·СН·К……………

Магнітнівластивості×молекулярнихрешіток………

ПоліядернікоординаційнісполукицинкунікелюІІта

купрумуІІзлігандамиамінокарбоксилатноготипуКАта

……………………………………………………………

Фізикохімічнівластивостідосліджуванихлігандівможливі

способикоординаціїуметалокомплексах………………………

КомплексоутвореннясолейкупрумуІІзлігандами

амінокарбоксилатноготипуКАтауводних



розчинах…………………………………………………………

Особливостіперебігуреакційсолейтаз

лігандамиамінокарбоксилатноготипуКАта

Спектральніхарактеристикисинтезованихкоординаційних

сполук………………………………………………………………

РеакціїтемплатноїконденсаціївсистеміацетилметилНпіразолкарбоновакислотатаетилендіамінпропілендіамін

заучастюсолейта…………………………………

Будоватавластивостіполіядернихкоординаційнихсполукз

піразолатнимилігандамиКАКАта……

МолекулярнаікристалічнабудоваМеОН

·НО·ДМФАКта·НО·Н

К…………………………………………………………

Молекулярнаікристалічнабудова

··СНОНК………………………

Молекулярнаікристалічнабудова·К

таСНК………………………………

Молекулярнаікристалічнабудова

´´´··КтаКА·НО

К…………………………………………………………

Магнітнівластивості×молекулярнихрешітокнаоснові

піразолатнихлігандівНКАКАтабіядерного

комплексу–·К………………………

ПоліядернікоординаційнісполукицинкуІІнікелюІІта

купрумуІІзлігандамиоксимногідразидноготипуНКА

НтаНКА………………………………………………

Фізикохімічнітаспектральнівластивостідосліджуваних

лігандівможливіспособикоординаціїуметалокомплексах…

МолекулярнаікристалічнабудоваНКА·…………

МолекулярнаікристалічнабудоваН………………



ГеометричнаізомеріяпохіднихосновШиффагідразидного

типуН…………………………………………………

КомплексоутвореннясолейкупрумуІІцинкуІІтанікелюІІ

злігандамиамінотаоксиміногідразидноготипуН

НКАтаНКАуводноспиртовихрозчинах……………

Особливостіперебігуреакційсолейтаз

лігандамиоксиміногідразидноготипуНКАНта

НКАпектральніхарактеристикисинтезованих

координаційнихсполук…………………………………………

Будоватавластивостіполіядернихкоординаційнихсполукз

лігандамиоксиміногідразидноготипуНКАНта

НКА…………………………………………………………

Молекулярнаікристалічнабудова

·ДМФАК…………………………

МолекулярнаікристалічнабудоваКА

К……………………………………………………

Молекулярнаікристалічнабудова

КАНКАНОК……………

МолекулярнаікристалічнабудоваНКА··

К…………………………………………………………

Молекулярнаікристалічнабудова

КА·НОК……………………………

Молекулярнаікристалічнабудова

КА·НОК……………………………

Магнітнівластивостіолігоядернихкомплексівнаоснові

піразолатнихлігандівНКАтаНКА……………………

Коротківисновки……………………………………………………………

РозділКООДИНАЦІЙНІСПОЛУКИПІРАЗОЛІВУКАТАЛІЗІТА

БІОМІМЕТИЦІ……………………………………………………



Каталітичнийгідролізфосфоестерівуприсутностібіядерних

цинковихкомплексів……………………………………………………

Інгібіюванняферментативноїактивностілужноїфосфатази

піразолвміснимибінуклеативнимилігандами…………………………

Каталітичнийгідролізфосфоестерівуприсутностікомплексів

купрумуІІ………………………………………………………………

ДослідженнякаталітичноїактивностіК

вреакціїокисненнядитретбутилкатехолукиснемповітря……

Коротківисновки……………………………………………………………

РозділКООРДИНАЦІЙНІПОЛІМЕРИМЕТАЛІВНАОСНОВІ

ДИПІРАЗОЛІЛСЕЛЕНІДНИХЛІГАНДІВ………………………

КоординаційнісполукиметалівзбісдиметилНпіразолілселенідом……………………………………………………

Будовацис·ДМСОК……………………………

БудоватрансК……………

Будовацистранс

ДМСК…

Будовацис

К……………………

БудоватрансК……………………………

БудовацисК…………………………

БудовацисК…………………………

Будовацис

К…………………………

БудовацисК……………………………

Будовацис

К…………

КоординаційнісполукиметалівзбісметилпіридилН

піразолілселенідом……………………………………………………

СпособикоординаціїбісметилпіридилНпіразолілселеніду…………………………………………………

Будова

К………………

Будова

К…

Коротківисновки……………………………………………………………



РозділКОМПЛЕКСИНАОСНОВІНЕХЕЛАТУЮЧИХПІРАЗОЛІВ

ЯКПЕРКУРСОРИДЛЯЕЛЕКТРОКАТАЛІЗАТОРІВ

ВІДНОВЛЕННЯКИСНЮ………………………………………

Термічнаповедінкакомплексівтаїхкомпозитівзвуглецевимносієм

Дослідженняактивностіелектрокаталізаторіввреакціївідновлення

кисню…………………………………………………………………………

Коротківисновки……………………………………………………………

ВИСНОВКИ…………………………………………………………………

СПИСОКВИКОРИСТАНИХДЖЕРЕЛ………………………………

ВИСНОВКИ

Наосновівсебічногоаналізукомплексоутворюючихвластивостей

піразолвміснихлігандіврізнихтипіввстановленоісформульовано

основоположніпринципиїхкоординаційнохімічноїповедінкизадопомогою

якихможнапрогнозуватитипимолекулярнабудоваядерністьтопологія

утворюванихнимикоординаційнихсполук

простінехелатуючіпіразоливиявляютьвираженутенденціюдо

утвореннятриядернихкоординаційнихсполукзтопологієюазаметалокраунатакожолігоядернихсполукзбільшвисокоюядерністювіддо

основнимитипамиутворюванихсполукнаосновідизаміщенихНпіразолівздонорнимизамісникамиєбіядернімолекулярнікомплексита

тетраядернікоординаційнісполукизтопологієюмолекулярноїрешітки

введеннявтеположеннянехелатуючихпіразолівзамісниківз

донорнимиатомамиацетатнаабопропіонатнагрупипризводитьдоїхучастіу

координаціїдойонівметалівтаутвореннясполукполімерноїбудовивтойчас

яквведеннязв’язуючихлінкерівпризводитьдоутвореннямбіс’

піразолатнихлігандівяківиявляютьввираженусхильністьдоутворення

координаційнихполімеріврізнихрозмірностейітопологій

Встановленоосновнізакономірностіперебігуреакцій

комплексоутвореннякупрумузнехелатуючимипіразоламивумовах

традиційноготаелектрохімічногосинтезуатакожокисногорозчинення

металуупершепроведенопорівняльнийаналізрізнихметодівсинтезу

поліядернихкомплексівПоказанощоядерністьутворюванихсполукзалежить

відспособусинтезуієвищоюувипадкуокисногорозчиненняметалуіменшою

увипадкутрадиційногометоду

Розробленометодикисинтезубінуклеативнихліганднихсистем

хелатномістковоготипунаосновісиметричнихтаасиметричних

дизаміщенихНпіразолівзелектроноакцепторнимигрупамикарбоксильними



оксимнимигідразоннимиякіполягаютьувзаємодії–дизаміщених

карбонільнихпохіднихпіразолузпервиннимиамінамиабогідразидамиу

метанольнихрозчинахЗарозробленимиметодикамиотримановісімнових

лігандівохарактеризованоїхбудовутакислотноосновнівластивості

МетодамиспектрофотометричноготапотенціометричногорНтитруванняЯМРтаЕПРспектроскопіїатакожтамасспектрометріїдослідженопроцесикомплексоутворенняйонів



та

зсинтезованимидизаміщенимипіразолвміснимилігандамиврозчинах

Визначеноскладтаконстантиутвореннякомплекснихчастиноквстановлено

характерїхрозподілувзалежностівідрНтаспособикоординаціїлігандів

Показанощо

длянікелюІІіцинкуІІхарактернимєутвореннямонобіта

триядернихкомплекснихчастинокпричомуунейтральномутаслабколужному

середовищінайстійкішимиєчастинкизіспіввідношеннямМ

іоникупрумуІІвиявляютьсхильністьдоутвореннятетраядерних

частинокприцьомукомплексинаосновілігандівКАтаНКА

дисоціюютьнабіядернікомплекснічастинкиуводнометанольнихрозчинах

введенняазиданіонуякдодатковоголігандупризводитьдостабілізації

тетраядернихкомплекснихчастинокнаосновіКАзтопологією

молекулярноїрешіткищообумовленеїхелектростатичнимекрануванням

Розробленометодикисинтезумонобітаполіядернихкомплексіва

такожкоординаційнихполімерівнаосновіпіразолатнихлігандівзаякими

одержаноновихкоординаційнихсполукзокремановихкомплексівщоє

моделямиактивнихцентрівгідролітичнихензимівЗадопомогоюметодів

елементноготарентгенофазовогоаналізумасспектрометріїІЧтаелектронної

спектроскопіїпідтвердженоїхіндивідуальністьвстановленоїхскладта

способикоординаціїлігандівУрезультатітемплатноїконденсаціїНКАз

ННвприсутностійонівкупрумуІІтанікелюІІодержано

моноібіядернікомплексинаосновітрьохновихлігандів

відкритоланцюговоготипуПродемонстрованопринциповуможливість



використанняасиметричнихпіразольнихлігандівдлясинтезурізнометалічних

тетраядернихкомплексівтипумолекулярнихрешітокде

івикористання

моноядерногокомплексуКА·НОКдляотримання

гетерометалічнихкомплексівзйонамита

Методомрентгеноструктурногоаналізумонокристаліввстановлено

будовукоординаційнихсполукПоказанощо

основнимиструктурнимиблокамиприформуваннібагатоядерних

сполукнаосновінехелатуючихпіразолівєтрикутникизтопологією

азаметалокраунабодефектнімотивискладуТакожнехелатуючі

піразолипроявляютьсхильністьдоутвореннясполуказаметалокраунового

типузтопологієюта

всібіядернікомплексинаосновідизаміщенихНпіразолівмають

молекулярнубудовузпланарнимрозташуваннямпіразолатнихлігандівта

йонівметалівприцьомупіразольнагрупакоординуєтьсядометалубідентатномістковимспособомвусіхбітаолігоядернихкомплексах

увипадкуоксимвміснихдизаміщенихНпіразолівреалізуютьсятри

найбільштиповіспособикоординаціїоксимноїгрупичерезатомнітрогену

черезатомоксигенущоспричиненедепротонуваннямгрупивлужному

середовищімістковакоординаціяоксимноїгрупияка

реалізуєтьсяутриядерномукомплексі–Н

високастійкістьмолекулярнихрешітоккупрумуІІзлігандами

амінноготипуКАізабезпечуєтьсязарахунокутвореннятрьох

хелатнихциклівзкожниміономкупрумуІІіконформаційноїгнучкості

аліфатичнихланцюгів

схильністьпіразольнихлігандівдоутворення×молекулярних

гратокдаєзмогуотриматитетраядернікомплексимідіІІтанікелюІІщо

містятьвакантнідонорнігрупиіможутьбутивикористаніякконструкційні

блокидляотриманняолігоядернихсполукбільшвисокоїядерності



Вивченнякріомагнетохімічноїповедінкибітаполіядернихкомплексів

купрумуІІтамангануІІІвінтервалітемператур–Кдозволило

встановитищо

магнітнаповедінкабагатоядернихсполукзфрагментамитипу

свідчитьпроантиферомагнітнуобміннувзаємодіюопосередковану

піразольнимимісткамиміжатомамиметалувусійобластітемператур

длякомплексівтипумагнітнаповедінкасвідчитьпро

ізотропнийантиферомагнітнийобмінаприпониженнітемператури

спостерігаєтьсязначнийвпливантисиметричногообміну

вбіядернихкомплексахкупрумуІІтамангануІІІреалізуєтьсясильна

антиферомагнітнавзаємодіящообумовленоефективноюпередачеювзаємодії

помеханізмунадобмінуякийзабезпечуєтьсяорбітальнимисистемами

азометиновихгрупатакожпіразолатнихтаоксимнихмістків

Встанвленоособливостівзаємозв’язкуміжструктурнимита

магнітнимивластивостямикомплексівкупрумуІІзтопологією×

молекулярнойрешіткинаосновіпіразолатнихлігандівПоказанощо

найбільшийвнесокузростаннямодулявеличинипараметраобмінної

взаємодіївноситьвідхиленнядіедральнихкутівміжплощиноюгетероциклу

таекваторіальнимиплощинамийонівкупрумуІІδ

А

’таδ

В

’відºта

ºвідповідно

ефективністьпередачімагнітноївзаємодіїміжйонамиметалівзростаєзі

збільшеннямакцепторнихвластивостейліганду



ДослідженнякаталітичнихреакційгідролізупестицидупараоксонетилуРОЕтавнутрішньомолекулярноїтрансестерифікаціїактивованогофосфодіестеру–синтетичногоаналогаРНКоксипропілпнітрофенілфосфату

вприсутностібіядернихкомплексівнаоснові

тазцинкомІІдозволиловстановитикінетичніпараметри

константашвидкостігідролізупсевдопершогопорядкуКМконстанта

Міхаелісатачислооборотіввеличиниякихсвідчатьпровисоку

ефективністькомплексівяккаталізаторіввданихреакціяхЗапропоновано



механізмикооперативноїдіїметалоцентрівуреакціяхгідролізуякікаталізують

цинковігідролази

Встановленощозаміщеніпіразолвміснілігандиєефективними

інгібіторамицинквмісногоензимулужноїфосфатазиїхвведеннясуттєво

уповільнюєреакціюгідролізумонопнітрофенілфосфатуМу

присутностілужноїфосфатазищоможебутипов’язанезблокуванням

біядерногофрагментуактивногоцентруферментукоординованимиатомами

нітрогенупіразолутабоковихзаміснківгетероциклу

Врезультатідослідженнятермічноїповедінкисинтезованих

комплексіврізногоскладутабудовинаосновінехелатуючихпіразолів

продемонстрованощопродуктиїхрозкладуможутьбутивикористаніяк

прекурсоридляотриманнякаталізаторівреакціїелектрохімічноговідновлення

киснющоперебігаєуповітрянихелектродаххімічнихджерелструму