Саф&rsquo;янова Інна Сергіївна, провідний інженер НДЛ &laquo;Фізико-хімія конденсованих систем та міжфазних гра&shy;ниць&raquo; кафедри фізичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка: &laquo;Металокрауни на основі піколін- та хінолінгідроксамових кислот, що міс&shy;тять купрум(ІІ) або кобальт(ІІ/ІІІ) в металомакроциклічному контурі&raquo; (02.00.01 - неорганічна хімія). Спецрада Д

у Київському національному університеті 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

САФ’ЯНОВА ІННА СЕРГІЇВНА

УДК 541.49; 544.135; 546.562; 546.732/.733; 546.66

ДИСЕРТАЦІЯ

МEТAЛOКРAУНИ НA OСНOВI ПIКOЛIН- ТA

ХIНOЛIНГIДРOКСAМOВИХ КИСЛOТ, ЩO МIСТЯТЬ КУПРУМ(ΙΙ) АБО

КOБAЛЬТ(ΙΙ/ΙΙΙ) В МEТAЛOМAКРOЦИКЛIЧНOМУ КОНТУРІ.

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

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

(Саф’янова І.С.)

Науковий керівник, Фрицький Ігор Олегович, доктор хімічних наук,

професор

Київ – 2018

ЗМІСТ

Перелік умовних скорочень 17

Ліганди, що досліджувалися 18

ВСТУП 19

РОЗДIЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД 25

1.1. Загальна інформація про металокрауни 25

1.2. Структурні властивості металокраунів 30

1.2.1 Особливості будови 9-металокраун-3 31

1.2.2 Особливості будови 12-металокраун-4 33

1.2.3 Особливості будови 15-металокраун-5 44

1.2.4 Нові структурні типи металокраунів 49

1.3. Функціональні властивості металлокраунів 51

Стислі підсумки з огляду літератури 60

Список використаних джерел до розділу 1 63

РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА 74

2.1. Вихідні речовини 75

2.2. Методи дослідження синтезованих сполук 75

2.2.1 Елементний аналіз 75

2.2.2 ІЧ-спектроскопія 75

13

2.2.3. ЯМР-спектроскопія 75

2.2.4. Мас-спектрометрія 76

2.2.5. Спектроскопія ЕПР 76

2.2.6. Потенціометричне рН-титрування. 76

2.2.7. Рентгеноструктурний аналіз 77

2.2.8. Круговий дихроїзм 78

2.2.9. Флуоресцентне титрування тіазол-оранжевого (TO) з G

квадруплексною ДНК

78

2.2.10. Термічна стійкість металокраунів 78

2.2.11. Аналіз заміщення інтеркалятора в спектрах флуоресценції (FIDексперимент)

79

2.3. Синтез лігандів 80

2.4. Синтез координаційних сполук 81

Список використаних джерел до розділу 2 88

РОЗДІЛ 3. МЕТАЛОКРАУНОВІ СПОЛУКИ НА ОСНОВІ

КУПРУМ(ΙΙ) ПЕРИФЕРІЙНОГО МЕТАЛУ ТА ГІДРОКСАМОВИХ

КИСЛОТ

90

3.1. Спектральні та фізико-хімічні характеристики гідроксаматних

лігандів та металокараунів на їх основі

90

3.1.1. Дослідження комплексоутворення Сu

ІІ з хінолінгідроксамовою

кислотою

90

3.1.2. Спектральні та фізико-хімічні характеристики гідроксаматних 94

14

металокараунів

3.2. Молекулярна структура N-гідроксипіколінаміду (PicHA) 103

3.3. Молекулярна структура біс-(μ-N-гідроксипіколінамідато)біс-

[біс(N-гідроксипіколінамід)натрію]

105

3.4. Молекулярна структура N-гідроксихінолін-2-карбоксиамід

моногідрату

108

3.5. Гетерометалічні комплекси купруму(ІІ) металокраунового типу з

кальцієм(ІІ) на основі піколінгідроксамової кислоти

110

3.6. Молекулярна будова 15-металокраунів-5 купруму(ΙΙ) з

інкапсульованими кальцієм, неодимом або празеодимом

112

3.7. Молекулярна будова ізоструктурних 15-металокраунів-5

купруму(ΙΙ) з Ln3+ (Dy, Er, Tb, Ho)

119

3.8. Молекулярна будова [Cu10(PicHA-2H)8(H2O)4(ClO4)2](ClO4) 2 124

3.9. Молекулярна будова [Cu7(PicHA-2H)6(Py)8(H2O)](ClO4)2 126

3.10. Молекулярна будова комплексу

[Cu5(QuinHA-2H)4(ClO4)(H2O)4]ClO4

129

Стислі підсумки до розділу 3 132

Список використаних джерел до розділу 3 134

РОЗДІЛ 4. МЕТАЛОКРАУНОВІ СПОЛУКИ НА ОСНОВІ

КОБАЛЬТУ(ІІ, ІІІ) ПЕРИФЕРІЙНОГО МЕТАЛУ ТА

ГІДРОКСАМОВИХ КИСЛОТ

137

15

4.1. Дослідження фізико-хімічних властивостей синтезованих МС на

основі кобальту(ІІ, ІІІ) з гідроксамовими кислотами

137

4.2. Молекулярна будова [CoIII

6(PicHA-2Н)6(py)12](NO3)6 140

4.3. Молекулярна будова[CoII

3CoIII

2(QuinHA-2Н)5(py)10(H2O)](NO3)3 142

4.4. Молекулярна будова [CaCoII

3CoIII

2(QuinHA2H)5(py)10(H2O)2](NO3)5

144

4.5. Молекулярна будова [KCoII

2CoIII

3(QuinHA-2H)5(py)5(H2O)2](NO3)4 146

Стислі підсумки до розділу 4 150

Список використаних джерел до розділу 4 151

РОЗДІЛ 5. ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ МЕТАЛОКРАУНІВ З G4

ДНК

152

5.1. Загальна характеристика G-квадруплексних ДНК 152

5.2. Спектральні властивості досліджуваних металокраунів 156

5.3. Конформаційні зміни G4 антипаралельної структури індуковані

MC

157

5.4. Аналіз флуоресцентного інтеркалярного заміщення (FID) 160

Стислі підсумки до розділу 5 165

Список використаних джерел до розділу 5 166

ВИСНОВКИ 170

Додаток А 172

16

Додаток Б 180

Додаток В 199

ВИСНОВКИ

Розробленометодисинтезузаякимибулоотриманотавиділенов

індивідуальномустаніновихкоординаційнихсполуккупрумуІІта

кобальтуІІІІІметалокрауновоготипузпіколінтахінолінгідроксамовими

кислотамиСкладтаіндивідуальністьотриманихсполукпідтверджено

методамиелементногоаналізутамасспектрометріїтадодатково

охарактеризованометодамиІЧтаелектронноїспектроскопіїМетодом

рентгеноструктурногоаналізумонокристаліввстановленобудову

синтезованихметалокраунівККК

Систематичнодослідженотапроаналізовановпливаксіальнихлігандівна

будовутаконформаційнуздатністьметалокраунівщомістятьцентральні

йонизрізнимиіоннимирадіусами



Продемонстрованощоза

наявностісиметричнорозташованихзобохсторінметаломакроцикла

аксіальнихдонорівцентральнийіоннезалежновідіонногорадіусапрактично

невиходитьзплощиниметалокраунаякийвиявляєпрактичноплоску

конформаціюЯкщожаксіальнілігандирозташованінесиметричновідносно

макроциклічноїпорожнинирізнілігандиїхнеоднаковадентатністьтощото

ступіньвідхиленнявідплощинностіатакожступіньвідхиленняцентрального

атомазплощинимакроциклавизначаєтьсянасампередвідповідністюіонного

радіусаметаларозміруметаломакроциклічноїпорожнини

Врезультатівивченнякомплексоутвореннягідроксаматнихлігандівз

солямикупрумуІІтакобальтуІІзадопомогоюметодівпотенціометричного

рНтитруванняспектрофотометріїмасспектрометріївстановлено

щодлявсіхдослідженихсистемхарактернимєформуваннягомотаабо

гетерометальнихметалокрауновихкомплекснихчастинокзядерністювіддо



Дослідженореакційнуздатністьтермодинамічнодестабілізованих

конформаційнонапруженихп’ятиядернихметалокраунівкупрумуΙΙна

основіпіколінгідроксамовоїкислотищомістятьсуміжнихчленних



хелатнихциклівтавстановленошляхиїхдеградаціїПоказанощопорядз

встановленимранішеявищемутворенняколапсованихядернихструктурв

метаноліДМФАДМСО

прирозчиненнівпіридинівідбуваєтьсяперегрупуваннявсемиядерну

МСструктуру

прирозчиненнівДМФАвідбуваєтьсяутворенняядерного

дискретногокомплексузарахуноккоординаціїіонукупрумуΙΙдо

“периферійного”вакантногодонорноговузлатетраядерного

колапсованогометалокрауназподальшоюагрегацієюдвохядерних

субодиниць

Впершесинтезованотаструктурноохарактеризованогідроксаматні

металокрауниВстановленощопорожнинаметалокраунузіонами

купрумуΙΙтакобальтуΙΙΙΙΙвметаломакроциклічномуконтуріможебути

заповненарозупорядкованимимолекуламирозчинникаабоміститийон

купрумΙΙтакоординованумолекулуводияксупутньогогостя

УпершеотриманокобальтвмісніметалокраунитаметалокрауниПоказанощовзаємодіясолейкобальтуІІзхінолінгідроксамовоюкислотою

всистеміДМФАпризводитьдоутвореннягетеровалентнихІІІІІ

металокраунівКККаувипадкувзаємодіїзпіколінгідроксамовою

кислотоювсистемірозчинниківДМФАутворюєтьсягомовалентний

металокраунКзіонамиСовметаломакроциклічномуконтурі

Продемонстрованощосинтезованіметалокрауниможутьбути

використанівякостісенсорівдлявизначенняквадруплекснихДНК

флуоресцентнимметодомтазадопомогоюспектроскопіїкруговогодихроїзму