Плутенко Максим Олександрович. Назва дисертаційної роботи: "Координаційні сполуки 3d-металів на основі полінуклеативних лігандів оксимно-гідразонового типу"

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

На правах рукопису

Плутенко Максим Олександрович

УДК 546.302 + 54-386 + 547-304.6

КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ 3d-МЕТАЛІВ НА ОСНОВІ

ПОЛІНУКЛЕАТИВНИХ ЛІГАНДІВ ОКСИМНО-ГІДРАЗОНОВОГО

ТИПУ

02.00.01 – неорганічна хімія

Дисертація на здобуття наукового ступеня

кандидата хімічних наук

Науковий керівник –

доктор хімічних наук,

професор Фрицький І.О.

Київ – 2015

2

ЗМІСТ

ЗМІСТ 2

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ 6

ЛІГАНДИ, ЩО ДОСЛІДЖУВАЛИСЯ 7

ВСТУП 8

РОЗДІЛ 1. КОМПЛЕКСИ НА ОСНОВІ ПОЛІНУКЛЕАТИВНИХ

ГІДРАЗИД- ТА ГІДРАЗОНВМІСНИХ ЛІГАНДІВ (ОГЛЯД

ЛІТЕРАТУРИ)

12

1.1. Поліядерні комплекси на основі полінуклеативних гідразид- та

гідразонвмісних лігандів

12

1.1.1. Координаційні сполуки з топологією азаметалокраунів 12

1.1.2. Координаційні сполуки з топологією молекулярних решіток 20

1.1.3. Координаційні сполуки оригінальних топологій 32

1.2. Гідразид- та гідразонвмісні ліганди, що містять оксимну групу 39

1.3. Висновки з огляду літератури 46

РОЗДІЛ 2. СИНТЕЗ ТА ІДЕНТИФІКАЦІЯ ЛІГАНДІВ І

КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК ТА МЕТОДИ ПРОВЕДЕННЯ

ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

49

2.1. Вихідні речовини 49

2.2. Методи дослідження синтезованих сполук 49

2.2.1. Елементний аналіз 49

2.2.2. Мас-спектрометрія 50

2.2.3. Електронна спектроскопія 50

2.2.4. Спектроскопія ЕПР 50

2.2.5. Потенціометричне рН-титрування 51

2.2.6. ІЧ-спектроскопія 52

2.2.7. ЯМР-спектроскопія 52

2.2.8. Магнітні вимірювання 52

2.2.9. Рентгеноструктурний аналіз 53

3

2.3. Синтез лігандів 54

2.4. Синтез координаційних сполук 56

РОЗДІЛ 3. КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ НА ОСНОВІ 2-ОКСИМІНО2-[1-(3,5-ДИМЕТИЛ)ПІРАЗИЛ]-N'-[1-(2-

ПІРИДИЛ)ЕТИЛІДЕН]АЦЕТОГІДРАЗОН (HPOAP) ТА 2-ОКСИМІНО2-(2-ПІРИДИЛ)-N'-[1-(2-ПІРИДИЛ)ЕТИЛІДЕН]АЦЕТОГІДРАЗОН

(HPyOP)

65

3.1. Фізико-хімічні та спектральні властивості досліджуваних лігандів,

можливі способи координації у метало комплексах

65

3.1.1. Молекулярна і кристалічна будова HPOAP 71

3.1.2. Молекулярна і кристалічна будова HPyOP 74

3.2. Комплексоутворення міді(ІІ) з лігандом HPOAP в воднометанольному розчині

76

3.3. Комплексоутворення міді(ІІ) з лігандом HPyOP в воднометанольному розчині.

81

3.4. Особливості перебігу реакцій солей 3d5

−3d10

-металів з HPOAP та

HPyOP, ідентифікація та спектральні характеристики синтезованих

координаційних сполук

86

3.5. Будова та властивості координаційних сполук на основі лігандів

HPOAP та HPyOP

98

3.5.1. Молекулярна та кристалічна будова

[Ni(POAP)(HPOAP)]ClO4·2CH3OH (К1) та

[Zn(POAP)(HPOAP)]ClO4·2CH3OH (К2)

98

3.5.2. Молекулярна та кристалічна будова [Ni(POAP)2]·CH3OH (К3)

[Zn(POAP)2]·CH3OH (К4) та [Cu(POAP)2]·CH3OH (К5)

102

3.5.3. Молекулярна та кристалічна будова

[Cu2(POAP)2(ДМФА)2](ClO4)2·ДМФА (К6)

106

3.5.4. Молекулярна та кристалічна будова

[Zn2Na(PyOP)4(CH3OH)2]ClO4·4CH3OH (K7)

109

4

3.5.5. Молекулярна та кристалічна будова [Zn3(PyOP)4Cl2] (K8) 113

3.5.6. Молекулярна та кристалічна будова [Ni3(Z-PyOP-H)(ZPyOP)Py8](ClO4)3·4Py·2ДМФА (К9) та [Ni3(Z-PyOP-H)(ZPyOP)Py8](ClO4)3·5Py·H2O (К10)

116

Короткі висновки 119

РОЗДІЛ 4. КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ НА ОСНОВІ 2-ОКСИМІНОN'-[1-(2-ПІРАЗИЛ)ЕТИЛІДЕН]ПРОПАНОГІДРАЗОНУ (HPOPyr)

121

4.1. Фізико-хімічні та спектральні властивості досліджуваних лігандів,

можливі способи координації у метало комплексах

121

4.1.1. Молекулярна і кристалічна будова HPOPyr 123

4.2. Комплексоутворення міді(ІІ) з лігандом HPOPyr в воднометанольному розчині

125

4.3. Особливості перебігу реакцій солей 3d5

−3d10

-металів з HPOPyr,

ідентифікація та спектральні характеристики синтезованих

координаційних сполук

127

4.4. Будова та властивості координаційних сполук на основі ліганду

HPOPyr

135

4.4.1. Молекулярна та кристалічна будова [Ni4(POPyr)4(H2O)4](ClO4)4

(K14)

135

4.4.2. Молекулярна та кристалічна будова

[Mn4(POPyr)4(CH3COO)4]·H2O (K16)

138

4.5. Магнітні властивості [Mn4(POPyr)4(CH3COO)4]·H2O (K16) 142

Короткі висновки 144

РОЗДІЛ 5. КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ НА ОСНОВІ 2-

ГІДРОКСИБЕНЗИЛІДЕНО-2-ГІДРОКСИМІНОПРОПАНГІДРАЗИДУ

(H2SOP) ТА 3,5-ДИМЕТИЛПІРАЗИЛ-2-ГІДРОКСИБЕНЗИЛІДЕНО-2-

ГІДРОКСИМІНОАЦЕТОГІДРАЗИДУ (H2POАSP)

146

5

5.1. Фізико-хімічні та спектральні властивості досліджуваних лігандів,

можливі способи координації у металокомплексах

146

5.1.1. Молекулярна і кристалічна будова H2SOP 149

5.1.2. Молекулярна і кристалічна будова H2POАSP 150

5.2. Комплексоутворення цинку, нікелю(ІІ) та міді(ІІ) з лігандом H2SOP

в водно-метанольному розчині

153

5.3. Особливості перебігу реакцій солей 3d5

−3d10

-металів з H2SOP та

H2POASP, ідентифікація та спектральні характеристики синтезованих

координаційних сполук

157

5.4. Будова та властивості координаційних сполук на основі лігандів

H2SOP та H2POASP.

165

5.4.1. Молекулярна та кристалічна будова

[Ni(HPOASP)2]·2CH3OH·0.5H2O (К17) та

[Fe(POASP)(HPOASP)]·CH3OH·0.5H2O (К18)

165

5.4.2. Молекулярна та кристалічна будова [MnІІІ

4MnІІ

2FeІІІ

4(SOPH)6(CH3OH)6(CH3O)6(µ3-O)2]·4H2O (К20)

170

5.5. Магнітні властивості [MnІІІ

4MnІІ

2FeІІІ

4(SOP-H)6(CH3OH)6(CH3O)6(µ3-

O)2] ·4H2O (К20)

175

Короткі висновки 177

ВИСНОВКИ 179

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ 181

Додаток А 193

Додаток Б 194

Додаток В 196

6

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ ТА ПОЗНАЧЕНЬ

ДМСО диметилсульфоксид

ДМФА диметилформамід

КС координаційні сполуки

КЧ координаційне число

МР молекулярна решітка

РСтА рентгеноструктурний аналіз

СПЗ смуга переносу заряду

ЦА центральний атом

ESI-MS, ESI електроспрей мас-спектрометрія

ICP-MS мас-спекрометрія з індуктивно-звязаною плазмою

7

ЛІГАНДИ, ЩО ДОСЛІДЖУВАЛИСЯ

2-оксиміно-2-[1-(3,5-

диметил)піразил]-N'-[1-(2-

піридил)етиліден]ацетогідразид

(HPOAP)

2-оксиміно-2-(2-піридил)-N'-[1-(2-

піридил)етиліден]ацетогідразид

(HPyOP)

2-оксиміно-N'-[1-(2-

піразил)етиліден]пропаногідразид

(HPOPyr)

2-оксиміно-N'-(2-

оксибензиліден)пропаногідразид

(H2SOP)

2-оксиміно-2-[1-(3,5-

диметил)піразил]- N'-(2-

оксибензиліден)ацетогідразид

(H2POASP)

8

ВСТУП

Актуальність теми. Гідразон- та гідразидвмісні ліганди є одними з

найбільш структурно різноманітних та на сьогоднішній день найбільш

активно досліджуваних лігандних систем. Відносна простота синтезу,

можливість контролю геометрії ліганду в широких межах, а також

різноманіття координаційно-хімічних властивостей обумовили широке

застосування даного класу лігандів в аналітичній, біонеорганічній (модельні

системи ферментів) та супрамолекулярній хімії, каталізі та магнетохімії.

Крім того, сполуки цього типу проявляють біологічну активність і знаходять

застосування в фармакології як антибіотики.

В літературі гідразид- та гідразонвмісні сполуки представлені

насамперед мононуклеативними лігандами, що містять в своєму складі лише

один хелатуючий вузол. В той же час ліганди, що здатні зв’язувати два або

більше йонів металів, представлені набагато меншою кількістю сполук.

Однак аналіз літературних даних дозволяє стверджувати, що саме такі

ліганди є найбільш перспективними для отримання поліядерних

координаційних сполук, в тому числі і гетерометалічних.

Використання лігандів, що містять в своєму складі декілька

нееквівалентних донорних вузлів, не лише може значно полегшити

отримання гетерометальних сполук, а й також призвести до появи

супрамолекулярної ізомерії, що є передумовою для прояву більшого

різноманіття структурних типів. Інша принципова можливість розширення

коодинаційно-хімічних властивостей вказаних лігандів, що поки недостатньо

висвітлена в літературі, полягає у введення до їх складу додаткових

потенційно місткових донорних груп, зокрема оксимної, піразинової, тощо.

Таким чином, одержання нових несиметричних полінуклеативних

гідразид- та гідразонвмісних лігандів та вивчення їх координаційно-хімічних

властивостей є актуальною задачею сучасної координаційної хімії,

9

обумовленою необхідністю раціонального пояснення та кращого розуміння

природи і механізму самоорганізації поліядерних координаційних сполук, а

також одержання нових супрамолекулярних мотивів з корисними оптичними,

каталітичними та магнітними властивостями.

Зв’язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Тема

дисертаційної роботи пов’язана з тематичним планом науково-дослідних

робіт Київського національного університету імені Тараса Шевченка

(бюджетна тема “Синтез неорганічних та координаційних сполук для

створення нових функціоналізованих матеріалів” (номер держреєстрації

0111U005046)).

Мета і задачі дослідження. Метою даної роботи було систематичне

вивчення координаціно-хімічних властивостей несиметричних

полінуклеативних гідразонвмісних лігандів, а також розробка зручних

підходів для отримання олігоядерних координаційних сполук на їх основі.

Досягнення даної мети передбачає вирішення наступних задач: аналіз

літературних даних за вказаною тематикою; дизайн нових несиметричних

лігандних систем; синтез серії полінуклеативних гідразонвмісних лігандів,

встановлення їх будови; дослідження комплексоутворення даних лігандів з

іонами 3d-металів у розчинах; розробка методик синтезу цільових

координаційних сполук; встановлення спектроскопічних характеристик

одержаних металокомплексів; дослідження молекулярної та кристалічної

будови зазначених координаційних сполук; вивчення магнетохімічної

поведінки олігоядерних сполук.

Об’єкт дослідження: полінуклеативні несиметричні гідразидвмісні

ліганди та моно- і поліядерні комплекси 3d5

−3d10

-металів на їх основі.

Предмет дослідження: комплексоутворення полінуклеативних

несиметричних гідразидвмісних лігандів з солями 3d5

−3d10

-металів, будова,

спектральні та магнітні властивості одержаних комплексів.

Методи дослідження: потенціометричне та спектрофотометричне рНтитрування, ЯМР-, ЕПР-, електронна та ІЧ-спектроскопія, ESI мас-

10

спектрометрія, рентгеноструктурний аналіз (РСтА), кріомагнетохімічні

дослідження.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше систематично

досліджено координаційно-хімічні властивості полінуклеативних

несиметричних лігандів оксимно-гідразонового типу. Проведено всебічне

дослідження особливостей комплексоутворення йонів 3d5

−3d10

-металів з

даними лігандами у водних розчинах. Досліджено склад і будову утворених

сполук, а для комплексів міді(ІІ) визначено константи стійкості. Встановлено

оптимальні умови утворення дискретних поліядерних гомо- та

гетерометальних комплексів шляхом програмованої самоорганізації у

розчинах.

Синтезовано 20 нових координаційних сполук, у тому числі 12

поліядерних. Розроблено методики синтезу дискретних комплексів

проміжної ядерності ряду топологій, зокрема топології молекулярної

решітки, колапсованої молекулярної решітки та триядерні нікельвмісні

комплекси трикутної форми. За допомогою рентгеноструктурного методу

встановлено факт ізомеризації несиметричного гідразонвмісного ліганду в

ході формування таких триядерних нікельвмісних комплексів. Досліджено

спектральні та магнетохімічні характеристики синтезованих сполук, методом

рентгеноструктурного аналізу встановлено молекулярну та кристалічну

будову лігандів та 14 координаційних сполук.

Практичне значення одержаних результатів. Розроблено нові

методики синтезу моно- та поліядерних сполук цинку, міді(ІІ), нікелю(ІІ) та

мангану(ІІ). На основі результатів мас-спектрометричних досліджень

показано, що деякі з синтезованих моноядерних комплексів на основі даних

лігандів можуть виступати в якості конструкційних блоків для отримання

координаційних сполук більшої ядерності.

Результати досліджень можуть бути використані при підготовці

лекційних курсів та практикумів для студентів хімічних спеціальностей.

11

Особистий внесок здобувача. Основні ідеї, реалізовані в дисертаційній

роботі, були сформульовані науковим керівником д.х.н., проф. Фрицьким І.О.

Постановка досліджень та інтерпретація одержаних результатів була

проведена разом з д.х.н., проф. Лампекою Р.Д. Основний обсяг

експериментальної роботи виконаний здобувачем особисто. Вся теоретична

та синтетична робота проводилась на кафедрі неорганічної хімії Київського

національного університету імені Тараса Шевченка. Первинні

експериментальні дані рентгеноструктурного аналізу, використані в роботі,

були отримані в лабораторії рентгеноструктурного аналізу університету м.

Йоенсуу (Фінляндія) проф. М. Хаукка та науково-технологічного комплексу

«Інститут монокристалів» НАН України проф. О.В. Шишкіним. Масспектрометричні та кріомагнетохімічні дослідження, а також дослідження

комплексоутворення у розчині виконано при участі співробітників

Вроцлавського університету (Польща) під керівництвом проф. Х. Козловські.

Апробація результатів дисертації. Результати представленої роботи

доповідалися на XVIII Українській конференції з неорганічної хімії за

участю закордонних учених (м. Харків, 2011 р.), конференції «Актуальные

проблемы развития химической науки, технологии и образования в

республике Каракалпакстан» (м. Нукус, 2011 р.), ХІІІ та XIV Всеукраїнській

конференції з міжнародною участю студентів та аспірантів “Сучасні

проблеми хімії” (м. Київ, 2012 та 2013 рр.), XIII міжнародному симпозіумі з

неорганічної біохімії (м. Карпач, Польща, 2015 р.).

Публікації. За результатами дисертаційної роботи опубліковано 6

статтей та тези 5 доповідей на національних і міжнародних конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, 5

розділів, висновків та списку використаних джерел (127 найменувань).

Загальний обсяг дисертації становить 192 сторінки друкованого тексту, вона

містить 44 таблиці, 6 схем і 96 рисунків.

ВИСНОВКИ

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

п’ятьновихнесиметричнихполінуклеативнихгідразонвміснихлігандів

Дослідженокомплексоутворенняданихлігандівзіонамиметалів

задопомогоюспектрофотометричноготапотенціометричногорНтитруванняЕПРспектроскопіїтамасспектрометріїВстановленощо

длявсіхдосліджуванихлігандівхарактернимєформуваннямонобіта

триядернихвтойчасякдлята–такожі

тетраядернихкомплекснихчастинокЛігандвиявляєсхильністьдо

формуваннягетерометальнихкомплекснихчастинокскладуММ

та

Розробленометодикисинтезузаякимиотримановіндивідуальному

станіновихкоординаційнихсполукметалівЗадопомогоюІЧспектроскопічнихдослідженьвстановленощовусіхсинтезованих

комплексахаміднагрупалігандабереучастьукоординації

Методомрентгеноструктурногоаналізудослідженобудову

координаційнихсполукзокремамоноядернихтаполіядерних

Встановленощо

вскладімоноядернихсполукдосліджуванілігандикоординуютьсячерез

тридентатнийхелатуючийвузолвузолввипадку

ітаОвузолввипадку

одержанімоноядернікоординаційнісполукимістятьвсвоємускладі

вакантнідонорнівузлиітомуможутьбутивикористаніякконструкційні

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

впроцесіформуваннятриядернихнікельвміснихкомплексів··ДМФАКта··Клігандзазнаєізомеризації

внаслідокякоїзмінюєтьсяконформаціяоксимноїгрупиліганду→



тетраядернісполукиКта

·виявляютьтопологію×

молекулярнірешіткипричомувкомплексіКреалізуєтьсявзаємне

розміщеннялігандівпотипуголовадоголовитахвістдохвостав

тойчасякувипадку–головадохвоста

декаядернийгетерометалічнийзмішановалентнийкомплекс

ІІІ

ІІ

ІІІ

·Кмає

гантелеподібнубудовуіскладаєтьсяздвоходнаковихпентаядерних

субодиницьзв’язанихміжсобоюзадопомогоюдвохмістково

координованихметилатаніонівоксимнагрупавскладікомплексу

координованавмістковийспосіб

Зарезультатамипроведеннямагнетохімічнихдосліджень

встановленощо

втетраядерномукомплексі·

реалізуєтьсяантиферомагнітнавзаємодіяміжпарамагнітнимицентрами

вдекаядернійсполуціІІІ

ІІ

ІІІ



·Креалізуєтьсяантиферомагнітнаобміннавзаємодіявмежах

пентаядерногообмінногокластеруатакожміж

кластерамивмежахдесятиядерноїмолекулиіонита

знаходятьсяувисокоспіновомустаніа–унизькоспіновому

стані