

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

ДАВИДЕНКО ЮЛІЯ МИХАЙЛІВНА



УДК 546.302 - 386 + 547.77

**КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ 3d-МЕТАЛІВ З НЕХЕЛАТУЮЧИМИ
ПІРАЗОЛЬНИМИ ЛІГАНДАМИ**

02.00.01 – неорганічна хімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

КИЇВ – 2012

Дисертація на правах рукопису.

Робота виконана на кафедрі неорганічної хімії хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор
Фрицький Ігор Олегович,
Київський національний університет
імені Тараса Шевченка,
завідувач кафедри фізичної хімії

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Калібабчук Валентина Олександрівна,
Національний медичний університет
ім. акад. О. О. Богомольця, м. Київ,
завідувач кафедри загальної хімії

кандидат хімічних наук,
старший науковий співробітник
Орисик Світлана Іванівна,
Інститут загальної та неорганічної хімії
імені В. І. Вернадського НАН України, м. Київ,
старший науковий співробітник

Захист дисертації відбудеться « 26 » березня 2012 р. о 14⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.001.03 Київського національного університету імені Тараса Шевченка за адресою: 01601, м. Київ, вул. Володимирська, 64, хімічний факультет, Велика хімічна аудиторія.

Із дисертацією можна ознайомитись у Науковій бібліотеці імені М. О. Максимовича, Київського національного університету імені Тараса Шевченка за адресою: 01601, м. Київ, вул. Володимирська, 58.

Автореферат розіслано « » _____ 2012 р.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради, д.х.н., професор



О. В. Іщенко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Піразол та його похідні представляють великий клас лігандів, які використовуються у різних областях координаційної, біонеорганічної, супрамолекулярної хімії та в молекулярній електроніці. Координаційні сполуки на основі піразолів можуть слугувати прекурсорами для отримання ефективних електрокаталізаторів, створення паливних елементів, хімічних джерел струму та електрохімічних сенсорів. Депротонування молекул піразолу і його аналогів призводить до утворення піразольних містків, які здатні ефективно забезпечувати обмінну взаємодію між йонами металів і формувати бі- та поліядерні комплекси. Тому для піразоловмісних сполук слід очікувати прояву цікавих магнітних властивостей, що й обумовило їх застосування у молекулярному магнетизмі.

Більшість із відомих на сьогоднішній день поліядерних піразолатних комплексів було одержано на основі заміщених піразолів, які містять додаткові донорні групи у 3-му та 5-му положеннях гетероциклу. Такі ліганди здатні утворювати стійкі біядерні *bis*(хелатні) комплекси з іонами багатьох металів, які знайшли широке застосування в біонеорганічній хімії переважно для моделювання біметалічних активних центрів ферментів. Як правило, застосування зазначених лігандних систем призводить до утворення біядерних сполук, оскільки наявність двох хелатуючих вузлів у складі лігандів обмежує можливість утворення комплексів більшої ядерності. Крім того, 3,5-заміщені піразольні сполуки є дуже добре вивченою групою лігандів. З іншого боку, прості нехелатуючі піразолатні ліганди, що не мають донорвмісних замісників у 3-му та 5-му положеннях, виявляють здатність до утворення дискретних поліядерних комплексів та координаційних полімерів в результаті процесів спонтанної супрамолекулярної самоорганізації в одну синтетичну стадію. Однак, процеси самоорганізації за участю піразольних лігандів, що призводять до утворення поліядерних сполук, досліджені недостатньо. Що стосується нехелатуючих піразольних лігандів, які містять донорні замісники у 4-му положенні, то до цього часу такі системи взагалі не досліджувалися.

Характерно, що усі описані поліядерні комплекси на основі піразолів були отримані в результаті традиційного синтезу з розчинів солей металів. Однак, в останні роки було продемонстровано великий потенціал методу окисного розчинення металу для отримання поліядерних сполук. Оскільки раніше не було проведено порівнянь різних синтетичних підходів для отримання сполук високої ядерності, дослідження та порівняння процесів самоорганізації, які відбуваються в умовах окисного розчинення металу, традиційного та електрохімічного синтезу на прикладі піразолатних систем, є актуальною дослідницькою задачею.

Таким чином, вибір оптимальної стратегії для отримання поліядерних комплексів з піразолами та їх дослідження дадуть змогу одержати нові функціональні молекулярні матеріали, дискретні супрамолекулярні архітектури та координаційні полімери.

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: “Нові наноструктурні матеріали для створення каталізаторів, сорбентів, сенсорів, молекулярних магнетиків, квазікристалів та оксидних сплавів ” (№ Держреєстрації 0106U005893) та “ Фізико-хімія металовмісних та вуглецевих наноматеріалів для сучасних технологій та вирішення екологічних проблем ” (№ Держреєстрації 0111U006260).

Мета і задачі дослідження. Розробити методики синтезу та одержати комплексні сполуки і координаційні полімери 3d-металів з нехелатуючими піразольними лігандами. Встановити будову синтезованих сполук, дослідити спектральні характеристики, магнітні властивості, а також з'ясувати можливості їх практичного використання.

Для досягнення цієї мети необхідно було вирішити такі задачі: проаналізувати літературні дані; розробити зручні методики синтезу та виділити в індивідуальному стані координаційні сполуки з досліджуваними лігандами зі специфічною молекулярною топологією; дослідити будову синтезованих комплексів, а також їх спектральні, магнітні, термічні та електрокаталітичні властивості.

Об'єкт дослідження: координаційні сполуки 3d-металів на основі нехелатуючих піразольних лігандів.

Предмет дослідження: синтез, будова та властивості (спектральні, магнітні, термічні, електрокаталітичні) координаційних сполук 3d-металів з нехелатуючими піразолами.

Методи дослідження: рентгеноструктурний та рентгенофазовий аналіз, спектральні (ІЧ, ЕСП, ЕПР, ЯМР) методи, мас-спектрометрія MALDI (GALDI) та ESI, криомагнетохімічний метод, термогравіметрія, потенціометрія.

Наукова новизна одержаних результатів. Уперше проведено порівняння різних синтетичних підходів до одержання координаційних сполук на прикладі системи “мідь - піразоловмісний ліганд”. Досліджено особливості взаємодії міді з піразольними лігандами в неводних розчинах, встановлено фактори впливу на склад і будову отриманих багатоядерних координаційних сполук і оптимальні умови їх отримання. Доведено, що ядерність комплексів залежить від способу синтезу і є вищою у випадку окисного розчинення металу і меншою у разі використання солей Cu(II). Розроблено нові методики синтезу поліядерних комплексів на основі 9-азаметалокраун-3 фрагментів з використанням міді як вихідної речовини. Показано, що перспективним окисником для одержання багатоядерних сполук міді є солі Cu(II).

Синтезовано 22 нові координаційні сполуки, більшість з яких є поліядерними. Методом рентгеноструктурного аналізу встановлено їх будову. Виявлено, що використання заміщених у четвертому положенні 3,5-диметил-1*H*-піразолів дало змогу синтезувати полімерні сполуки поруватої будови.

Досліджено спектральні та магнітні характеристики синтезованих сполук та виявлено, що їх композити з вуглецевим матеріалом СІТ-1 можуть слугувати каталізаторами в реакціях електровідновлення кисню. Додатково показано, що в результаті термічного розкладу піразоловмісних комплексів та їх композитів із СІТ-1 в інертній атмосфері утворюється мідь у вигляді дзеркала.

Практичне значення одержаних результатів. Розроблено нові методики синтезу моно- та поліядерних сполук і координаційних полімерів 3d-металів з нехелатуючими піразоловмісними лігандами. Отримані дані становлять інтерес для вирішення проблеми створення функціональних матеріалів – молекулярних магнетиків та каталізаторів електровідновлення кисню. Модифікація вуглецевих матеріалів продуктами термічного розкладу піразоловмісних комплексів міді різної ядерності дозволяє отримувати каталізатори реакції електрохімічного відновлення кисню, що перебігає у повітряних електродах хімічних джерел струму. Результати дослідження можуть бути використані при підготовці лекційних курсів та практикумів з координаційної хімії для студентів хімічних спеціальностей університетів.

Особистий внесок здобувача. Основні ідеї, реалізовані в дисертаційній роботі, були сформульовані науковим керівником д.х.н., проф. І. О. Фрицьким та к.х.н., доц. В. О. Павленком. Постановка задачі досліджень та інтерпретація одержаних результатів була проведена разом із науковим керівником та к.х.н., доц. В. О. Павленком. Основний обсяг експериментальної роботи та обробка отриманих експериментальних даних виконані здобувачем особисто. Вся теоретична та синтетична робота проводилась на кафедрі неорганічної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Рентгеноструктурний аналіз та криомагнетохімічні вимірювання проводилися в Інституті неорганічної хімії університету м. Геттінген (Німеччина) доктором С. Діхертом та доктором С. Демешко. Мас-спектрометричні дослідження проводилися в Інституті хімії поверхні НАН України к.х.н. С. Снегірьом. Дослідження термічної стійкості отриманих сполук виконано за участю провідного інженера Київського національного університету імені Тараса Шевченка Т. Вербецької та співробітників Вроцлавського університету (Польща) під керівництвом проф. Х. Козловскі. Запис ІЧ-спектрів виконано інженером кафедри неорганічної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка О. Ліціс.

Каталітичну активність композитів досліджено в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України (м. Київ) разом із А. В. Ткаченко та д.х.н. Ю. К. Пірським.

Апробація роботи. Основні результати роботи було повідомлено в доповідях на таких наукових конференціях: ІХ Всеукраїнська конференція студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії” (Київ, 2008 р.), XVII Українська конференція з неорганічної хімії (Львів, 2008 р.), Macro- and Supramolecular Architectures and

Materials (MAM-08) (Дюсельдорф, ФРН, 2008 р.), Vth International Symposium “Supramolecular Systems in Chemistry and Biology” (Київ, 2009 р.), X Всеукраїнська конференція студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії” (Київ, 2009 р.), XII Всеукраїнська конференція студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії” (Київ, 2011 р.), XIII наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2011” (Львів, 2011р.), конференція “Актуальные проблемы развития химической науки, технологии и образования в Республике Каракалпакстан” (Нукус, Узбекистан, 2011 р.).

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 5 статей у міжнародних фахових журналах та 8 тез доповідей.

Структура і обсяг роботи. Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних літературних джерел (236 посилань) та додатків (А, Б і В). Загальний обсяг дисертації становить 218 сторінок машинописного тексту; у ній міститься 17 таблиць, 58 рисунків та 10 схем.

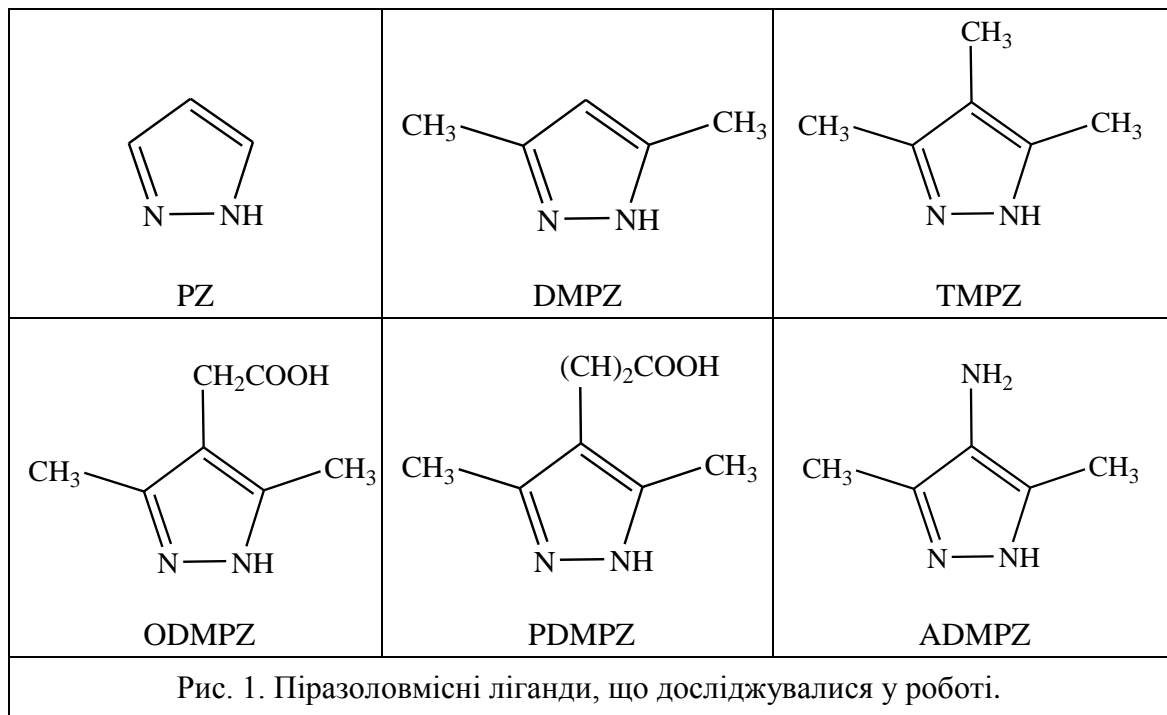
ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету та задачі дослідження, відображено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів.

Перший розділ дисертації присвячено аналізу наукової літератури за темою дисертаційної роботи. Зіставлено електронну будову та фізико-хімічні властивості піразолів з іншими азолами. Класифіковано та розглянуто особливості будови 230 координаційних сполук 3d-металів із 3,4,5-заміщеними піразольними лігандами, в яких останні проявляють монодентатний і N1,N2-бідентатно-містковий тип координації, що призводить до утворення моно-, бі- та поліядерних комплексів з лінійними триядерними та нелінійними багатоядерними мотивами. Проаналізовано переваги та недоліки різних методів синтезу багатоядерних координаційних сполук з піразолами. Окреслено сфери практичного використання комплексів на основі піразолів, зокрема як магнітних матеріалів, а також у біонеорганічній та супрамолекулярній хімії. Обґрунтовано вибір об'єктів дослідження та сформульовано задачі роботи.

У **другому розділі** наведено експериментальні методики синтезу лігандів, які використано в роботі (рис. 1), та відповідних комплексів на їх основі. Координаційні сполуки отримували трьома методами, які наведено в таблиці 1.

Третій розділ присвячено встановленню закономірностей розчинення порошку міді у неводних розчинах (ДМФА, ДМСО, CH₃CN, CH₃OH) піразольних лігандів (PZ, DMPZ, TMPZ) у присутності солей амонію (NH₄X, де X = Cl, Br, C₂O₄, NCO, CH₃COO, NCS) чи солей Cu(II).



Таблиця 1

Методи синтезу координаційних сполук 3d-металів із піразольними лігандами

Система	Ліганд (L)	Аніон (X)	Розчинник (Solv)
Метод окисного розчинення металу 1. $\text{Cu} - \text{L} - \text{NH}_4\text{X} - \text{Solv} (\text{O}_2)$ 2. $\text{Cu} - \text{L} - \text{CuX}_2 - \text{Solv} (\text{O}_2/\text{N}_2)$	PZ, DMPZ, TMPZ	Cl, Br, C_2O_4 , NCO, NCS, CH_3COO	CH_3CN , ДМФА, ДМСО
Електрохімічний метод $\text{Cu} - \text{L} - \text{NH}_4\text{X} - \text{Solv} (\text{O}_2)$	PZ, DMPZ	Cl, Br, CH_3COO	CH_3CN , ДМФА
Традиційний метод $\text{MX}_2 - \text{L} - \text{Solv} (\text{O}_2)$	DMPZ, ODMPZ, PDMPZ, ADMPZ	Cl, Br, C_2O_4 , NCO, CH_3COO , NCS, NO_3 , ClO_4	ДМФА, CH_3OH , H_2O

Розчинення міді в присутності солей амонію (система 1, табл.1) триває від однієї до чотирьох діб у випадку використання ДМФА чи ДМСО, а в ацетонітрилі чи метанолі – протягом більшого часу. Проведене порівняльне дослідження розчинення міді в неводних розчинниках (ДМФА, CH_3OH) у присутності солей $\text{Cu}(\text{II})$ показало, що розчинення металу в такому випадку відбувається значно швидше, навіть в інертній атмосфері (система 2, табл.1). Дослідження процесів, що відбуваються в розглянутих системах показали, що окиснення Cu^0 до Cu^{2+} проходить через стадію утворення сполук $\text{Cu}(\text{I})$. Окисником по відношенню до міді може виступати не лише кисень повітря, а й солі $\text{Cu}(\text{II})$, які здатні ефективно впливати на її розчинення, взаємодію з вихідними реагентами та формування

багатоядерних комплексів. Це було доведено експериментально на прикладі системи **Cu – CuCl₂ – DMPZ / PZ – ДМФА (N₂)**. Зміну забарвлення розчинів від зеленого до блідо-жовтого та розчинення міді спостерігали за 2-5 хв. Через 2 доби в розчинах утворювалися білі дрібнокристалічні сполуки $\text{Cu}_3^{1+}\text{L}_3$, де L – 1*H*-піразол чи 3,5-диметил-1*H*-піразол.

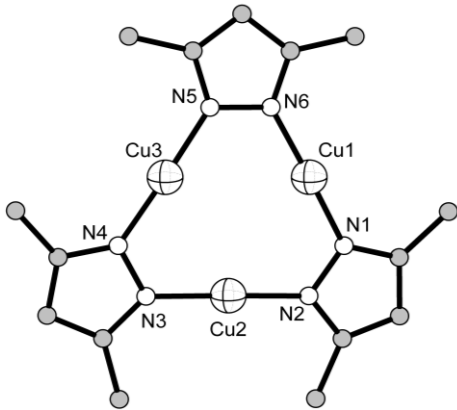


Рис.2. Будова сполуки $\text{Cu}_3^{1+}(\text{DMPZ-H})_3$

Методом рентгеноструктурного аналізу було підтверджено, що при взаємодії міді з 3,5-диметил-1*H*-піразолом у присутності CuCl_2 в інертній атмосфері утворюється сполука $\text{Cu}_3^{1+}(\text{DMPZ-H})_3$ (рис.2) з топологією 9-азаметалокраун-3 (9-azaMC-3). Подальший контакт сполук Cu(I) із такою топологією з киснем повітря призводить до утворення комплексів Cu(II) типу $\text{Cu}_3\text{L}_3(\mu_3\text{-OH})$, що містять місткові гідроксогрупи у металомакроциклічних порожнинах (схема 1).

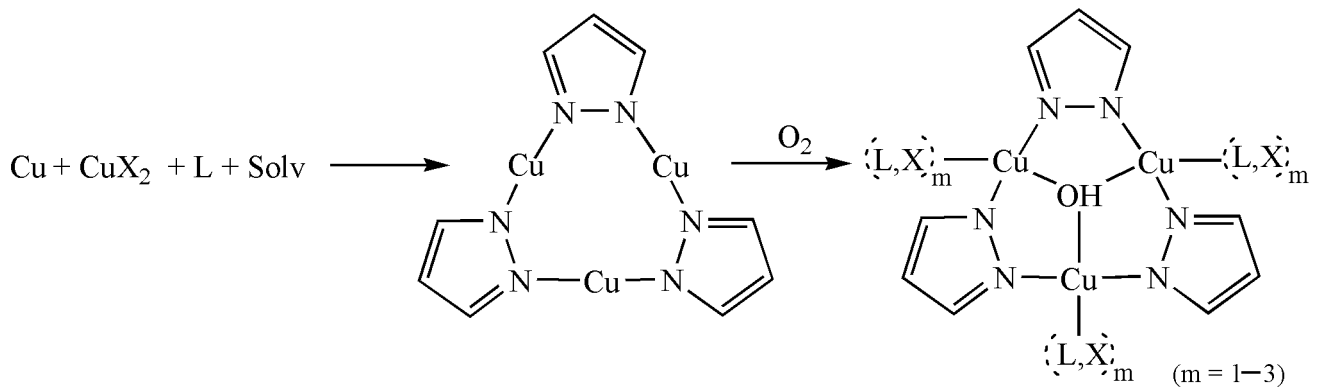


Схема 1. Утворення базових структурних фрагментів Cu_3L_3 та $\text{Cu}_3\text{L}_3(\mu_3\text{-OH})$.

У випадку з 1*H*-піразолом в результаті окиснення киснем повітря проміжної сполуки Cu(I) утворюється комплекс Cu(II) зеленого кольору складу $[\text{Cu}_3(\text{PZ-H})_3(\text{OH})(\text{PZ})_2\text{Cl}_2(\text{ДМФА})][\text{Cu}_3(\text{PZ-H})_3(\text{OH})(\text{PZ})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{ДМФА}$ **K9**. Будова **K9** зображена на рис.3, А. Основним структурним фрагментом комплексу **K9** є інвертований азаметалокрауновий фрагмент (9-azaMC-3) $\text{Cu}_3\text{L}_3(\mu_3\text{-OH})$, який утворений трьома атомами міді та трьома бідентатно-містково координованими піразольними лігандами, що розміщуються навколо гідроксоаніону. Такий $\text{Cu}_3\text{L}_3(\mu_3\text{-OH})$ фрагмент є найпоширенішим у структурах поліядерних піразолатних комплексів. Його було виявлено і в інших досліджених нами системах.

Так, у системі **Cu – DMPZ – NH₄CH₃COO – NH₄NCS – ДМФА (O₂)** утворюється комплекс катіонно-аніонної природи $[\text{Cu}_3(\text{DMPZ-H})_3(\text{ДМФА})_4(\text{OAc})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})][\text{Cu}_3(\text{DMPZ-H})_3(\text{ДМФА})(\text{NCS})_3(\text{OH})]$ **K20** (рис.3, Б). Основою структури катіонної та аніонної частин комплексу є згадуваний фрагмент (9-azaMC-3) $\text{Cu}_3\text{L}_3(\mu_3\text{-OH})$.

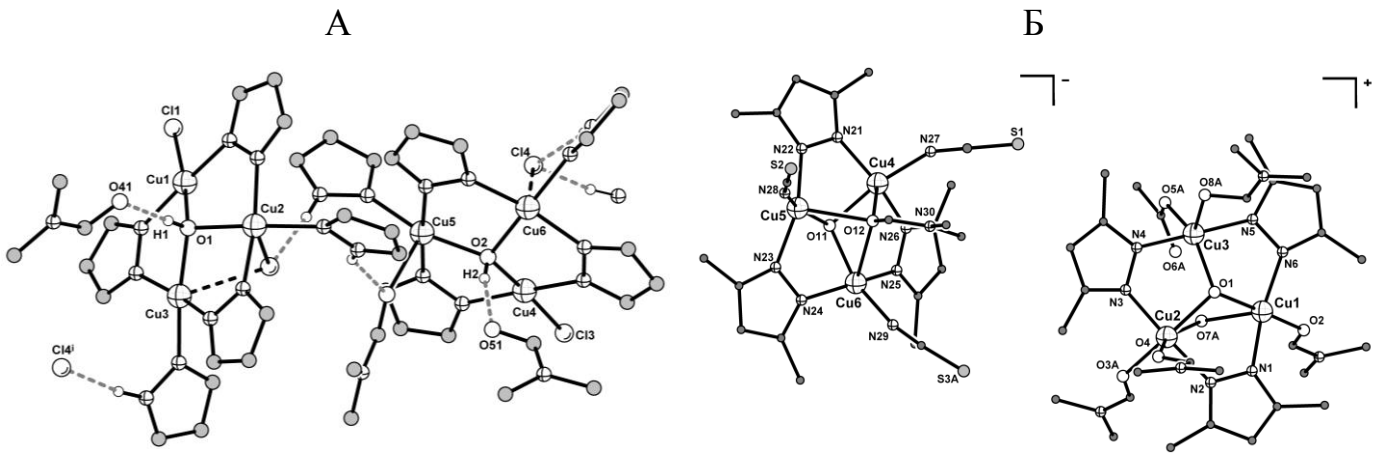
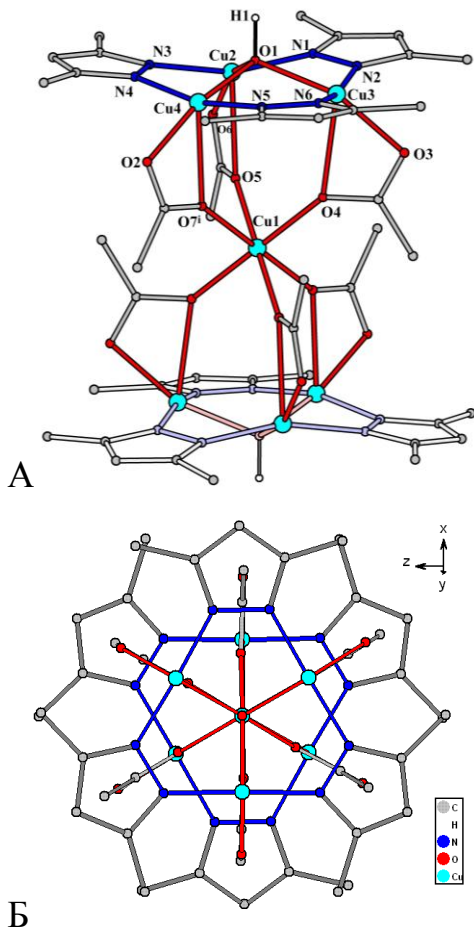


Рис.3. Будова комплексів Cu (II)

$[\text{Cu}_3(\text{PZ-H})_3(\text{OH})(\text{PZ})_2\text{Cl}_2(\text{DMF})][\text{Cu}_3(\text{PZ-H})_3(\text{OH})(\text{PZ})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{DMF}$ **K9** (А),
 $[\text{Cu}_3(\text{DMPZ-H})_3(\text{DMF})_4(\text{OAc})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})][\text{Cu}_3(\text{DMPZ-H})_3(\text{DMF})(\text{NCS})_3(\text{OH})]$ **K20** (Б).

Рис.4. Будова сполуки **K7** (А) та проекція її на вісь у (Б).

Взаємодією моногідрату ацетату Cu(II) з розчином 3,5-диметил-1*H*-піразолу в ДМФА було отримано гептаядерний комплекс $\text{Cu}_7(\text{DMPZ-H})_6(\text{OAc})_6(\text{OH})_2$ **K7** молекулярної будови (рис.4, А). Він сформований за рахунок приєднання двох 9-азаМС-3 фрагментів $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\kappa_2\text{-DMPZ})_3]^{2+}$ до центрального атома Cu1 за допомогою хелатно-місткових ацетат-аніонів з утворенням кластеру, який за формою нагадує пісочний годинник. У ньому два триядерних фрагмента розміщуються в двох паралельних площинах один навпроти іншого у вигляді тригональної антипризми (рис.4, Б).

Методом окисного розчинення міді в системі **Cu – DMPZ – CuBr₂ / NH₄Br – ДМФА (O₂)** добуто гексядерний комплекс $\text{Cu}_6(\text{OH})_3(4\text{-бром-DMPZ})_6\text{Br}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})_2$ **K12** із топологією 18-азаМС-6, в якому реалізується циклічна послідовність $(-\text{Cu-N-N-})_6$ (рис.5, А). Цікавим виявився факт бромовання диметилпіразолу по четвертому положенню, де бромуючим агентом виступив купрум (II) бромід.

При використанні амоній броміду в умовах електрохімічного синтезу було отримано восьмиядерний комплекс $\text{Cu}_8(\text{DMPZ-H})_7(\text{OH})_2(\text{O})_2\text{Br}_3(\text{DMF})_4$ **K25** (рис.5, Б). Аналіз взаємного розміщення йонів Cu^{2+} та аніонів ліганду DMPZ в цьому комплексі вказує на топологію 18-азаМС-6, ускладнену докоординацією біядерного фрагменту $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-DMPZ})]$.

Також восьмиядерний комплекс $\text{Cu}_8(\mu_3\text{-O})(\text{DMPZ-H})_8(\text{NCO})_2(\text{OAc})_2$ **K21** (рис.5, В), але з іншою будовою (24-azaMC-8), в якій реалізується циклічна послідовність $(-\text{Cu-N-N-})_8$, було отримано в системі $\text{Cu} - \text{DMPZ} - \text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO} - \text{NH}_4\text{NCO} - \text{CH}_3\text{CN} (\text{O}_2)$.

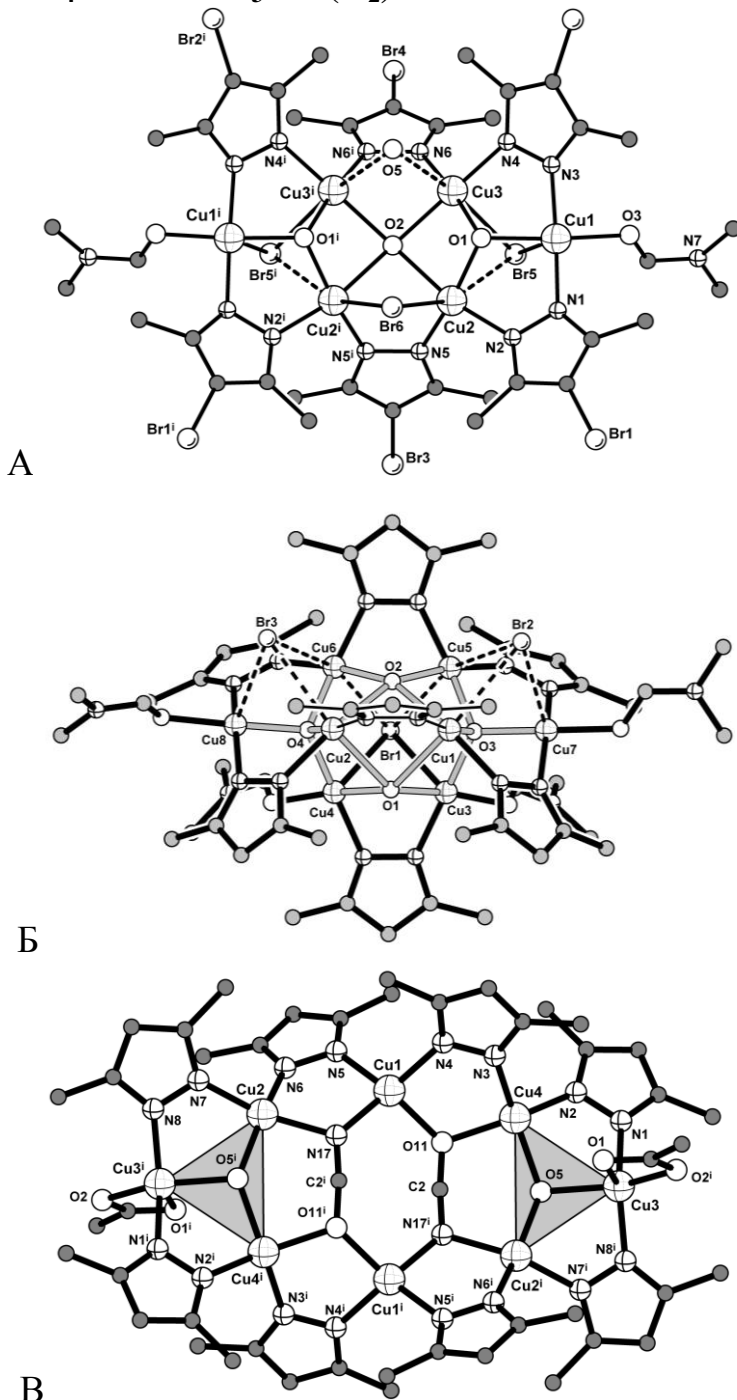


Рис.5. Молекулярна будова комплексів **K12** (А), **K25** (Б), **K21** (В).

ними лігандами (рис.6). Основою для побудови такого остову є вже згадані раніше дефектні фрагменти Cu_3L_2 з містковими гідроксогрупами, що формують дефектний азаметалокраун типу 33-azaMC-11, в якому бракує одного DMPZ для замикання лінійної послідовності $(-\text{Cu-N-N-})_{10}\text{-Cu}$ у циклічну $(-\text{Cu-N-N-})_{11}$.

Хоча восьмиядерні комплекси **K21** та **K25** мають різну будову, проте їм притаманна важлива спільна риса – наявність дефектних фрагментів Cu_3L_2 як основи формування їхньої структури. Такі фрагменти в поліядерних піразолатних комплексах нами виявлено вперше. Зазначимо, що в багатьох відомих комплексах на основі піразолів структурними фрагментами є Cu_3L_3 з топологією 9-azaMC-3.

В цьому контексті найбільш цікаві результати дало дослідження багатоядерних сполук **K15** $\text{Cu}_{11}(\text{DMPZ-H})_{10}(\text{OAc})_6(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_2$ та **K18** $\text{Cu}_{11}(\text{DMPZ-H})_{10}(\text{OAc})_6(\text{OH})_6(\text{DMCO})_6$ з новою топологією $\text{Cu}_{11}\text{L}_{10}$. Ці комплекси було отримано методом окисного розчинення міді в системах, указаних на схемі 2. Із неї видно, що заміна розчинника не впливає на утворення такої топології.

Будова отриманих багатоядерних комплексів вказує на те, що остовом для них є одинадцятиядерний каркас з йонів міді, що поєднані між собою бідентатно-містково координова-

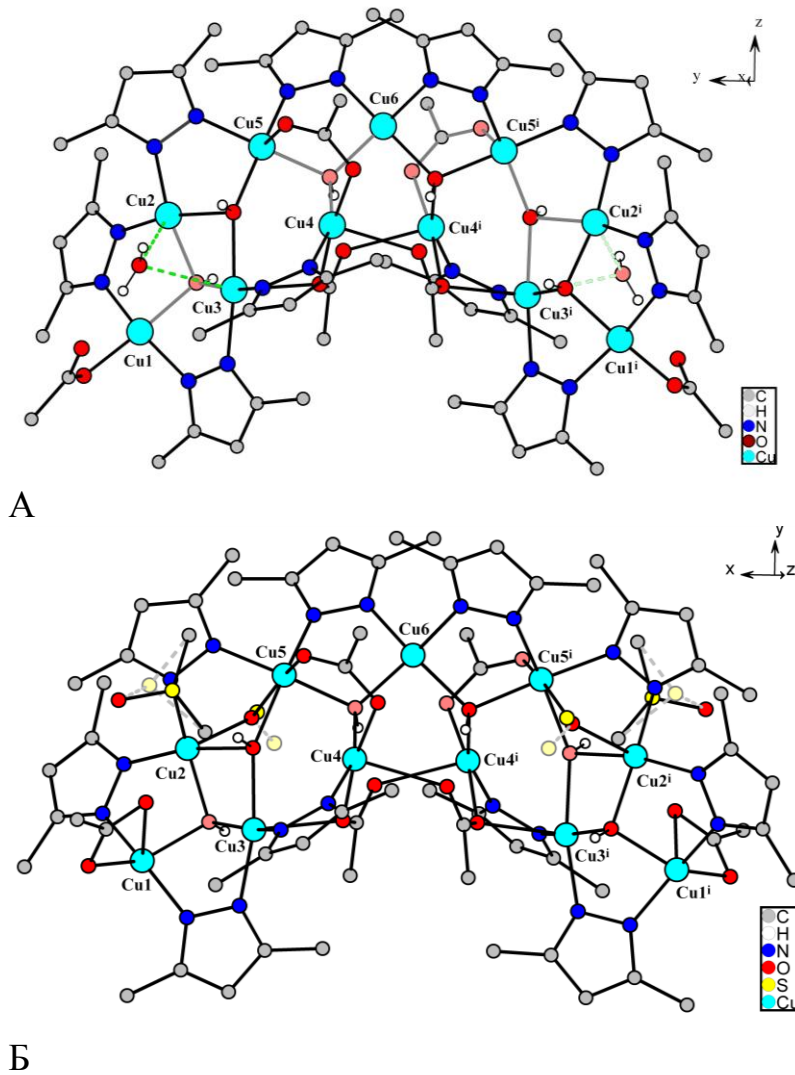


Рис. 6. Будова комплексів **K15** (A) та **K18** (B).

Про складність процесів комплексоутворення в системах **Cu – DMPZ – NH₄CH₃COO – ДМФА/ДМСО (O₂)** (схема 2) свідчить той факт, що після видалення продуктів **K15** та **K18** із маточних розчинів було отримано моно- та біядерну сполуки **Cu(DMPZ)₂(OAc)₂** K16 і **Cu₂(DMPZ)₂(OAc)₄** K17 відповідно. Вони, можливо, є продуктами деградації одинадцятиядерного комплексу або одними з учасників рівноважних процесів комплексоутворення. Зазначимо, що використання аналогічних складових вихідних компонентів в умовах традиційного синтезу призвело до утворення раніше згаданого гептаядерного комплексу **Cu₇(DMPZ-**

H)₆(OAc)₆(OH)₂ K7, а в умовах електросинтезу – лише моноядерного комплексу **K16**.

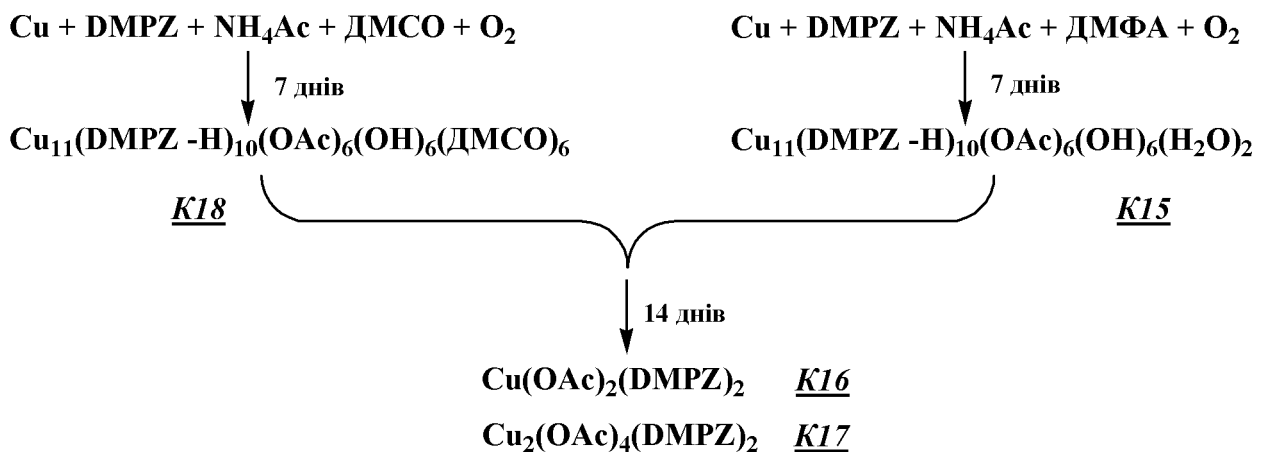


Схема 2. Послідовність утворення комплексів **K15**, **K18**, **K16** та **K17**.

Оскільки в структурі комплексів **K15** та **K18** термінальні атоми **Cu** чотирьохкоординатні, то є можливість збільшення їх координаційного числа за

рахунок приєднання додаткових лігандів. Тому з метою збільшення ядерності комплексів або зшивки у координаційний полімер в систему було введено додатковий компонент NH_4NCS , що містить потенційний містковий ліганд. В результаті було отримано 1D-зигзагоподібний полімер $[\text{Cu}_{11}(\text{DMPZ-H})_{10}(\text{OAc})_4(\text{OH})_4(\text{SCN})_4(\text{DMFA})_2]_n$ **K19**, у якому одинадцятиядерні фрагменти зшиті подвійними антипаралельними тіоціанатними містками (рис.7).

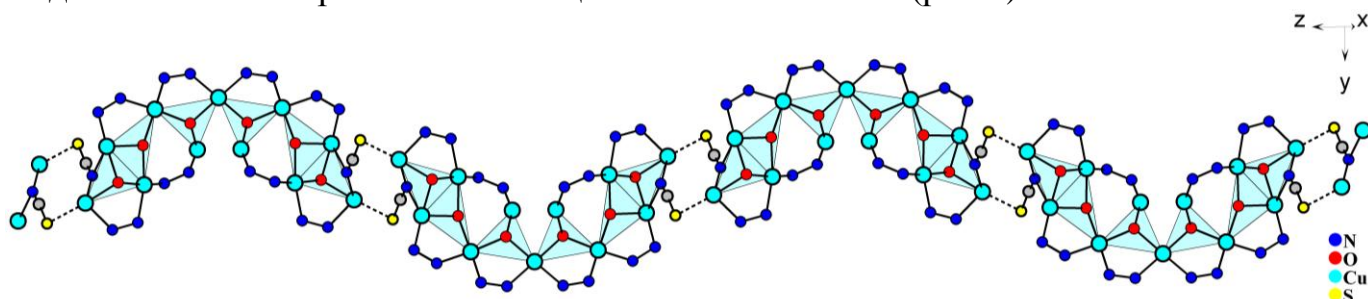


Рис. 7. Фрагмент будови комплексу **K19**. Пунктирними лініями позначено місткове зв'язування. Для спрощення малюнка атоми карбону та гідрогену не наведено.

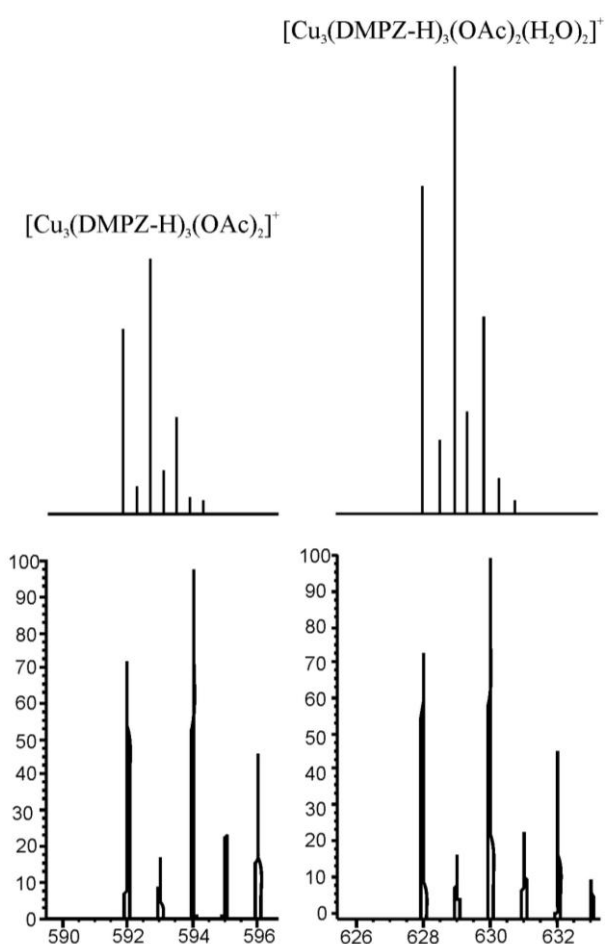


Рис.8. Розраховані (нижні) та спостережені (верхні) в ESI-MS мас-спектрах ізотопні паттерни для частинок $[\text{Cu}_3(\text{DMPZ-H})_3(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$, $[\text{Cu}_3(\text{DMPZ-H})_3(\text{OAc})_2]^+$ (розчинник - ДМФА).

Використання замість DMPZ ліганду TMPZ із складнішою будовою (містить метильну групу в четвертому положенні) унеможливорює утворення складних багатоядерних сполук через стеричні утруднення. Так, в результаті окисного розчинення міді за наявності $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ та TMPZ було отримано лише один моноядерний комплекс $\text{Cu}(\text{TMPZ})_2(\text{OAc})_2$ **K23**, який за будовою подібний до сполуки **K16**.

У цьому розділі також представлено результати мас-спектрометричного, ЕПР спектрального дослідження та магнітні вимірювання отриманих багатоядерних сполук, що містять фрагменти 9-azaMC-3.

Мас-спектрометричні дослідження (ESI-MS) поліядерних комплексів показали, що переважна кількість частинок є триядерними ($[\text{Cu}_3(\text{DMPZ-H})_3(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ з $m/z = 630,03$; $[\text{Cu}_3(\text{DMPZ-H})_3(\text{OAc})_2]^+$ з $m/z = 594,02$) (рис.8). Також було зафіксовано малоінтенсивні сигнали моноядерних частинок

$[\text{Cu}(\text{DMPZ})(\text{DMPZ-H})]^+$ з $m/z = 254,04$. Їх наявність підтверджує і метод ЕПР спектроскопії, оскільки за характером ЕПР спектри одинадцятиядерних комплексів **K15** та **K18** та моноядерного **K16** майже ідентичні (рис.9).

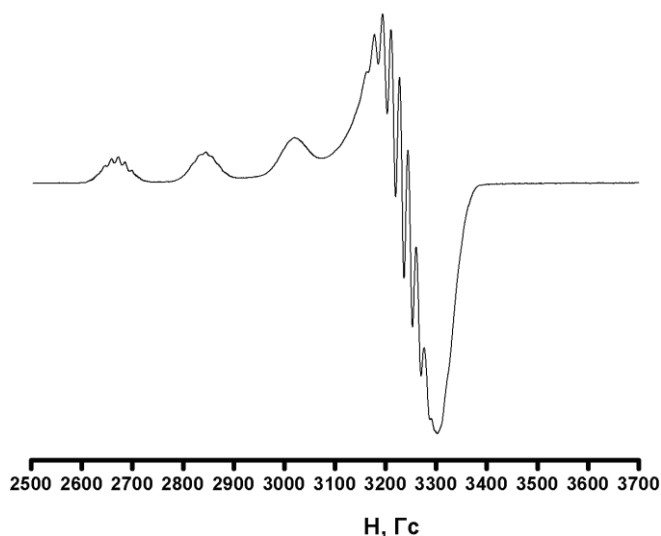


Рис.9. ЕПР-спектр замороженого розчину комплексу **K16** в суміші $i\text{-PrOH}:\text{CHCl}_3$ (1:2) при 106 К.

Крім того, на лініях паралельної орієнтації спостерігається погано розділена ДНТС (п'ять ліній) $A_{\parallel}^N = 12$ Гс від двох ядер нітрогену. Аналогічний спектр ЕПР із подібними параметрами ($A_{\parallel} = 190 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $g_{\parallel} = 2,29$; $A_{\parallel}^N = 14$ Гс, $A_{\perp}^N = 17$ Гс) у розчині дає моноядерний комплекс **K16** (рис.9). Отже, подібність ЕПР спектрів одинадцятиядерних комплексів **K15** та **K18** з моноядерним **K16** свідчить про існування в розчині моноядерних комплексів.

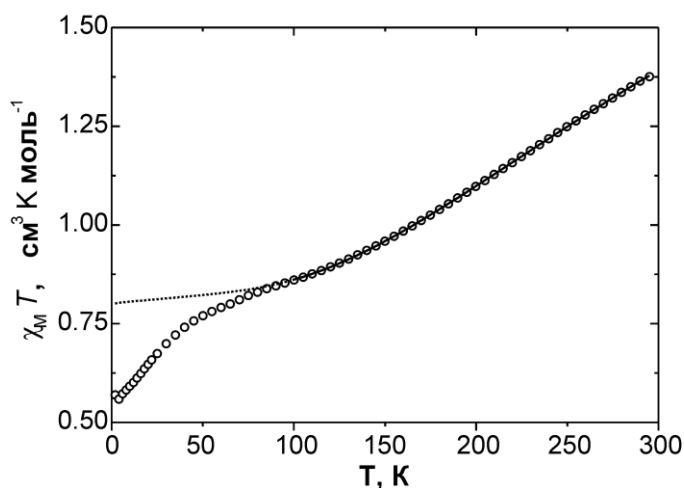


Рис.10. Графік залежності χT від T для **K20**. Експериментальні точки – \circ , розраховані величини представлені пунктирною лінією.

основі спін-гамільтоніану Гейзенберга-Дірака-Ван-Флека (I) з урахуванням Зеемановського розщеплення (J_1 – обмін між йонами Cu^{2+} в катіоні, а J_2 описує обмін

Так, ЕПР спектри заморожених розчинів комплексів $\text{Cu}_{11}(\text{DMPZ-H})_{10}(\text{OAc})_6(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_2$ **K15** та $\text{Cu}_{11}(\text{DMPZ-H})_{10}(\text{OAc})_6(\text{OH})_6(\text{DMCO})_6$ **K18** в суміші $i\text{-PrOH}:\text{CHCl}_3$ (1:2) мають аксіально-симетричну форму, характерну для моноядерних комплексів Cu^{2+} з розділеною надтонкою структурою (НТС) від ядра купруму ($\Gamma^{\text{Cu}} = 3/2$) в області паралельної орієнтації (для обох комплексів $g_{\parallel} = 2,33$; $A_{\parallel} = 176 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$) і розділену додаткову надтонку структуру (ДНТС) від нітрогену на лініях перпендикулярної орієнтації ($A_{\perp}^N = 16$

Кріомагнетохімічну поведінку поліядерних комплексів досліджено шляхом вимірювання магнітної сприйнятливості в інтервалі температур 2-295 К (рис. 10, 11).

Спадаючий характер експериментальної кривої $\chi_M T$ від T свідчить про наявність домінуючих антиферомагнітних взаємодій між парамагнітними центрами у сполуці **K20**.

Експериментальну криву комплексу **K20** було інтерпретовано на

між йонами Cu^{2+} в аніоні). Параметр TIP (температурно-незалежний парамагнетизм) був включений у відповідності з $\chi_{\text{розр}} = \chi + TIP$.

$$\hat{H} = -2J_1(\hat{S}_1\hat{S}_2 + \hat{S}_1\hat{S}_3 + \hat{S}_2\hat{S}_3) - 2J_2(\hat{S}_4\hat{S}_5 + \hat{S}_4\hat{S}_6 + \hat{S}_5\hat{S}_6) + g\mu_B B \sum_{i=1}^6 \hat{S}_{zi} \quad (\text{I})$$

Теоретична крива розрахована за значеннями параметрів $g = 2,07$; $J_1 = -140 \text{ см}^{-1}$, $J_2 = -109 \text{ см}^{-1}$, $TIP = 420 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}$ співпадає з експериментальною за температури вищої 100 К. За нижчих температур криві розходяться внаслідок прояву впливу антисиметричного обміну (рис. 10).

Характер температурної залежності $\chi_M T$ для одинадцятиядерних комплексів **K15** і **K18** з топологією $\text{Cu}_{11}\text{L}_{10}$ свідчить про реалізацію антиферомагнітної взаємодії протягом усього температурного інтервалу (рис. 11). Вимірювання польової залежності магнетизації (0-5 Тл) дозволяє зробити висновок про реалізацію основного дублетного стану ($S = 1/2$), який може виникнути за умови реалізації глобальної антиферомагнітної взаємодії.

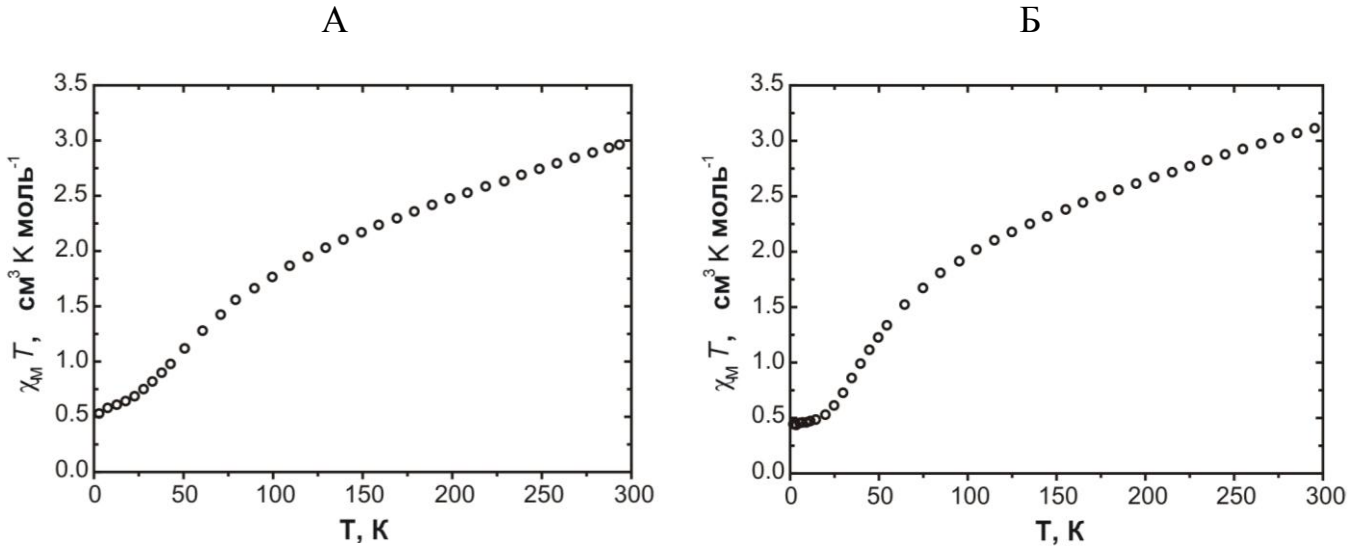


Рис. 11. Графіки залежності χT від T для **K15** (А) та **K18** (Б).

Аналіз топології розташування парамагнітних центрів для $\text{Cu}_{11}\text{L}_{10}$ показує, що розглядувана обмінна схема являє собою вісім трикутників, які об'єднані між собою за рахунок спільних ребер та вершини Cu_b , яка, в свою чергу, розділяє каркас на дві однакові частини з чотирма трикутниками в кожній (рис. 12). Тому йони $\text{Cu}(\text{II})$ в одній частині каркасу є магнітноеквівалентними до йонів $\text{Cu}(\text{II})$ в іншій його частині. Тоді, для даної системи можна застосувати ізотропний спин-гамільтоніан Гейзенберга-Дірака-Ван-Флека (II) з урахуванням Зеємановського розщеплення з шістьма параметрами обмінної взаємодії.

$$\hat{H} = -2J_1(\hat{S}_1\hat{S}_2 + \hat{S}_1\hat{S}_3 + \hat{S}_5\hat{S}_6 + \hat{S}_{5a}\hat{S}_6 + \hat{S}_{1a}\hat{S}_{2a} + \hat{S}_{1a}\hat{S}_{3a}) - 2J_2(\hat{S}_2\hat{S}_3 + \hat{S}_{2a}\hat{S}_{3a}) - 2J_3(\hat{S}_2\hat{S}_5 + \hat{S}_{2a}\hat{S}_{5a}) - 2J_4(\hat{S}_3\hat{S}_5 + \hat{S}_{3a}\hat{S}_{5a}) - 2J_5(\hat{S}_3\hat{S}_4 + \hat{S}_{3a}\hat{S}_{4a}) - 2J_6(\hat{S}_4\hat{S}_5 + \hat{S}_4\hat{S}_6 + \hat{S}_{4a}\hat{S}_{5a} + \hat{S}_{4a}\hat{S}_6) + g\mu_B B \sum_{i=1}^{11} \hat{S}_{zi} \quad (\text{II})$$

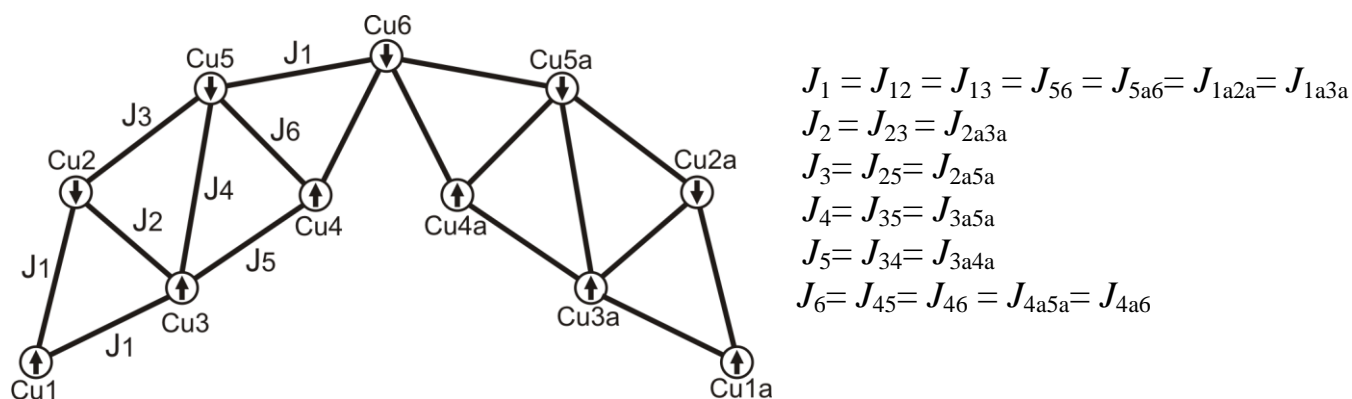


Рис. 12. Запропонована обмінна схема для топології типу $\text{Cu}_{11}\text{L}_{10}$.

Занадто велика кількість параметрів уточнення (7–10) унеможливило однозначне проведення ітерації експериментальних даних.

У **четвертому розділі** розглянуто синтез, будову та фізико-хімічні властивості багатоядерних сполук і координаційних полімерів 3d-металів ($M = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Mn}$) із піразольними лігандами, які містять донорні групи в 4-му положенні - аміногрупу (ADMPZ), ацетатну (ODMPZ) або пропіонатну (PDMPZ).

Було встановлено, що введення в 4-те положення 3,5-диметил-1*H*-піразолу аміногрупи не призводить до участі останньої в координації. З багатьма 3d-металами утворювалися моноядерні координаційні сполуки складу $[\text{MCl}_2(\text{ADMPZ})_2]_n$.

У системах із піразоліл-4-пропіонатною кислотою ($\text{MX}_2 - \text{PDMPZ} - \text{Solv}$, де $M = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Mn}$; $X = \text{NO}_3, \text{Cl}, \text{ClO}_4, \text{CH}_3\text{COO}$; $\text{Solv} = \text{H}_2\text{O}, \text{CH}_3\text{OH}, \text{ДМФА}$) виявлено зв'язування олігоядерних кластерів в полімерні мотиви завдяки участі пропіонатної групи в координації. Наприклад, у комплексі $[\text{Co}(\text{PDMPZ})_2]_n$ вузлами координаційного каркасу є тетрадерні фрагменти Co_4L_4 (рис.13, А), які організуються в 2D-ромбічну сітку (рис.13, Б).

Внаслідок вигнутої будови молекул ліганду в каркасі утворюються порожнини розміром $\sim 8 \times 14 \text{ \AA}$.

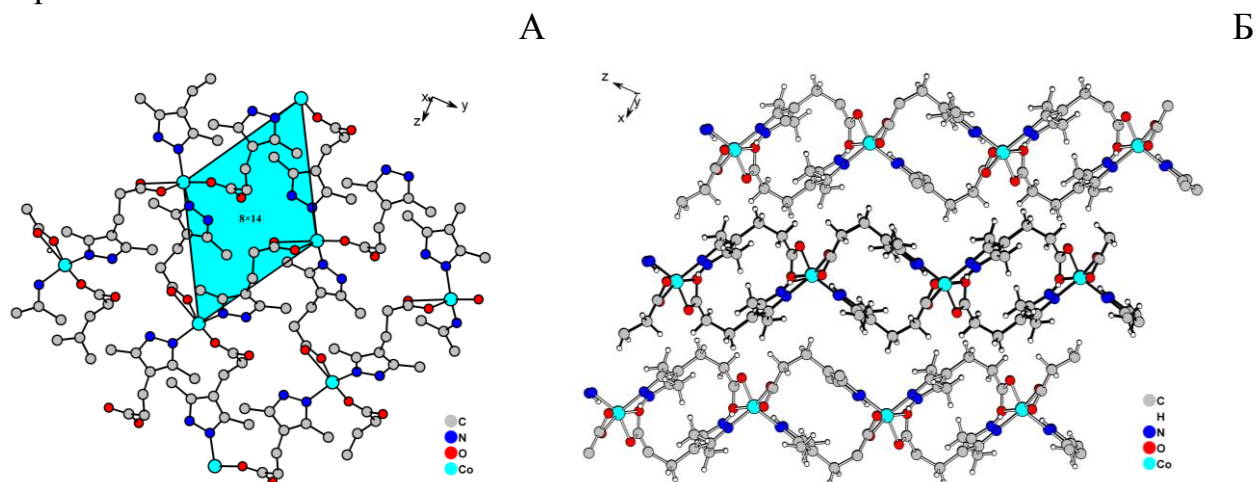
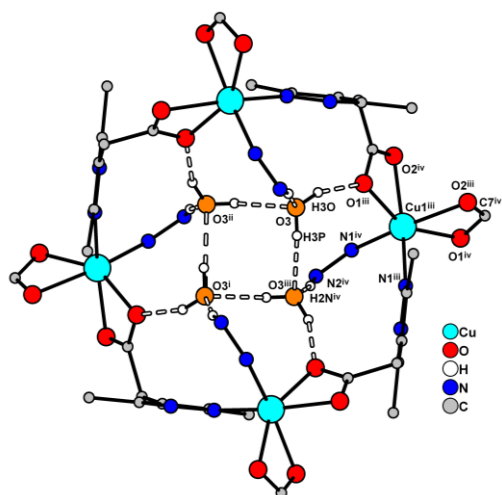
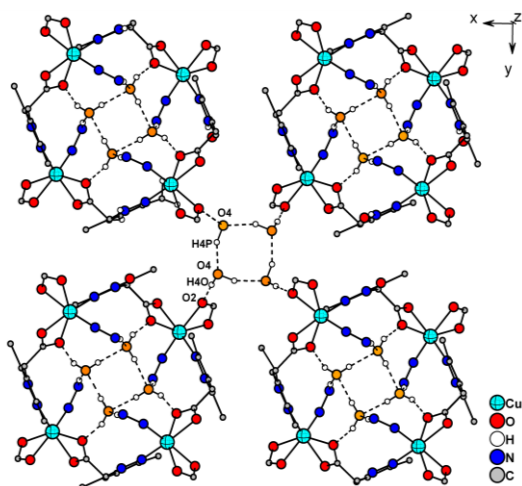


Рис.13. Будова координаційного полімеру $[\text{Co}(\text{PDMPZ})_2]_n$, сформованого з тетрадерних фрагментів складу Co_4L_4 (А), та їх організація в 2D-ромбічну сітку (Б).

A



Б



В

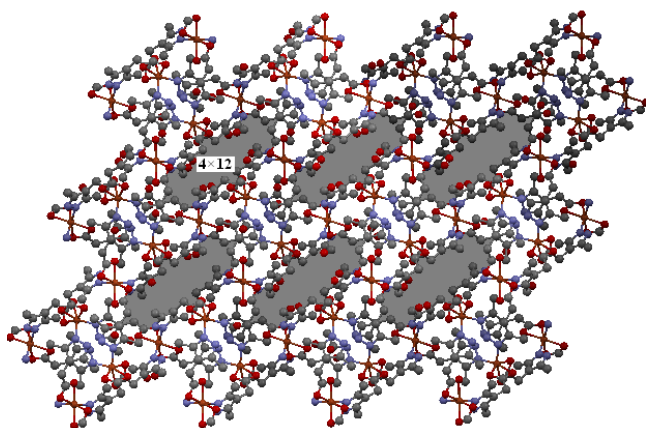


Рис.14. Будова комплексу $[\text{Cu}(\text{ODMPZ})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$: А – тетраядерний фрагмент, Б – агрегація чотирьох фрагментів Cu_4L_4 в пропелер, В – кристалічна упаковка комплексу (виділено порожнини).

(H_2O)] $[\text{Cu}_3(\text{DMPZ-H})_3(\text{DMFA})(\text{NCS})_3(\text{OH})]$. Експерименти проводили з комплексами та їх композитами з вуглецевим носієм (вугілля СІТ-1) на повітрі та в інертній атмосфері (промисловий азот, аргон).

Взаємодію солей різних металів з піразоліл-4-ацетатною кислотою (ODMPZ) досліджено в системах: $\text{MX}_2 - \text{ODMPZ} - \text{H}_2\text{O}$, де $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$; $\text{X} = \text{NO}_3, \text{Cl}, \text{ClO}_4$. Виявлено утворення в них полімерних комплексів складу $[\text{ML}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$, які є ізоструктурними. Вони побудовані з тетраядерних частинок (рис.14, А), що мають конформацію ванни та сполучаються між собою за допомогою водневих зв'язків від молекул води у пропелероподібні фрагменти (рис.14, Б), з подальшим формуванням міцного 3D-координаційного каркасу, в якому наявні порожнини розміром $4 \times 12 \text{ \AA}$ (рис.14, В).

Отже, введення до 4-го положення диметилпіразолу ацетатної або пропіонатної груп створює стеричні утруднення щодо утворення характерних для міді та піразолів комплексів з Cu_3L_3 фрагментами і призводить до формування координаційних полімерів на основі тетраядерних частинок M_4L_4 .

У п'ятому розділі обговорюються результати досліджень термічної поведінки синтезованих комплексів $\text{Cu}(\text{II})$ із піразольними лігандами та можливість застосування їх продуктів розкладу, як прекурсорів для електрокаталітичного відновлення кисню.

Було досліджено термічну поведінку комплексів різного складу та будови: $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{DMPZ})_2$ (**K16**), $\text{Cu}_2(\text{OAc})_4(\text{DMPZ})_2$ (**K17**), $\text{Cu}_{11}(\text{DMPZ-H})_{10}(\text{OAc})_6(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_2$ (**K15**), $\text{Cu}_{11}(\text{DMPZ-H})_{10}(\text{OAc})_6(\text{OH})_6(\text{DMCO})_6$ (**K18**) та (**K20**) $[\text{Cu}_3(\text{DMPZ-H})_3(\text{DMFA})_4(\text{OAc})(\text{OH})$

Термічний аналіз комплексів **K16**, **K17** і **K15** без вуглецевого носія в атмосфері азоту або повітря показав, що вище температури 400°C утворюється CuO. Комплекс **K20** перетворюється на CuS. Вище 800°C відбувається розклад CuO та CuS з утворенням переважно сполук Cu(I) – оксиду або сульфідів із домішкою міді.

В результаті термічного розкладу комплексів $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{DMPZ})_2$ (**K16**), $\text{Cu}_2(\text{OAc})_4(\text{DMPZ})_2$ (**K17**) і $\text{Cu}_{11}(\text{DMPZ-H})_{10}(\text{OAc})_6(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_2$ (**K15**) з вуглецевим носієм СІТ-1 в інертній атмосфері аргону на останній стадії розкладу (800°C) утворюється мідь, переважно за рахунок відновлення оксидів міді вуглецем. Сполука **K20** в суміші з вугіллям за цих умов перетворюється на Cu_2S .

Дослідження електрокаталітичних властивостей композицій, отриманих термічною обробкою комплексів з вуглецевим носієм СІТ-1 при 800°C показали, що найбільшу каталітичну активність в реакціях електрохімічного відновлення кисню виявляють продукти розкладу сполуки **K16**.

ВИСНОВКИ

1. Встановлено основні закономірності перебігу реакцій комплексоутворення міді з піразолами в умовах традиційного та електрохімічного синтезу і методу окисного розчинення металу. Розроблено методики синтезу поліядерних піразолатних комплексів, за якими одержано 22 нові координаційні сполуки. Одержано серію металомacroциклічних сполук з топологією 18-azaMC-6, 18-azaMC-8 та дефектні 33-azaMC-11. Показано, що перспективним окисником для одержання багатоядерних сполук міді методом окисного розчинення металу можуть виступати солі міді (II).

2. На прикладі систем “мідь-піразол” уперше проведено порівняльний аналіз різних методів синтезу поліядерних комплексів і показано, що:

- зміна методу синтезу в системі “мідь-піразол” призводить до утворення сполук різної ядерності (електросинтез – моноядерна, традиційний метод синтезу – семиядерна, метод окисного розчинення металу – багатоядерна сполуки);
- ядерність сполуки залежить від способу синтезу і є вищою у випадку окисного розчинення металу і меншою у випадку традиційного методу;
- зміна розчинника (ДМФА на ДМСО) не впливає на характер утворення одинадцятиядерної молекулярної топології типу $\text{Cu}_{11}\text{L}_{10}$ в умовах окисного розчинення міді.

3. Методом рентгеноструктурного аналізу встановлено будову 22 координаційних сполук. Показано, що:

- основними конструкційними блоками при формуванні багатоядерних сполук є трикутники з топологією 9-азаметалокраун-3 $\text{Cu}_3\text{L}_3(\mu_3\text{-OH})$ або дефектні мотиви складу Cu_3L_2 .

- у структурі восьмиядерного комплексу **K21** проявляється рідкісний спосіб координації ціанатної групи – тетраденратно-містковий (μ_4 -NCO).
 - одинадцятиядерні комплекси **K15** та **K18** можуть слугувати конструкційними блоками для отримання координаційних полімерів.
4. Введені в 4-те положення диметилпіразолу замісники із донорними атомами кисню (ацетатна або пропіонатна групи) беруть участь у координації до йонів металів та утворенні сполук полімерної будови.
5. Магнітна поведінка багатоядерних сполук свідчить про наявність антиферромагнітної обмінної взаємодії, опосередкованої піразольними містками між атомами металу. Для триядерних комплексів типу 9-azaMC-3 магнітна поведінка у діапазоні температур (100-295 K) свідчить про антиферромагнітний обмін, а при пониженні температури спостерігається значний вплив антисиметричного обміну.
6. Досліджено термічну поведінку синтезованих комплексів різного складу та будови. Показано, що продукти їх розкладу можуть бути використані як прекурсори для отримання каталізаторів в реакції електрохімічного відновлення кисню, яка перебігає у повітряних електродах хімічних джерел струму.

ПУБЛІКАЦІЇ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. **Mikhaylichenko Y.M.** Hexakis(dimethyl sulfoxide- κ O)chromium(III) trichloride / Y.M. Mikhaylichenko, M. Haukka, V.O. Pavlenko, I.O. Fritsky, T.S. Iskenderov // Acta Cryst. – 2008. – E64. – P. m904. (*Особистий внесок автора: синтез сполуки, участь у обговоренні та написанні статті*).
2. **Davydenko Y.M.** Bis(3,5-dimethyl-1H-pyrazole- κ N)(acetato- κ^2 O,O')copper(II) / Y.M. Davydenko, I.O. Fritsky, V.O. Pavlenko, F. Meyer, S. Dechert // Acta Cryst. – 2009. – E65. – P. m691–m692. (*Особистий внесок автора: синтез сполуки, участь у обговоренні та написанні статті*).
3. **Давиденко Ю.** Синтез та дослідження моноядерного комплексу міді(II) з 3,5-диметил-1H-піразолом / Ю. Давиденко, В. Павленко, І. Фрицький, Т. Іскендеров // Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка, Хімія. – 2010. – Т. 48. – С. 9–11. (*Особистий внесок автора: синтез сполуки, участь у обговоренні та написанні статті*).
4. **Давиденко Ю.М.** Будова та спектральні властивості моноядерного комплексу міді(II) з 3,4,5-триметил-1H-піразолом / Ю.М. Давиденко, Л.Т. Фернандес, Л.Р. Фернандес, С.Г. Гранда, В.О. Павленко, І.О. Фрицький // Укр. Хім. Журн. – 2011. – Т. 77. – N3-4. – С. 7–10. (*Особистий внесок автора: синтез сполуки, участь у обговоренні та написанні статті*).
5. **Davydenko Y.M.** Chloridotris(3,5-dimethyl-1H-pyrazole- κ N²)(formato- κ O)copper(II)–dichloridobis(3,5-dimethyl-1H-pyrazole- κ N²)-copper(II) (2/1) / Y.M. Davydenko, I.O. Fritsky, V.O. Pavlenko, F. Meyer, S. Dechert // Acta Cryst. – 2011. –

Е67. – Р. m732–m733. (*Особистий внесок автора: синтез сполуки, участь у обговоренні та написанні статті*).

6. **Михайліченко Ю.М.** Синтез та дослідження координаційних сполук міді з піразолвмісними лігандами / Ю.М. Михайліченко, В.О. Павленко, І.О. Фрицький // Дев'ята Всеукраїнська конференція студентів та аспірантів „Сучасні проблеми хімії”. Зб. тез доп. – Київ, 2008. – С. 37.

7. **Михайліченко Ю.М.** Структура восьмиядерного комплексу міді на основі диметилпіразолу / Ю.М. Михайліченко, В.О. Павленко, І.О. Фрицький, Х. Козловскі, О.В. Присяжна // XVII Українська конференція з неорганічної хімії. – Львів, 2008. – С. 154.

8. **Mikhaulichenko Y.M.** Extended discrete and co-ordination polymeric polynuclear compounds based on 1*H*-pyrazole ligands / Y.M. Mikhaulichenko, T.S. Iskenderov, S. Diechert, F. Meyer, V.O. Pavlenko, I.O. Fritsky // Macro- and Supramolecular Architectures and Materials (MAM-08). – Dulsundorf, 2008. – P. 292–293.

9. **Davydenko Y.M.** New undecanuclear copper(II) complex with 3,5-dimethyl-1*H*-pyrazole and acetate / Y.M. Davydenko, V.O. Pavlenko, S.V. Kolotilov, I.O. Fritsky // Vth International Symposium Supramolecular Systems in Chemistry and Biology. – Kiev, 2009. – P. 95.

10. **Давиденко Ю.М.** Багатоядерні карбоксилати міді(II) на основі лігандів піразольного типу / Ю.М. Давиденко, В.О. Павленко, І.О. Фрицький, С.В. Колотілов // Десята Всеукраїнська конференція студентів та аспірантів „Сучасні проблеми хімії”. Зб. тез доп. – Київ, 2009. – С. 10.

11. **Давиденко Ю.М.** Биядерный комплекс меди(II) с 3,5-диметил-1*H*-пиразолом / Ю.М. Давиденко, В.А. Павленко, И.О. Фрицький, З.Д. Узакбергенова, Т.С. Искендеров. // Актуальные проблемы развития химической науки, технологии и образования в Республике Каракалпакстан. – Узбекистан, – 2011. – С. 161–162.

12. **Давиденко Ю.М.** Отримання мідних комплексів високої ядерності методом окисного розчинення міді / Ю.М. Давиденко, В.О. Павленко, І.О. Фрицький // Дванадцята Всеукраїнська конференція студентів та аспірантів "Сучасні проблеми хімії". Зб. тез доп. – Київ, 2011. – С. 13.

13. **Давиденко Ю.М.** Високоядерні комплекси міді з піразолами / Ю.М. Давиденко, В.О. Павленко, І.О. Фрицький // "Львівські хімічні читання-2011". – Львів, – 2011. – С. У78, У90.

АНОТАЦІЯ

Давиденко Ю.М. Координаційні сполуки 3d-металів з нехелатуючими піразольними лігандами. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія. – Київський національний університет

імені Тараса Шевченка, м. Київ, 2012.

Дисертаційна робота присвячена синтезу, дослідженню будови і властивостей моно- та поліядерних комплексів 3d-металів із піразоловмісними лігандами. Розроблено методики синтезу, виділено в індивідуальному стані та охарактеризовано за допомогою фізико-хімічних методів 22 нові моно- і поліядерні сполуки та координаційні полімери. Методом рентгеноструктурного аналізу встановлено будову отриманих комплексів.

Показано, що основними конструкційними блоками при формуванні багатоядерних сполук різної молекулярної топології є Cu_3L_3 або Cu_3L_2 фрагменти, а одинадцятиядерні комплекси на основі $\text{Cu}_{11}\text{L}_{10}$ фрагментів можуть зв'язуватися у координаційні полімери. Магнітна поведінка синтезованих поліядерних сполук свідчить про антиферромагнітну обмінну взаємодію. Досліджено термічну стійкість синтезованих комплексів та показано можливість використання їх продуктів розкладу як прекурсорів для отримання каталізаторів в реакції електрохімічного відновлення кисню.

Ключові слова: комплекси 3d-металів, піразоли, азаметалокрауни, магнітні властивості, термічний аналіз, електрохімічне відновлення кисню.

АННОТАЦІЯ

Давиденко Ю.М. Координационные соединения 3d-металлов с нехелатирующими пиразольными лигандами. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 - неорганическая химия. - Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, г. Киев, 2012.

Диссертация посвящена синтезу, исследованию строения и свойств моно- и полиядерных комплексов 3d-металлов с пиразолосодержащими лигандами. Установлены основные закономерности реакций комплексообразования меди с пиразолами в условиях традиционного, электрохимического синтеза, а также в условиях окислительного растворения металла. Разработаны методики синтеза пиразолатных комплексов высокой ядерности. Показано, что перспективным окислителем для получения многоядерных соединений меди методом окислительного растворения металла являются соли меди (II).

На примере системы “медь-пиразол” впервые проведен сравнительный анализ методов синтеза полиядерных комплексов. Показано, что изменение растворителя (ДМФА на ДМСО) не влияет на характер образования одинадцятиядерных молекулярных топологий. Варьирование методов синтеза в системе “медь-пиразол” приводит к образованию соединений различной ядерности. В результате

электросинтеза получено моноядерное соединение, традиционного метода синтеза - семиядерное, методом окислительного растворения металла - одиннадцатиядерное.

Методом рентгеноструктурного анализа установлено строение 22 новых координационных соединений, большинство из которых полиядерные. Показано, что основными конструкционными блоками при формировании многоядерных соединений различной молекулярной топологии являются дефектные Cu_3L_2 или Cu_3L_3 фрагменты. Одиннадцатиядерные комплексы могут быть конструкционными блоками для получения координационных полимеров.

Комплексы изучены методами спектрального анализа (ЭСП, ИК-, ЭПР-спектроскопия). А также проведен их термический анализ и магнитные исследования. Данные магнитных измерений синтезированных многоядерных соединений свидетельствуют об антиферромагнитном обмене между атомами меди.

Изучение электрокаталитической активности композитов, продуктов термолитиза синтезированных комплексов с углеродным носителем, свидетельствует о возможности использования их как прекурсоров для получения катализаторов электрохимического восстановления кислорода в электродах химических источников тока.

Ключевые слова: комплексы 3d-металлов, пиразолы, азаметаллокрауны, магнитные свойства, термический анализ, электрохимическое восстановление кислорода.

ANNOTATION

Davydenko Y.M. Coordination compounds of 3d-metals with non-chelating pyrazole ligands. – Manuscript.

Thesis for candidate's degree by speciality 02.00.01 – inorganic chemistry. – Kyiv National Taras Shevchenko University, Kiev, 2012.

The dissertation is devoted to synthesis, structural studies and properties of some mono- and polynuclear 3d-metal complexes with non-chelating pyrazole ligands. The synthetic methods for 22 mono- and polynuclear coordination complexes and polymers have been elaborated; their structures have been determined by X-ray crystallography and characterized by the variety of techniques. It is shown that the defective Cu_3L_2 or normal Cu_3L_3 trinuclear fragments are major structural blocks in many of the synthesized polynuclear coordination complexes and polymers. The magnetic behavior of the synthesized compounds indicates antiferromagnetic exchange interactions. The thermal stability the obtained polynuclear complexes was studied. The possibility of their use as precursors for electrocatalysts of oxygen reduction in chemical power cells was showed.

Keywords: 3d-metal complexes, pyrazoles, azametallacrowns, magnetic properties, thermal analysis, electrochemical reduction of oxygen.