Кац Світлана Василівна, хімік-аналітик НВП &laquo;УКРОРГ - СИНТЕЗ&raquo;: &laquo;Синтез макробіциклічних та псевдомакро- біциклічних комплексів 3d-металів з піразолоксимним реберним фрагментом&raquo; (02.00.01 - неорганічна хімія). Спецрада Д 26.001.03 у Київському національному універ&shy;ситеті 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

Кац Світлана Василівна

УДК 546.302:54-386:544.135:547.77

ДИСЕРТАЦІЯ

СИНТЕЗ МАКРОБІЦИКЛІЧНИХ ТА ПСЕВДОМАКРОБІЦИКЛІЧНИХ

КОМПЛЕКСІВ 3d-МЕТАЛІВ З ПІРАЗОЛОКСИМНИМ РЕБЕРНИМ

ФРАГМЕНТОМ

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

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

 (Кац С.В.)

Науковий керівник член-кореспондент НАН України, доктор хімічних

наук, професор Слободяник Микола Семенович

Київ-2017

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ 16

ВСТУП 17

РОЗДІЛ 1 21

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ 21

1.1 Особливості координаційної хімії піразолу та його азометинових похідних22

1.2 Основні відомості про полі(піразоліл)борати (скорпіонати). 32

1.3 Загальні відомості про клатрохелати та основні методи синтезу. 39

1.3.1. Способи одержання трис-диоксиматних клатрохелатів. 40

1.3.1.1. Темплатний синтез. 40

1.3.1.2. Синтез клатрохелатів з нееквівалентними апікальними фрагментами

(«Направлений синтез» несиметричних клатрохелатів). 41

1.3.1.3 Синтез реберно-несиметричних клатрохелатів. 44

1.3.1.4 «Примусовий» синтез клатрохелатів зі слабкодонорними

галогеноксимними фрагментами. 45

1.3.1.5 Синтез оксимгідразонатних та дигідразонатних клатрохелатів. 46

1.4. Висновки з огляду літератури 50

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 1 52

РОЗДІЛ 2 62

СИНТЕЗ ТА ІДЕНТИФІКАЦІЯ ЛІГАНДІВ І КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК

ТА МЕТОДИ ПРОВЕДЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ 62

2.1 Вихідні речовини 62

2.2. Методи дослідження синтезованих сполук. 63

2.2.1. Елементний аналіз 63

2.2.2. Мас-спектрометрія 63

2.2.3. ІЧ спектроскопія 63

2.2.4.UV-vis спектроскопія 63

2.2.5. ЯМР спектроскопія 64

13

2.2.5.1. DFT розрахунки сигналів в ЯМР спектрах парамагнітних комплексів.

64

2.2.6. Месбауерівська спектроскопія 64

2.2.7. Циклічна вольтамперометрія 65

2.2.8. Магнетохімічні вимірювання. 65

2.2.9. ЕПР дослідження 66

2.2.10. Рентгеноструктурний аналіз (РСтА). 67

2.3 Синтез лігандів 67

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 2 80

РОЗДІЛ 3. 81

АЗОМЕТИНОВІ ПОХІДНІ 1Н-ПІРАЗОЛУ ЯК БУДІВЕЛЬНІ БЛОКИ ДЛЯ

КОНСТРУЮВАННЯ МАКРОБІЦИКЛІЧНИХ СИСТЕМ. 81

3.1. Особливості синтезу лігандів. 81

3.2 Спектральні дослідження синтезованих лігандів. 84

3.3 Молекулярна та кристалічна будова формілгідразиду та азину 3-

ацетилпіразолу 87

3.4 Можливі способи координації синтезованих лігандів. 90

3.5 Короткі висновки. 92

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 3 93

РОЗДІЛ 4. 94

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ГІБРИДНОГО НЕСИМЕТРИЧНОГО

МАКРОБІЦИКЛІЧНОГО КОМПЛЕКСУ КЛАТРОХЕЛАТНОСКОРПІОНАТНОГО ТИПУ ТА ЙОГО НЕМАКРОЦИКЛІЧНОГО

ІНТЕРМЕДІАТУ. 94

4.1 Особливості синтезу та будови несиметричних комплексів клатрохелатноскорпіонатного типу. 94

4.2 Спектральні властивості комплексів Fe(Bd)2(BF2)(BF)(HPzOx) (К1) та

Fe(Bd)2(BF)2(PzOx) (К2) 95

14

4.3 Електрохімічні дослідження комплексів Fe(Bd)2(BF2)(BF)(HPzOx) та

Fe(Bd)2(BF)2(PzOx) 101

4.4 Молекулярна будова комплексів Fe(Bd)2(BF2)(BF)(HPzOx) та

Fe(Bd)2(BF)2(PzOx). 103

4.6 Короткі висновки. 107

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 4 108

РОЗДІЛ 5 109

СИНТЕЗ, БУДОВА ТА ВЛАСТИВОСТІ ПСЕВДОКЛАТРОХЕЛАТНИХ

ТРИС-ПІРАЗОЛОКСИМАТІВ Zn, Fe, Co ТА Mn. 109

5.1 Особливості синтезу псевдомакробіциклічних комплексів. 109

5.2 Спектральні властивості комплексів [М(PzOx)3(BC6H5)]Cl 111

5.2.1 ІЧ спектральні дослідження 111

5.2.3 Електронна спектроскопія 112

5.2.2 LDI мас-спектрометричні дослідження псевдоклатрохелатних триспіразолоксиматів. Дослідження способів іонізації, фрагментації та асоціації

комплексів в газовій фазі. 116

5.3 Молекулярна будова комплексів [М(PzOx)3(BC6H5)]Cl 122

5.4 Електрохімічні дослідження псевдоклатрохелатних комплексів. 126

5.5 Магнітні властивості трис-піразолоксиматів 3d металів 130

5.657Fe Месбауерівська спектроскопія 131

5.7 ЯМР дослідження 133

5.8 ЕПР дослідження комплексу [Mn(PzOx)3(BC6H5)]Cl 138

5.9 Короткі висновки: 144

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 5 146

РОЗДІЛ 6 147

СИНТЕЗ, БУДОВА ТА ВЛАСТИВОСТІ ПСЕВДОКЛАТРОХЕЛАТІВ Co(II),

Fe(II), Mn(II) ТА Zn(II) З ГЕКСАДЕЦИЛБОРАТНИМ АПІКАЛЬНИМ

ФРАГМЕНТОМ 147

15

6.1 Особливості синтезу апікально-функціоналізованих псевдоклатрохелатів.

147

6.2 Спектральні дослідження комплексів. 149

6.2.1 LDI – TOF мас-спектрометричні дослідження. 149

6.2.2 ІЧ спектральні дослідження 151

6.2.3 57Fe Месбауерівська спектроскопія 152

6.2.4 Uv-vis спектроскопічне дослідження. 152

6.3 Молекулярна будова комплексів К7-К10 155

6.4 Магнітні властивості комплексів К8-К10 161

6.5 ЯМР спектральні дослідження комплексів К7-К10 162

6.6 Дослідження магнітних властивостей парамагнітного псевдоклатрохелату

кобальту (ІІ) з гексадецилборатним апікальним фрагментом методом ЯМР

спектроскопії. 164

6.7 Короткі висновки 169

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 6 171

ВИСНОВКИ 173

Додаток А 176

ЯМР спектри лігандів та координаційних сполук 176

Додаток Б 185

Основні кристалографічні параметри, умови проведення рентгеноструктурного

експерименту та результати розрахунків структур лігандів та координаційних

сполук 185

ДОДАТОК В 189

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ 189

16

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

H2PzOx – 3-ацетилпіразол оксим

Bd – α-бензилдіоксим

КЧ – координаційне число

ТП –тригонально-призматична геометрія координаційного поліедру

ТАП – тригонально-антипризматична геометрія координаційного поліедру

MALDI-TOF – матрично активована лазерна десорбція/іонізація

LDI-TOF – лазерна десорбція/іонізація

КР – квадрупольне розщеплення

ІЗ- ізомерний зсув

ЦВА – циклічна вольтамперометрія

TDDFT- часо-залежна теорія функціоналу електронної густини

DFT- теорія функціоналу електронної густини

ПМР – протонний магнітний резонанс

17

ВСТУП

Актуальність роботи. Макробіциклічні комплекси d-металів представляють

особливий клас координаційних сполук, в яких іон металу знаходиться в

порожнині тривимірного каркасного ліганду. Вони привертають увагу дослідників

як в областях фундаментальних досліджень будови та властивостей

координаційних сполук, так і у молекулярному дизайні, дослідженні редокспроцесів, створенні молекулярних магнетиків та каталізаторів. Окремий інтерес

викликають клатрохелати – клітинні комплекси з конформаційно-жорстким

лігандним каркасом, що утворюється на темплаті з іону металу, який в результаті

інкапсулюється в порожнину макробіциклу. Наявність металоцентру, майже

повністю ізольованого від зовнішніх впливів, робить їх перспективними

будівельними блоками в створенні функціональних матеріалів для нанотехнологій,

фотоніки, біоміметики, електрохімічних та магнетохімічних досліджень.

Реалізація самозбірки з простих попередників в досить м’яких умовах синтезу

сприяє використанню клатрохелатів як «молекулярних платформ» для дизайну

поліфункціональних та багатоцентрових супрамолекулярних систем. На даний час

кількість структурних типів клатрохелатів залишається обмеженою і представлена,

в основному, координаційними сполуками на основі α-диоксиматів та

оксимгідразонатів Fe(II), Co(II,III) та Ru(II). Пошук нових лігандних систем,

здатних утворювати макробіциклічні комплекси з більш широким набором металів,

дасть можливість створити нові типи сполук даного ряду та розширити області

застосування клатрохелатів.

Серед хелатуючих лігандів особливий інтерес викликають похідні піразолу.

Координаційні сполуки на їх основі знайшли застосування в аналітичній хімії,

біокаталізі та дослідженні молекулярного магнетизму. Розглядаючи похідні

піразолу в якості координаційно-центрових аналогів α-диоксимів, можна очікувати

утворення нових типів координаційних сполук клатрохелатної структури та

розширення ряду іонів металів, здатних до інкапсулювання та отримання

18

комплексів у високоспіновому стані. Таким чином, дослідження піразолоксимних

лігандів в концепції дизайну макробіциклічних систем відкриває шлях для

створення координаційних сполук з новими функціональними властивостями, що

є актуальною задачею координаційної та супрамолекулярної хімії.

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

№06БФ037-01: “Синтез, просторова будова та функціональні властивості нових

координаційних сполук та нанокомпозитів” (номер держреєстрації 0106U005889).

Мета і задачі дослідження. Метою даної роботи був синтез нових лігандних

систем на основі 3-ацилпіразолів, дослідження їх координаційних властивостей та

можливостей використання в дизайні макробіциклічних та

псевдомакробіциклічних систем, вивчення фізико-хімічних властивостей

отриманих сполук з метою їх практичного застосування.

Для досягнення цієї мети необхідно було вирішити наступні задачі:

проаналізувати літературні дані з метою вибору лігандних систем; синтезувати

цільові ліганди; вибрати методики синтезу і виділення в індивідуальному стані

клатрохелатних та псевдомакробіциклічних комплексів 3d металів; встановити

молекулярну та кристалічну будову, спектральні, магнітні та аніон-рецепторні

властивості синтезованих координаційних сполук.

Об’єкт дослідження: азометинові похідні 3-ацетилпіразолу та синтезовані на

їх основі скорпіонатно-клатрохелатні комплекси Fe (II) та псевдомакробіциклічні

комплекси Co (II), Fe (II), Zn (II) та Mn (II).

Предмет дослідження: умови синтезу, будова, структурні параметри,

спектральні та магнітні властивості одержаних комплексів, іонізація комплексів в

газовій фазі.

Методи дослідження: спектральні (ІЧ, ЕПР, ЯМР, Uv-vis) методи,

Месбауерівська спектроскопія, циклічна вольтамперометрія, мас-спектрометрія

(MALDI-MS та LDI-MS), рентгеноструктурний аналіз (РСтА).

19

Наукова новизна отриманих результатів. Вперше синтезовано

поліндентатні піразольні ліганди з азометиновими замісниками в 3-му положенні.

Вперше отримано нову гібридну макробіциклічну систему, що містить

скорпіонатний фрагмент у складі клатрохелатного комплексу, а також

псевдомакробіциклічні піразолвмісні комплекси з іонами Co(II), Fe(II), Zn(II) та

Mn(II), в яких галогенід-іон виступає в ролі псевдозшиваючого фрагменту.

Досліджено спектральні характеристики синтезованих сполук, особливості

іонізації комплексів в газовій фазі, отримано 15 нових сполук, з яких методом

рентгеноструктурного аналізу встановлено молекулярну та кристалічну будову 10

координаційних сполук та 2 лігандів

Практичне значення роботи. Комплекси, досліджені в даній роботі,

представляють новий тип гібридних клатрохелатно-скорпіонатних та

псевдоклатрохелатних сполук, які до цього часу не були відомі. Особливості

будови та магнетохімічні властивості дозволяють розглядати дані сполуки як

молекулярні платформи для створення магнітних зондів та молекулярних магнітів.

Особистий внесок здобувача. Основний об’єм експериментальної роботи,

синтез вихідних речовин виконані здобувачем особисто. Постановку мети

дослідження виконано спільно з науковим керівником д.х.н., проф. М.С

Слобдяником. Постановка задач досліджень, розробка методик, обговорення та

аналіз результатів, формування загальних висновків дисертації проводились

спільно з науковим консультантом к.х.н., доц. Павленко В. О. та обговорювались з

д.х.н. О.А. Варзацьким та к.х.н. Пєнковою Л.В.

Автор щиро вдячний проф. Я.З. Волошину за допомогу в дослідженнях та

обговоренні результатів роботи. Здобувач висловлює подяку за надану допомогу у

проведенні ЯМР-спектроскопічних досліджень - к.х.н В. Новікову, рентгеноструктурного аналізу - к.х.н. А.В. Вологожаніній (ИНЕОС РАН), к.ф.-м.н. Е.В.

Польшину за проведення ЯГР (57FeМесбауерівська) спектроскопічних досліджень

(Інститут металофізики НАН України), к.х.н. О.В. Северинівській за проведення

MALDI-TOF мас-спектрометричних досліджень (Інституті хімії поверхні НАН

України) та к.х.н. М. Азарху за проведення ЕПР дослідження та обробку отриманих

20

результатів (Huygens-Kamerlingh Onnes Laboratory, Department of Physics, Leiden

University)

Апробація результатів дисертації. Результати представленої роботи

доповідалися на Всеукраїнській конференції студентів та аспірантів "Хімічні

Каразінські читання – 2012" (ХКЧ’12) (м. Харків, 2012 р.), тези доповідей на

Всеукраїнській конференції молодих вчених з міжнародною участю “Хімія, фізика

та технологія поверхні” (травень 2012, Київ), 40th International Conference on

Coordination Chemistry (ICCC-40), (Валенсія, 2012 р), 6th International Symposium

«Supramolecular Systemsin Chemistry and Biology» (Strasbourg, 2012), XII

International Symposium on Inorganic Biochemistry Collaboration and Beyond

(Wrocław, 2013) XIX Украинская конференция по неорганической химии с

участием зарубежных ученых (Одеса, 2014), 22d Benelux EPR Society Meeting,

(Maastricht, May 22nd, 2014).

Публікації. За результатами дисертаційної роботи опубліковано 7 статей та

тези 6 доповідей на національних і міжнародних конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, 6 розділів,

висновків, списку використаних джерел (148 найменувань), та 2 додатків.

Загальний об`єм дисертації складає 156 сторінок друкованого тексту. Вона містить

16 таблиць, 12 схем та 68 рисунків

ВИСНОВКИ

Впершесинтезованоновихазометиновихпохіднихацетилпіразолу

якієперспективнимилігандамидляконструюваннямакробіциклічнихта

псевдомакробіциклічнихсистемПоказанощомакроциклічнікомплексина

основіацетилпіразолоксимуможутьпоєднувативсобіфрагментидвох

класівсполук–трисдиоксиматівтрисдиімінатівметалівтаполіпіразоліл

боратів

Розробленометодикисинтезутавпершесинтезованігібридний

комплексклатрохелатноскорпіонатноготипуйогонемакроциклічний

інтермедіаттановихборозшитихпсевдоклатрохелатнихтриспіразолоксиматнихкомплексівтазароматичнимта

аліфатичнимапікальнимфрагментомВизначеніумовидляутворення

піразолілборатногофрагментувжепіслякоординаціїпіразолудоатому

металу

МетодомРСтАвизначенамолекулярнабудовадвохлігандівта

комплекснихсполукПоказанощо

геометріякоординаційногополіедругібридногокомплексу

клатрохелатоскорпіонатноготипутайого

немакроциклічногоінтермедіатуєпроміжноюміж

тригональнопризматичноютатригональноантипризматичноюасередні

довжинизв’язківхарактернідлянизькоспіновихсиметричних

клатрохелатівзалізаІІ

псевдоклатрохелатнаструктуратриспіразолоксиматнихкомплексів

Мстабілізованазарахунокводневогозв’язуванняаніона

хлоруйонрецепторнимтриспіразольнимфрагментомЦентральнийатом

металузнаходитьсявкоординаційномуоточенніагеометрія

координаційногополіедрублизькадотригональнопризматичної

впсевдоклатрохелатнихкомплексахтацентральні

йонизнаходятьсяувисокоспіновомустаніщоєнехарактернимдляраніше



відомихклатрохелатівЦепояснюєтьсянезвичнимтригональнопризматичнимоточеннямцентральногоіонатаздатністюлабільноготриспіразольногофрагментудорозширеннятастисканнявздовжпсевдоосі

обертанняСщодаломожливістьінкапсулюватийониметаліву

високоспіновомустані

гексадецилборатнийтриспіразолоксиматкобальтуіснуєувиглядідвох

поліморфівαтаβкристалічнабудоваякихвідрізняється

конформацієюліпофільноголанцюгавідноснозшиваючогоатомуборувся

транс–дляαтагошнавколопершогозв’язкудляβ

Дослідженіспектральніелектрохімічнітамагнетохімічнівластивості

псевдоклатрохелатнихтриспіразолоксиматівВиявленощо

іонізаціяпсевдоклатрохелатнихтриспіразолоксиматіввумовах

маспектрометричногоекспериментувідбуваєтьсяшляхомгетеролітичної

дисоціаціїцихіоннихасоціатівзутвореннямхлоридіонівтаборовмісних

триспіразолоксиматнихкатіонів––





Утворенінемакроциклічні

триспіразолоксиматнічастинкинестійкітаабозазнаютьфрагментаціюз

відщепленнямодногозтрьохреберниххелатуючихфрагментівабояк

триподнітриспіразольнілігандикоординуютьсядоіонувідповідногометалу

утворюючинезвичнібіядернікомплекси

велектроннихспектрахпсевдоклатрохелатівтасмуги

переходівзміщуютьсявближнійінфрачервонийдіапазонщохарактернодля

високоспіновогостануданихіоніввпсевдооктаедричномукоординаційному

оточенні

іонСонезазнаєокисненнявдіапазонівіддомВ

температурнізалежностіефективнихмагнітнихмоментівтамагнітної

сприйнятливостідляпарамагнітнихпсевдоклатрохелатівферумутамангану

характернідлянеспаренихпарамагнітнихцентрівзіспіномта

відповідноВідсутністьобміннихвзаємодійможнапояснитивіддаленістю

інкапсульованихпарамагнітнихцентріводинвідодногоДля

псевдоклатрохелатівкобальтуспостерігаєтьсяградієнтнезниження



магнітногомоментузізниженнямтемпературиТакаповедінкаєхарактерною

длясполукзізначноюмагнітноюанізотропієютавеликиморбітальним

вкладом

МетодомЕПРспектроскопіїдлякомплексу

визначенопараметррозщепленнявнульовомуполі−ГГцякеє

найбільшимзвідомихзначеньдляшестикоординованогозтаабо

донорнимиатомами

Гексадецилборатнийтриспіразолоксиматкобальтудемонструє

надзвичайновисокіпарамагнітнізсувивЯМРспектрахзпереважним

псевдоконтактнимвкладомЗадопомогоюметодуЯМРспектроскопіїта

теоретичнихрозрахунківрозрахованівеличинитензоруанізотропії

магнітноїсприйнятливостітарозщепленнявнульовомуполіОтримані

значенняΔχ⋅м

моль

та–см–

єнайбільшимисеред

високоспіновихкомплексівкобальтущоразомзособливостямибудовита

методомсинтезудозволяєрозглядатиданийкомплексвякостіперспективної

магнітноїмітки