

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ
ім. В.І. ВЕРНАДСЬКОГО



ДОВБІЙ ЯН МИХАЙЛОВИЧ

УДК 546.(824+831+832):667.287:
547(442+565.2+587.2+269.3)

**СИНТЕЗ, БУДОВА ТА ВЛАСТИВОСТІ ФТАЛОЦАНИНОВИХ
КОМПЛЕКСІВ ЦИРКОНІЮ(IV) ТА ГАФНІЮ(IV) З ПОЗАПЛОЩИННО
КООРДИНОВАНИМИ β - КЕТОЄНОЛЬНИМИ ХРОМОФОРНИМИ
ЛІГАНДАМИ**

02.00.01 – неорганічна хімія

АВТОРЕФЕРАТ

Дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ 2021

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського Національної академії наук України

Науковий керівник: доктор хімічних наук, старший науковий співробітник
Черній Віктор Ярославович,
Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України, провідний
науковий співробітник

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Фрицький Ігор Олегович,
Київський національний університет імені Тараса
Шевченка МОН України, завідувач кафедри фізичної
хімії;

кандидат хімічних наук, доцент
Потаскалов Вадим Анатолійович,
Національний технічний університет України "КПІ імені
Ігоря Сікорського" МОН України, заступник завідувача
кафедри загальної та неорганічної хімії

Захист відбудеться «29» квітня 2021 р. о 10⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.218.01 в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського Національної академії наук України за адресою: 03142, Київ– 142, просп. Палладіна, 32/34, конференц зал.

З дисертацією можна ознайомитись в науковій бібліотеці Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського Національної академії наук України за адресою: 03142, Київ–142, просп. Палладіна, 32/34 або на сайті Інституту за посиланням <http://www.igic.org.ua/ssc.html>

Автореферат розісланий «26» березня 2021 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради,
кандидат хімічних наук



Г.Г.Яремчук

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Сучасний розвиток науки, а особливо таких сфер як мікроелектроніка, фотоніка, молекулярна біологія та фармакологія, обумовлює неспадаючий інтерес до пошуку нових сполук та матеріалів на їх основі. Суть такого пошуку полягає в поєднанні декількох функцій у складі однієї молекули речовини, що може бути як предметом так і об'єктом практично всіх галузей хімії, зокрема координаційної хімії, де окреме місце зайняли металофталоціанінові комплекси.

Завдяки особливим хімічним та фізичним властивостям (пласка циклічна π -ароматична система, висока термічна стійкість, здатність до окиснення, інтенсивне забарвлення у області 650-750 нм, високий коефіцієнт екстинкції $\approx 10^5$ - 10^6 , напівпровідникові властивості, чутливість до допуючих речовин) вони знайшли застосування як пігменти, барвники, сенсори, напівпровідники, фотопровідні, електрохромні, рідкокристалічні матеріали.

Досить часто для поліпшення оптичних властивостей таких матеріалів необхідно змінити діапазон їх оптичного поглинання. Відомо, що фізичні і хімічні властивості фталоціанінових систем залежать від природи центрального атома металу і замісників в макроциклі. При цьому, центральні атоми металів з високими координаційними числами мають додаткову можливість до координації лігандів поза площиною макроциклу, яка дозволяє модифікувати їх функціональні характеристики і в значній мірі впливати на спектральні властивості. Незважаючи на значний інтерес до таких об'єктів, роботи по синтезу та вивченню фталоціанінових систем, що містять в своєму складі додаткові хромофори, які розширюють область оптичного поглинання, як з теоретичної так і з практичної точки зору в науковій літературі висвітлені дуже мало. Таким чином, розробка нових методів синтезу фталоціанінових комплексів цирконію(IV) та гафнію(IV) з позаплощинно координованими лігандами, що містять додаткові хромофорні групи та дослідження їх фізико-хімічних властивостей є актуальною проблемою.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась відповідно до планів науково-дослідних робіт Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України: «Фізико-неорганічна та координаційна хімія кластерних, макроциклічних, супрамолекулярних і композиційних функціональних сполук та речовин» (№ держреєстрації 0113U001114 (299E), 2013 – 2017pp.); «Металокомплекси макроциклічних сполук для фотонних пристроїв» (Акція Марії Кюрі "Міжнародний обмін науковими кадрами та інноваціями" Горизонт 2020 проект №645628 - METCORH - MSCA-RISE, 2015-2018), «Координаційна, медична хімія моно-, бі-, гетерометалічних, різнолігандних комплексів «металів життя» - Fe, Co, Cu, Mo та цитостатиків - Pd, Rh, Ru, Ga з модифікованими, біоспорідненими та біоактивними молекулами протипухлинної, противірусної, протирезорбційної дії» (№ держреєстрації 0116U004025 (309E), 2016 – 2020pp.); «Синтез та дослідження властивостей нових β -кетоенольних сполук та їх металокомплексів для створення оптичних матеріалів та флуоресцентних зондів» в рамках цільової програми наукових досліджень НАН України «Нові функціональні речовини і матеріали хімічного виробництва» (№ держреєстрації 0117U004639, 2018); «Синтез, спектрально-люмінесцентні властивості нових алкіламіно-бета-кетоенольних сполук та металокомплексів на їх основі для створення

флуоресцентних зондів біомолекул та оптичних матеріалів» (№ держреєстрації 0119U101624, 2019-2020).

Мета та задачі дослідження: Мета роботи полягає в отриманні та дослідженні фізико-хімічних властивостей нових функціоналізованих барвників здатних до комплексоутворення; одержання фталоціанінових комплексів цирконію(IV) та гафнію(IV) на їх основі; встановлення особливостей будови отриманих комплексів, їх спектральних характеристик та фізико-хімічних властивостей.

Для досягнення поставленої мети необхідно було розв'язати наступні завдання:

- розробити методи синтезу вихідних лігандів на основі похідних дегідрацетової кислоти та функціоналізованих алкіламіно- β -кетоенолів, встановити їх будову;
- дослідити спектрально-люмінесцентні властивості функціоналізованих алкіламіно- β -кетоенолів та їх взаємодію з нативними та фібрилярними білками;
- розробити методи синтезу фталоціанінових комплексів цирконію(IV) та гафнію(IV) з позаплощинно координованими дегідрацетовою кислотою, її конденсованими похідними, алкіламіно- β -кетоенольними лігандами та куркуміном;
- встановити хімічний склад, електронну та просторову будову, дослідити фізико-хімічні властивості отриманих комплексів.

Об'єкт дослідження – барвники, що містять у своєму складі β -кетоенольні хелатуючі групи; фталоціанінові комплекси цирконію(IV) та гафнію(IV) з позаплощинно координованими хромофорними лігандами.

Предмет дослідження – розробка методів синтезу хелатуючих барвників та синтез фталоціанінових комплексів на їх основі; дослідження їх структури та фізико-хімічних властивостей.

Методи дослідження – для дослідження хімічного складу, електронної та просторової будови синтезованих вихідних лігандів та одержаних фталоціанінових комплексів цирконію(IV) та гафнію(IV) на їх основі, використовувались наступні фізичні та фізико-хімічні методи дослідження – елементний аналіз (C, H, Zr, Hf), ^1H ЯМР-спектроскопія, ІЧ-спектроскопія, електронна спектроскопія поглинання, рентгеноструктурний аналіз, мас-спектрометрія, флуоресцентна спектроскопія.

Наукова новизна одержаних результатів.

Шляхом конденсації за реакцією Кневенагеля отримано низку халконів на основі дегідрацетової кислоти та ароматичних альдегідів, що містять у структурі молекули хелатний β -кетоенольний фрагмент здатний до координації з іонами металів. Їх взаємодія з аліфатичними амінами призводить до одержання нового класу лігандних систем – N-алкіламіно- β -кетоенолів. За допомогою рентгеноструктурного аналізу встановлено їх кристалічну будову. Продемонстровано вплив ауксохромних замісників в ароматичному кільці, спряженим з поліметиновим ланцюгом, на спектральні властивості хромофорних лігандів. Виявлена висока вибіркова флуоресцентна чутливість N-алкіламіно- β -кетоенолів до фібрилярних агрегатів білків (інсуліну, лізоциму).

Створено новий підхід до синтезу аналогів β -дикарбонільних фталоціанінатів цирконію(IV) та гафнію(IV), який полягає в реакції лігандного обміну між

дихлоридними комплексами та вільними аналогами β -дикетонів - халконів на основі дегідрацетової кислоти чи N-алкіламіно- β -кетоенолів.

Синтезовано 21 нових фталоціанінових комплексів цирконію(IV) та гафнію(IV) з позаплощинно координованими аналогами β -дикетонів – халконів на основі дегідрацетової кислоти та N-алкіламіно- β -кетоенолів. Доведено, що в результаті реакції дихлоридофталоціанінатів цирконію(IV) та гафнію(IV) із β -дикарбонільними сполуками два атоми хлору заміщуються на два β -дикарбонільних ліганди, які координуються в *цис*-положення відносно центрального атому металу фталоціанінового макроциклу. З використанням широкого ряду взаємодоповнюючих фізико-хімічних методів встановлено індивідуальність, будову а також досліджено властивості отриманих лігандів та фталоціанінів цирконію(IV) і гафнію(IV) на їх основі.

Практичне значення одержаних результатів. Розроблено методи синтезу серії халконів заданого складу на основі дегідрацетової кислоти та ароматичних альдегідів, N-алкіламіно- β -кетоенолів, що дозволяють отримувати ці сполуки в досить м'яких умовах. Встановлено, що N-алкіламіно- β -кетоеноли можуть бути використані як зонди на білкові агрегати – фібрили. Отримано низку фталоціанінів цирконію(IV) та гафнію(IV) з даними лігандами, досліджено їх будову та оптичні властивості.

Особистий внесок здобувача. Постановка мети та основних завдань роботи, вибір об'єктів дослідження, обговорення одержаних результатів та їх інтерпретація виконані автором спільно з науковим керівником д.х.н. В.Я. Чернієм. Основний об'єм експериментальної роботи – синтез лігандів та фталоціанінових комплексів виконано безпосередньо автором. Аналіз, інтерпретація та узагальнення експериментальних даних, підготовка публікацій проведено як самостійно, так і у співавторстві з іншими дослідниками. Спектрально-люмінесцентні та мас-спектрометричні дослідження були виконані в Регензбургському університеті (ФРН) при участі доктора Р. Червінця, мас-спектрометричні дослідження методом MALDI і GALDI виконано в Інституті поверхні ім. О.О.Чуйка НАН України за сприяння к.х.н. О.В. Севериновської, рентгеноструктурні та спектрально-люмінесцентні дослідження виконано спільно з доктором А. Горським (Інститут фізичної хімії Польської АН), фотофізичні властивості досліджувались за участі д.фіз.-мат.н. А.С. Старухіна (Інститут фізики, Білоруської АН). Дослідження взаємодії N-алкіламіно- β -кетоенолів з нативними білками та амілоїдними агрегатами проведено в Інституті молекулярної біології та генетики НАН України в групі д.б.н. В.Б. Ковальської.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційної роботи доповідалися на фахових конференціях: 6-ій Українсько-польській науково-практичній конференції "Електроніка та інформаційні технології"(ЕЛІТ-2014) (28- 31 серпня 2014 р, Львів, Україна), XIX-ій Українській конференції з неорганічної хімії (7–11 вересня 2014 р, Одеса, Україна), Всеукраїнській науковій конференції студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання"(ХКЧ'18)(20–22 квітня 2015 р та 23–25 квітня 2018 р, Харків, Україна), IV-ій Міжнародній науково-практичній конференції "Сучасні проблеми біології, екології та хімії" (13–15 травня 2015 р, Запоріжжя, Україна), The 21st International Symposium on the Photochemistry and

Photophysics of Coordination Compounds (July 5–9 2015, Krakov, Poland), Ukrainian Conference with International Participation "Chemistry, physics and technology of surface" (May 17 – 18 2016, Kyiv, Ukraine), Конференції молодих учених та аспірантів ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України (15–16 листопада 2016 р., Київ, Україна), II-й Всеукраїнській науковій конференції "Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи" (16 травня 2018 р., Житомир, Україна), 8th International Conference "Physics of Liquid Matter: Modern Problems" PLMMP (18-22 травня 2018 р., Київ, Україна), Ukrainian conference with international participation "Chemistry, physics and technology of surface" (May 23–24 2018, Kyiv, Ukraine), XX-й Українській конференції з неорганічної хімії (17–20 вересня 2018 р., Дніпро, Україна).

Публікації. За темою дисертаційної роботи опубліковано 6 статей: з них 3 – у вітчизняному фаховому журналі та 3 – у зарубіжних виданнях, два з яких індексуються в міжнародних наукометричних базах WOS та SCOPUS та 13 тез доповідей на міжнародних та вітчизняних конференціях.

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається з анотації, вступу, чотирьох розділів, висновків, переліку використаних джерел (162 найменування). Дисертація викладена на 162 сторінках машинописного тексту (включаючи додатки), що містить 54 рисунків, 22 таблиці та 1 додаток.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

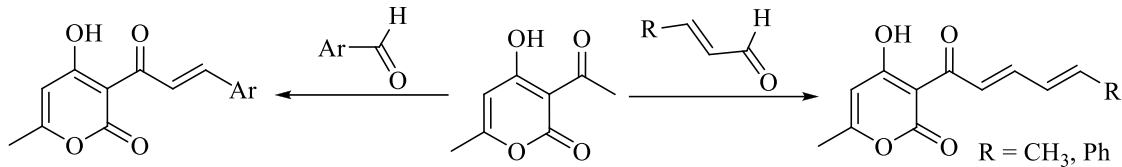
У **вступі** детально обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи, визначено її мету, поставлено основні задачі дослідження, висвітлена наукова новизна та практичне значення одержаних результатів.

У **першому розділі** проведено аналіз літературних відомостей згідно з темою дисертаційної роботи. Наведено огляд літературних даних щодо загальних відомостей, класифікації відомих методів синтезу та спектроскопічні характеристики фталоціанінових комплексів титану(IV), цирконію(IV) та гафнію(IV). Відмічено їх високу стабільність та хімічну стійкість, яка обумовлена їх ароматичністю. Окремо розглянуто аксіально та позаплощинно координовані комплекси металофталоціанінів. Показано, що для фталоціанінів з високими координаційними числами центрального атому металу можливе утворення комплексів різноманітного складу та будови. На прикладі фталоціанінів цирконію(IV) та гафнію(IV) розглянуто можливість синтезу нових макроциклічних систем шляхом реакцій обміну позаплощинних лігандів. Описано будову та спектральні властивості даних сполук.

У **другому розділі** наведено перелік використаних в роботі речовин для синтезу фталоціанінових комплексів цирконію(IV) та гафнію(IV), застосованих фізико–хімічних методів дослідження, подано експериментальні методики синтезу вихідних лігандів на основі похідних дегідрацетової кислоти та функціоналізованих N-алкіламіно-β-кетосенолів, модельних фталоціанінових комплексів цирконію(IV) та гафнію(IV) з 8-оксихіноліном, 3,4-дигідроксибензальдегідом, дегідрацетовою кислотою складу $PcML_2$ та нових фталоціанінових комплексів цирконію(IV) і гафнію(IV) з позаплощинно координованими лігандами: куркуміном, конденсованими похідними дегідрацетової кислоти, N-алкіламіно-β-кетосенолами складу $PcML^1L^II$.

Третій розділ дисертації присвячено синтезу, встановленню будови та дослідженню властивостей похідних дегідрацетової кислоти з хелатуючим фрагментом.

Було визначено оптимальні умови проведення реакції модифікації Кневенагеля виходячи з дегідрацетової кислоти та різноманітних альдегідів. Отримання халконів на основі дегідрацетової кислоти виходячи з кротонового, коричневого та заміщених ароматичних альдегідів представлена на схемі 1.



(схема 1)

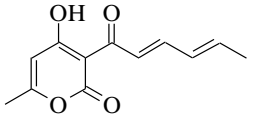
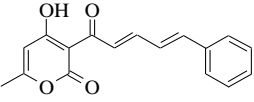
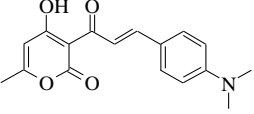
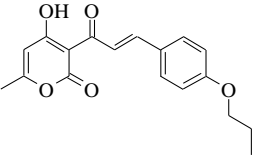
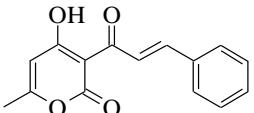
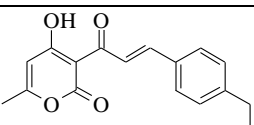
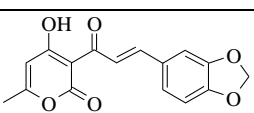
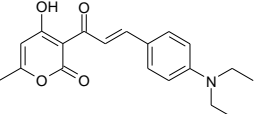
Встановлено, що найліпшим розчинником для проведення реакції є бутанол, а каталізатором реакції суміш піридину та піперидину (1:1). Підвищення температури реакційної суміші призводить до скорочення часу реакції, у більшості випадків кінцевий продукт з бутанолу добре кристалізується. Використання диметилформаміду як розчинника дає гірші результати призводить до зменшення виходу реакції 35 %.

Одержані халкони являють собою гетероциклічні β-кетоенольні системи, що містять хелатний вузол (кетоенольне угруповання) та супряжений з ним ненасичений ланцюг. Ці сполуки є забарвленими зі спектром поглинання у видимій області в діапазоні 300 – 450 нм, що підтверджено методом ЕСП.

Будову одержаних сполук встановлено за даними ПМР спектроскопії. ПМР спектри характеризуються наявністю основних характеристичних сигналів протонів метильної групи в області 2.25-2.30 м.ч., –СН протону піранового циклу в області 5.9-6.3 м.ч., –ОН груп β-кетоенольного фрагменту в області 17.3-18.6 м.ч., та інших характеристичних сигналів. Положення сигналу –ОН групи у таких слабких полях свідчить про наявність внутрішньомолекулярного водневого зв'язку в β-кетоенольному фрагменті молекул (табл. 1). Слід зауважити, що всі характеристичні сигнали піранового гетероциклу знаходяться в одній області незалежно від природи ароматичних замісників, а саме 6.8-6.9 м.ч. Сигнали –СН протону піранового гетероциклу при переході від дейтерохлороформу до дейтеродиметилсульфоксиду зміщуються на приблизно 0.3 м.ч. в область сильного поля. Також характерним при переході від дейтерохлороформу до дейтеродиметилсульфоксиду є уширення –ОН сигналу протону β-кетоенольного фрагменту.

Будову халкону L20 підтверджено методом РСА (рис. 1), його основні кристалографічні параметри наведено у таблиці 2. Відстань між атомами кисню O3 та O4, що формують кетоенольний фрагмент, становить 2.396(1) Å. Отримані похідні дегідрацетової кислоти характеризуються поглинанням світла в видимій області (300-450 нм). Акцепторні замісники у ароматичному ядрі, такі як нітрогрупа, фтор зсувають максимум поглинання у синю область; донорні замісники, наприклад диметил-, диетиламіногрупа – у червону область спектру. Типовий електронний спектр поглинання для одержаних халконів представлені на рисунку 2.

Таблиця 1 - Положення сигналів –ОН, –СН та –СН₃ груп піранового фрагменту у ПМР спектрах одержаних халконів (σ м.ч)

№	Халкон	Розчинник	–ОН	–СН	–СН ₃
L1		CDCl ₃	18.08	5.93	2.26
L2		CDCl ₃	18.09	5.95	2.28
L6		(CD ₃) ₂ SO	18.58 ш	6.22	2.25
L7		CDCl ₃	18.24	5.94	2.27
L16		CDCl ₃	17.94	5.97	2.29
L17		CDCl ₃	18.07	5.95	2.27
L19		CDCl ₃	18.11	5.94	2.27
L20		(CD ₃) ₂ SO	18.59 ш	6.23	2.26

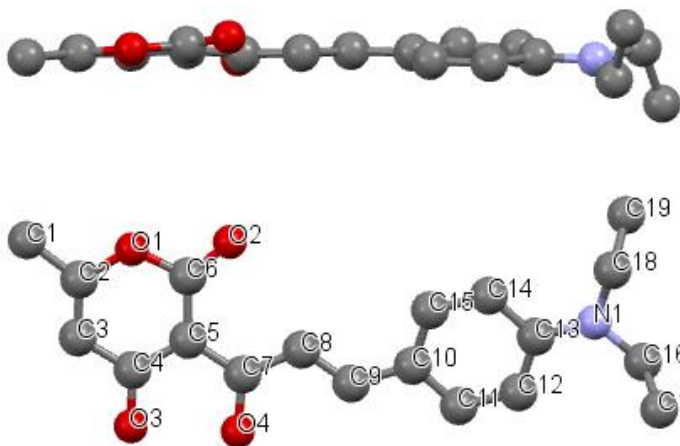


Рисунок 1 – Будова халкону L20

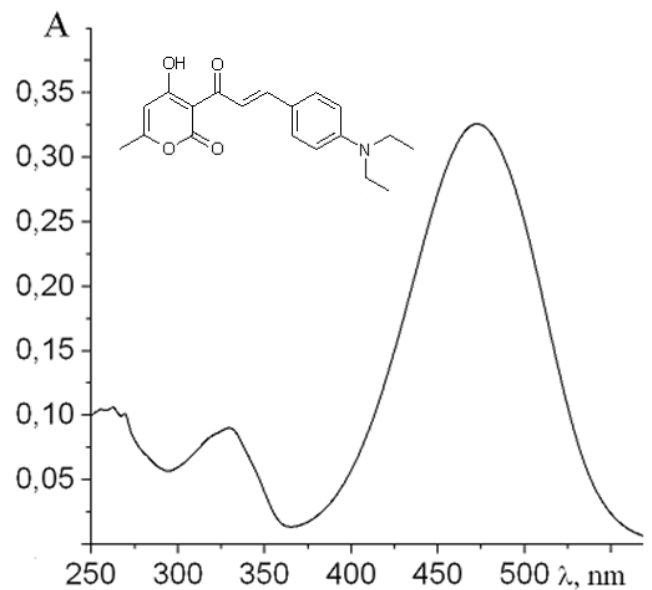
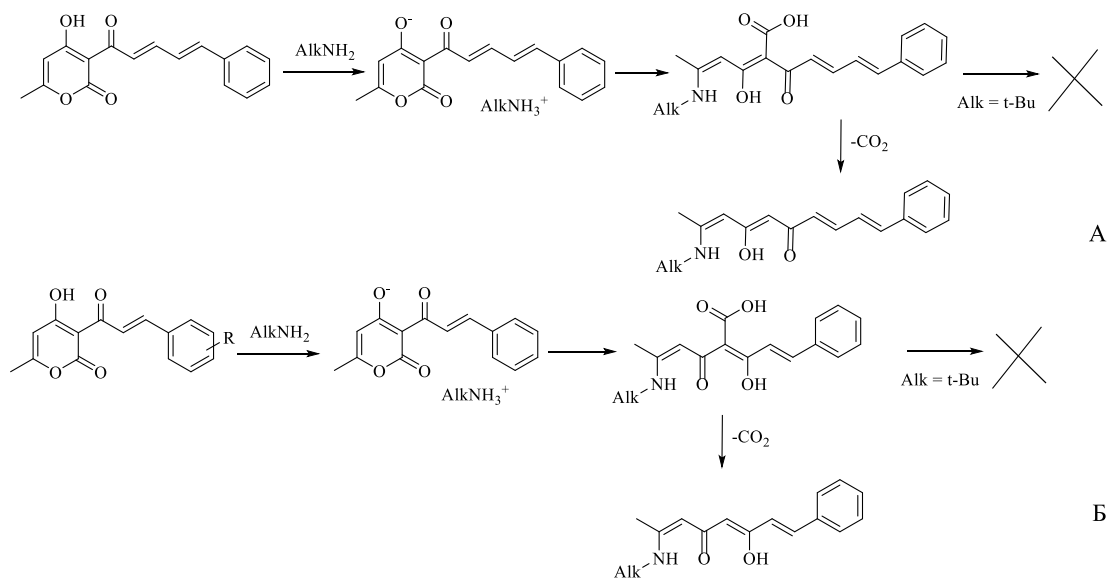


Рисунок 2 – ЕСП халкону L20

Таблиця 2 – Основні кристалографічні параметри халкону L20

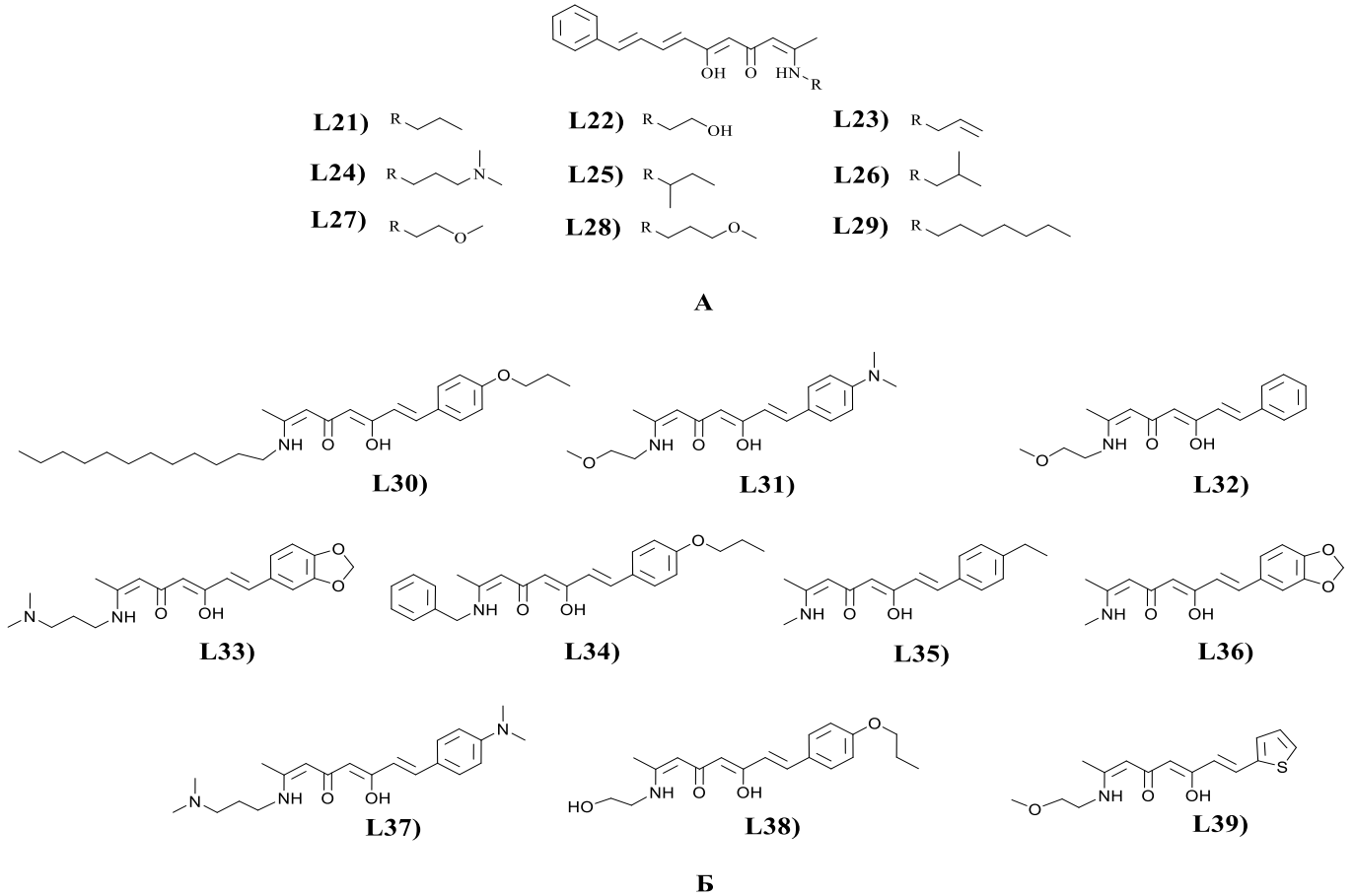
Зв'язок	Відстань (Å)	Кут	(°)	Зв'язок	Відстань (Å)	Кут	(°)
O1-C6	1.398(1)	C6-O1-C2	122.6(1)	C8-C7	1.441(2)	O1-C6-O2	114.2(1)
O1-C2	1.362(1)	C7-C5-C6	122.6(1)	C10-C9	1.442(2)	O1-C6-C5	116.9(1)
O2-C6	1.214(1)	C7-C5-C4	118.3(1)	C10-C11	1.404(2)	O2-C6-C5	128.9(1)
O4-C7	1.292(1)	C6-C5-C4	119.1(1)	C10-C15	1.408(2)	O3-C4-C5	121.1(1)
O3-C4	1.288(1)	C9-C8-C7	120.8(1)	C13-C12	1.413(2)	O3-C4-C3	119.6(1)
N1-C13	1.366(2)	C8-C9-C10	127.1(1)	C13-C14	1.421(2)	C5-C4-C3	119.2(1)
N1-C18	1.463(1)	O4-C7-C5	117.6(1)	C4-C3	1.426(2)	O1C2-C3	121.8(1)
N1-C16	1.460(2)	O4-C7-C8	118.5(1)	C12-C11	1.378(2)	O1-C2-C1	111.2(1)
C5-C4	1.423(2)	C5-C7-C8	123.9(1)	C2-C3	1.334(2)	C3-C2-C1	126.9(1)
C8-C9	1.353(2)	C12-C13-C14	116.9(1)	C2-C1	1.486(2)	C4-C3-C2	120.0(1)

Нами встановлено, що при розмиканні піранового циклу похідних дегідрацетової кислоти під дією аліфатичних амінів утворюються алкіламіно- β -кетосеніли. Також показано залежність перебігу даної реакції від будови аліфатичного аміну (схема 2). За даними ПМР спектроскопії встановлено, що взаємодія 4-гідрокси-6-метил-3-((2E,4E)-5-фенілпента-2,4-дієноіл)-2H-піран-2-ону з третбутиламіном приводить до утворення відповідної третбутиламінової солі, наступне розмикання піранового циклу не відбувається. Менш стерично ускладнені аміни утворюють кінцеві продукти з виходами близько 60% (схема 2).



(схема 2)

На схемі 3 представлено структурні формули синтезованих алкіламіно- β -кетоенолів: **A** - (2E, 5Z, 7E, 9E)-6-гідрокси-2-(алкіламіно)-10-фенілдека-2,5,7,9-тетраєн-4-они, **B**-(2E,5Z,7E)-6-гідрокси-8-феніл-2-(алкіламіно)окта-2,5,7-трієн-4-они



(схема 3)

Будову цих сполук встановлено методами ЯМР та хромато-мас-спектрометрії. За даними ПМР спектроскопії сполуки в розчинах знаходяться у декількох ізомерних формах. Спектри досить складні для інтерпретації, більшість основних сигналів містить сателіти. На рис. 3 наведено ПМР спектр L24, сателіти спостерігаються як в аліфатичній, так і в ароматичній частинах спектру. Також вони містяться в сигналах метинових протонів поліметинового ланцюга в області 4.5-5.5 м.ч. Особливо помітно наявність таутомерних форм у слабких полях спектру, де знаходяться сигнали протонів –ОН та –NH груп (рис. 3, Б). Аналізуючи відношення інтегральних інтенсивностей сигналів основної форми та сателітних сигналів можна зробити висновок, що основної форми у розчині близько 90%, а таутомерної 10%.

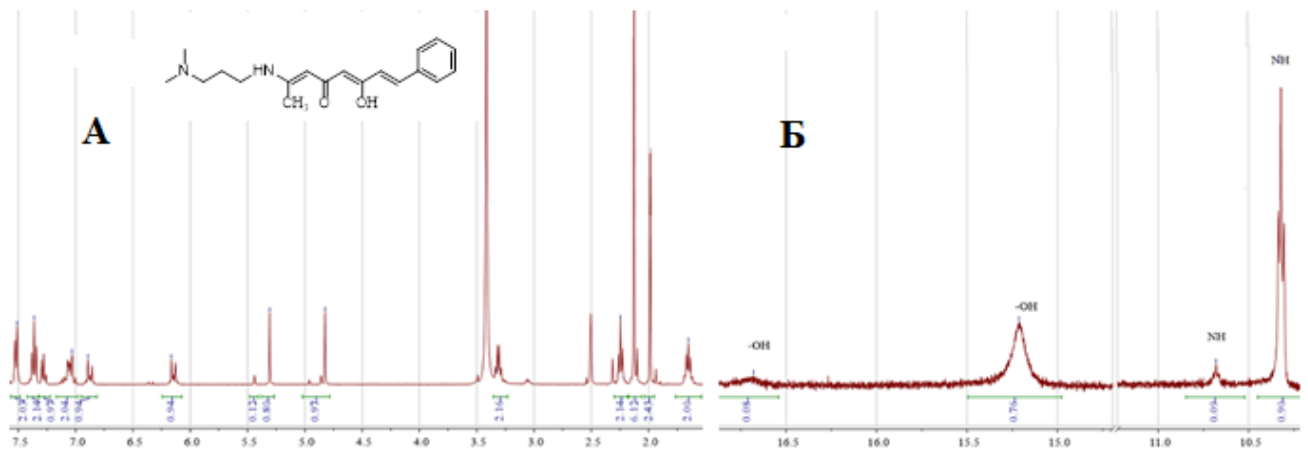


Рисунок 3 – ПМР спектр L24 - А, та сигнали –ОН, –NH протонів його таутомерних форм - Б в ДМСО d-6

На нашу думку основна та таутомерна форми у розчинах є високостабільними і не переходять одна в одну. Доказом цього є їх ПМР спектри, записані у різноманітних дейтерованих розчинниках та дані хромато-мас-спектрометрії проведені для ліганду L29 (рис. 4). З хроматограми видно, що у системі присутні три основні піки. Близькість часу виходу (1.40-1.56 хв) не дає змоги визначити їх співвідношення. Мас спектри всіх трьох речовин містять молекулярний іон з масою 354.2 Да та фрагмент з масою близькою до 182 Да, тобто є практично ідентичними.

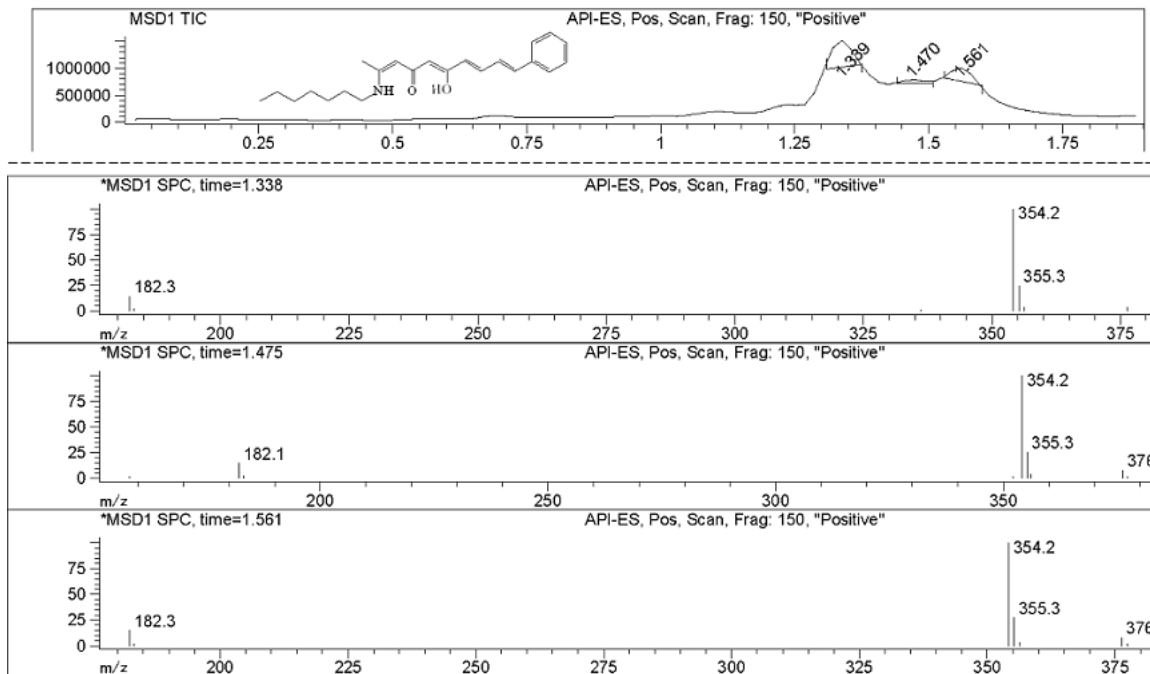


Рисунок 4 – Хроматограма та мас-спектр L29

Будову трьох алкіламіно- β -кетосполів визначено методом РСА (рис. 5) Всі досліджувані сполуки кристалізуються у вигляді жовтих пластин в моноклінній кристалічній сингонії (просторова група $P2_1/n$), мають планарне розташування

полієнового ланцюга та фрагменту β -кетоенолу, що кон'югований з ароматичним кільцем.

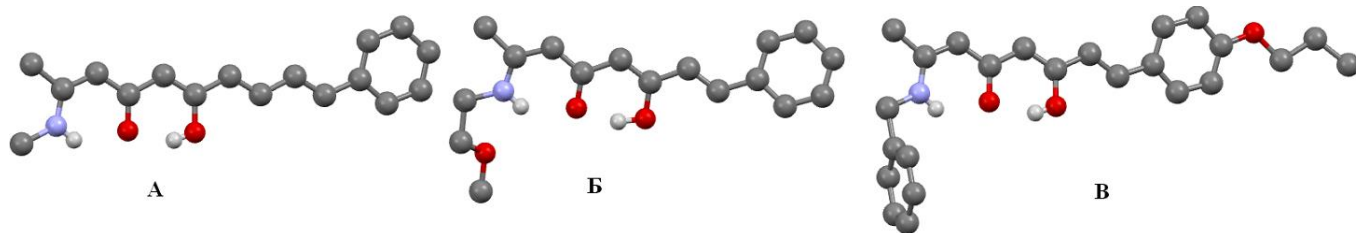


Рисунок 5 – Кристалічна будова алкіламіно- β -кетоенолів: (2Z,5Z,7E,9E)-6-гідрокси-2-(метиламіно)-10-фенілдека-2,5,7,9-тетраєн-4-он (А), L32) (Б), та (L34) (В)

Планарна конфігурація β -кетоенольної групи також стабілізується Н-зв'язками між гідрокси- і кетогрупами. Аналогічно, водневий зв'язок існує між аміно- і кето групою (табл. 3). Довжини поліметинового ланцюга, природа замісників в ароматичній та аліфатичній частині молекули суттєво не впливають на розміри та геометрію алкіламіно- β -кетоенольного фрагменту. Приблизно рівні довжини зв'язків, відстані між атомами та величини кутів свідчать про те, що всі ці сполуки мають подібні хелатуючі властивості.

Таблиця 3 - Основні кристалографічні параметри алкіламіно- β -кетоенолів

Нумерація атомів	Структурна формула		
Довжина зв'язку (Å)			
O1-H1	0.820	0.97(3)	0.8198
N1-H2	0.860	0.86(3)	0.8607
O1-C1	1.342(3)	1.348(2)	1.339(1)
O2-C3	1.289(3)	1.289(2)	1.291(1)
N1-C5	1.332(3)	1.336(2)	1.338(1)
Відстань між атомами (Å)			
O1-O2	2.469(2)	2.506(2)	2.478(1)
N1-O2	2.671(2)	2.681(2)	2.655(1)
H1-O2	1.733	1.60(3)	1.7386
H2-O2	2.007	2.00(3)	2.0057
Кут (°)			
O1-C1-C2	121.1(2)	121.4(2)	120.9(1)
C1-C2-C3	121.4(2)	122.1(2)	121.1(1)
C2-C3-O2	118.2(2)	118.4(1)	118.99(9)
O2-C3-C4	122.3(2)	122.1(2)	121.5(1)
C3-C4-C5	123.8(2)	124.4(2)	123.9(1)
N1-C5-C4	122.8(2)	122.2(2)	122.4(1)

Нами встановлено, що алкіламіно- β -кетоенольні сполуки можуть бути використані як зонди для детекції амілоїдних агрегатів білків. Максимуми збудження досліджених барвників у вільному стані знаходяться в межах 414-427 нм, а максимуми випромінювання – в діапазоні 500-554 нм. Додавання інсуліну, лізоциму

та БСА до розчинів отриманих алкіламіно- β -кетоенолів може призводити до зсуву максимумів спектру збудження та емісії як до більш довгих, так і до коротших довжин хвиль до 35 нм. Максимуми збудження в присутності білків знаходяться в межах 405-428 нм відповідно, в той час як положення максимумів випромінювання – 510-571 нм (рис. 6).

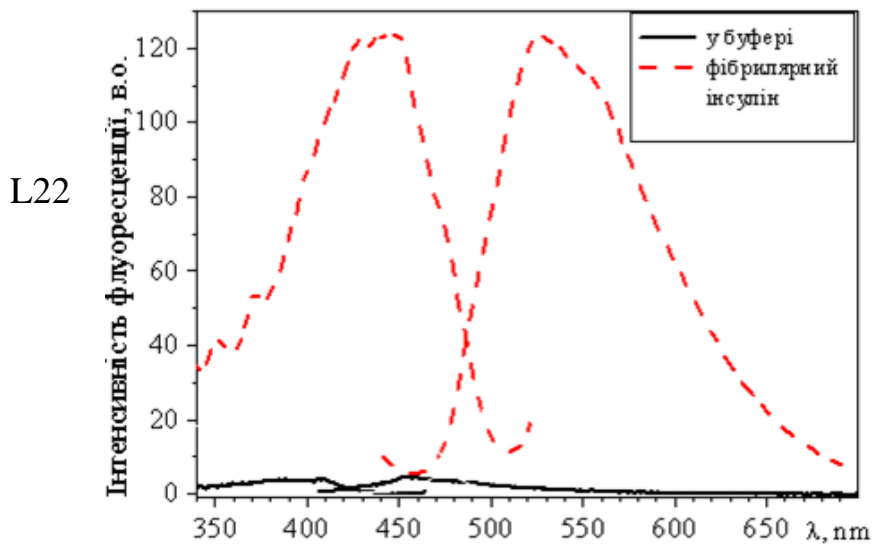


Рисунок 6 – Спектри збудження (ліворуч) та випромінювання флуоресценції (праворуч) ліганду у TRIS-HCl буфері (суцільна крива) та у присутності фібрилярного інсуліну (пунктирна крива)

Вільні алкіламіно- β -кетоеноли у водному розчині показують дуже низьку флуоресценцію (інтенсивність випромінювання 0.8-10.9 в.о.), а її підвищення у присутності нативних білків не перевищує 10 разів. Присутність фібрилярного інсуліну призводить до підвищення інтенсивності флуоресценції барвника до 55 раз порівняно з інтенсивністю як вільного барвника, так і барвника в присутності нативного інсуліну (рис. 6).

У **четвертому** розділі розглянуто синтез та спектрально-люмінесцентні властивості фталоціанінових комплексів цирконію(IV) та гафнію(IV) з позаплощинно координованими хромофорними лігандами.

Для створення сполук з можливістю варіювання спектральних параметрів, що можуть знайти застосування в пристроях молекулярної електроніки, фотоперетворювачах, сенсорах, було обрано шлях введення до фталоціанінових комплексів цирконію(IV) та гафнію(IV) хромофорних лігандів, описаних в розділі 3. Для визначення взаємозв'язку між природою позаплощинних лігандів та спектрально-люмінесцентними властивостями було синтезовано низку модельних сполук як раніше описаних (з дибензоїлметаном) так і нових, а саме фталоціаніни цирконію(IV) та гафнію(IV) з протокатеховим альдегідом, 8-оксихіноліном, дегідрацетовою кислотою.

За раніше описаними методиками було синтезовано біс-(дибензоїлметанато)фталоціанінати цирконію(IV) та гафнію(IV) а також охарактеризовано їх спектроскопічні та фотофізичні параметри в порівнянні з вихідними $PcMCl_2$ при температурах 293 та 77K. Незважаючи на те, що електронне поглинання молекули Dbm розташоване в УФ-області і перекривається зі смугою $Sore$ фталоціаніну, цей ліганд був використаний завдяки значному поліпшенню розчинності $PcM(Dbm)_2$ в порівнянні з $PcMCl_2$. Результати фотофізичних досліджень представлено в таблиці 4.

Таблиця 4 – Фотофізичні та спектральні характеристики фталоціанінових комплексів у ДМСО при 293 К та 77 К

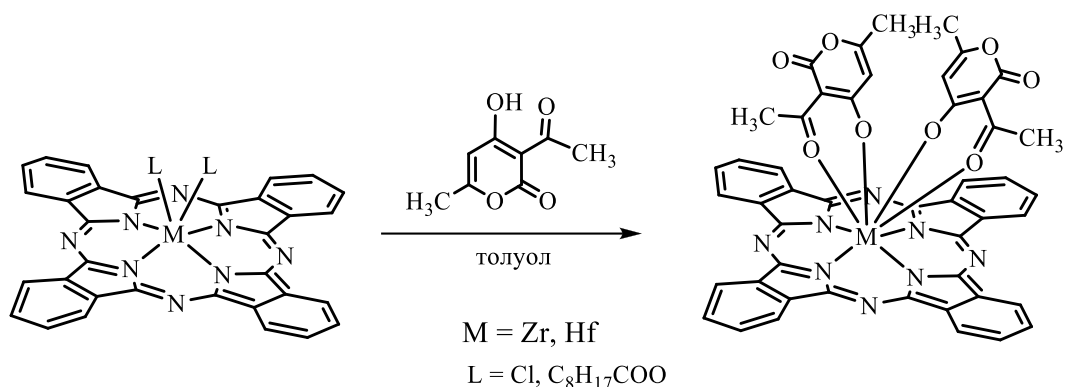
Комплекс	Поглинання, нм		Флуоресценція, нм		Квантовий вихід, %	Час життя, нс	Фосфоресценція, нм
	293К	77К	293К	77К	293К	293К	77К
PcZrCl ₂	343, 689	688,5	700.5	703	11	1.02	-
PcHfCl ₂	343, 683	686	696	695.5	1.4	<0,1	1191
PcZrDbm ₂	342, 690	687.5	701.5	701,5	10	0.9	-
PcHfDbm ₂	338, 686	686.5	696.5	695	0.9	<0.1	-

Встановлено що, фотофізичні характеристики досліджених сполук більш чутливі до впливу важкого атома, ніж до ефекту заміщення позаплощинними лігандами (табл. 4). Зі збільшенням атомної маси зменшується не тільки квантовий вихід, а і час життя збуджених станів.

Для дослідження впливу бідентатних позаплощинних лігандів на спектральні властивості фталоціанінових комплексів було обрано протокатеховий альдегід. Дані комплекси також було отримано шляхом реакції лігандного обміну. Склад отриманих комплексів було підтверджено методом MALDI і GALDI мас-спектрометрії. Низька розчинність цих сполук в органічних розчинниках не дозволила зареєструвати їх ПМР спектри і зумовила неможливість дослідження спектрально-люмінесцентних властивостей.

Здатність 8-оксихіноліну утворювати з багатьма катіонами металів хелати дозволила використати його як позаплощинний ліганд для синтезу нових фталоціанінових комплексів. Дані комплекси були отримані шляхом реакцій обміну пеларгонатних позаплощинних лігандів в апротонному середовищі та дихлоридних комплексів – у водному. Утворення цих комплексів у водному середовищі свідчить про їх високу гідролітичну стійкість. За даними ПМР спектроскопії два ліганди приєднуються в *цис*-положення до центрального атому металу фталоціанінового макроциклу. ЕСП отриманих комплексів є типовими для фталоціанінових комплексів. Вони характеризуються В-смугою в області 342 нм, Q-смугою в області 682 нм та її сателітами – 616 нм. Q-смуги дещо уширені, що свідчить про зниження симетрії молекули в результаті приєднання двох 8-оксихінолінатних лігандів в *цис*-положення до фталоціанінового макроциклу.

Комплекси фталоціанінів цирконію(IV) та гафнію(IV) з дегідрацетовою кислотою отримані двома різними способами, які відрізняються використанням дихлоридо- (PcMCl₂, де M = Zr, Hf) або диалканоато фталоціанінів цирконію(IV) і гафнію(IV) (PcM(C_nH_{2n+1}COO)₂) в якості вихідних сполук. Синтез фталоціанінових комплексів цирконію(IV) та гафнію(IV) з дегідрацетовою кислотою представлений на схемі 4.



(схема 4)

У мас-спектрах досліджених сполук спостерігаються інтенсивні добре розподілені піки що відповідають масам молекулярних іонів [PcM(dha)₂]⁺ (з m/z 936 і 1026 Да, для комплексів Zr і Hf, відповідно) і піки, що відповідають масам фрагментів з одним відщепленим лігандом [PcM(dha)]⁺ (з m/z 769 і 859 Да, для комплексів Zr і Hf, відповідно) (рис. 7).

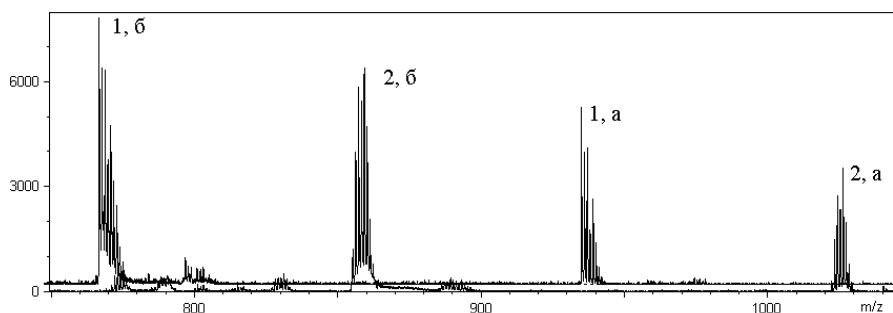


Рисунок 7- Фрагменти мас-спектрів PcZr(dha)₂ (1) та PcHf(dha)₂, (2) (де 1а і 2а молекулярні іони [PcM(dha)₂]⁺, 1б і 2б - фрагменти складу [PcM(dha)]⁺)

У ПМР спектрах PcM(dha)₂ спостерігається розщеплення сигналів СН=протонів лігандів (співвідношення інтегральних інтенсивностей 2:3), а також розщеплення сигналів протонів метильних груп з приблизно таким же співвідношенням інтегральних інтенсивностей (рис. 8, вставка). З цього можна зробити висновок, що PcM(dha)₂ існують у вигляді двох ізомерів (мається на увазі положення позаплощинних лігандів один відносно одного). ЕСП PcM(dha)₂ подібні до раніше описаних комплексів з ацетилацетонатними і кетоефіратними лігандами (рис. 9).

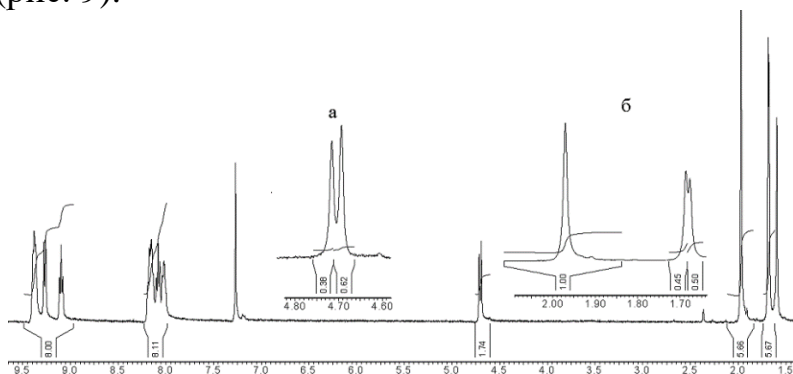


Рисунок 8 - ПМР спектр PcZr(dha)₂. На вставках – області піранового (а) і метильних (б) протонів

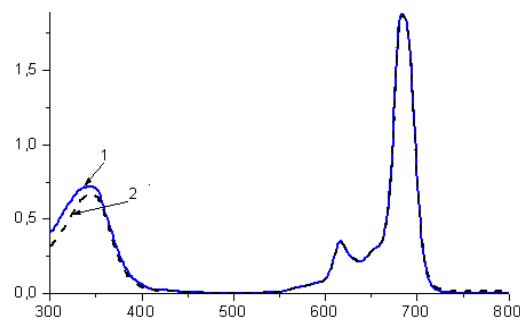
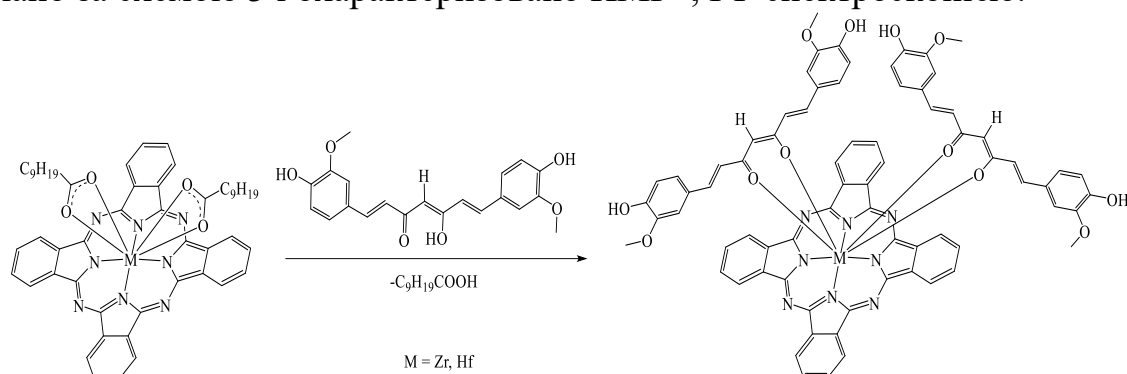


Рисунок 9 - ЕСП: 1 – PcZr(dha)₂, 2 - PcHf(dha)₂ у ДМСО

За рахунок введення в молекулу фталоціаніну додаткових хромофорних лігандів було отримано нові комплекси з розширеним в видимому спектральному діапазоні поглинанням.

Позаплощинно координовані куркумінатні комплекси $PcM(circ)_2$ було отримано за схемою 5 і охарактеризовано ПМР-, ІЧ-спектроскопією.



(схема 5)

ЕСП синтезованих комплексів (рис. 10) характеризуються типовими для монофталоціанінових комплексів В- і Q-смугами в області 330-350 і 680-690 нм, а також смугою поглинання позаплощинних лігандів в області 430-460 нм. Флуоресценція в цих комплексах значно погашена. Виміряні квантові виходи в ацетонітрилі склали 1.0% для $PcZr(circ)_2$, і 0.6% для $PcHf(circ)_2$. Малі величини квантових виходів і їх близькість для цирконієвого і гафнієвого комплексів припускають не тільки швидкий міжсистемний перехід в триплетний стан, а і присутність каналу швидкої безвипромінювальної релаксації першого збудженого синглетного стану (S_1), можливо, пов'язаного з впливом двох позаплощинних лігандів куркуміну.

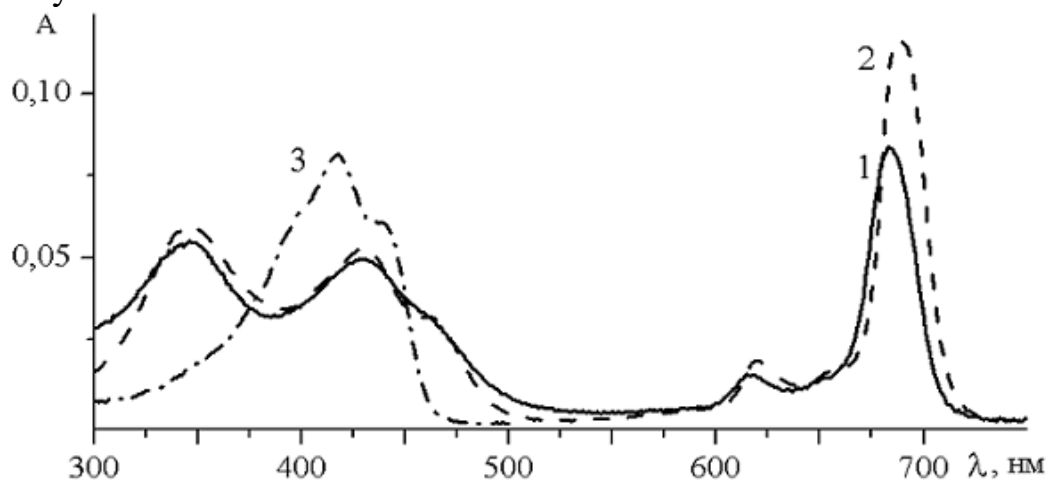


Рисунок 10 – ЕСП комплексу $PcZr(circ)_2$ в метанолі (1), толуолі (2) та куркуміну в толуолі (3)

Основною особливістю халконів на основі дегідрацетової кислоти, описаних в розділі 3, є наявність гетероциклічної β-кетоенольної системи, з хелатуючим вузлом та супряженим ненасиченим ланцюгом. В роботі було одержано низку комплексів фталоціанінів цирконію(IV) та гафнію(IV) з халконами – похідними дегідрацетової кислоти за схемою (рис. 11). Всі отримані комплекси, за винятком $PcZr(L7)_2$, мають

досить низьку розчинність, що ускладнило інтерпретацію ПМР спектрів. Будову комплексів $PcM(L20)_2$ підтверджено методом ESI мас-спектрометрії (рис. 10).

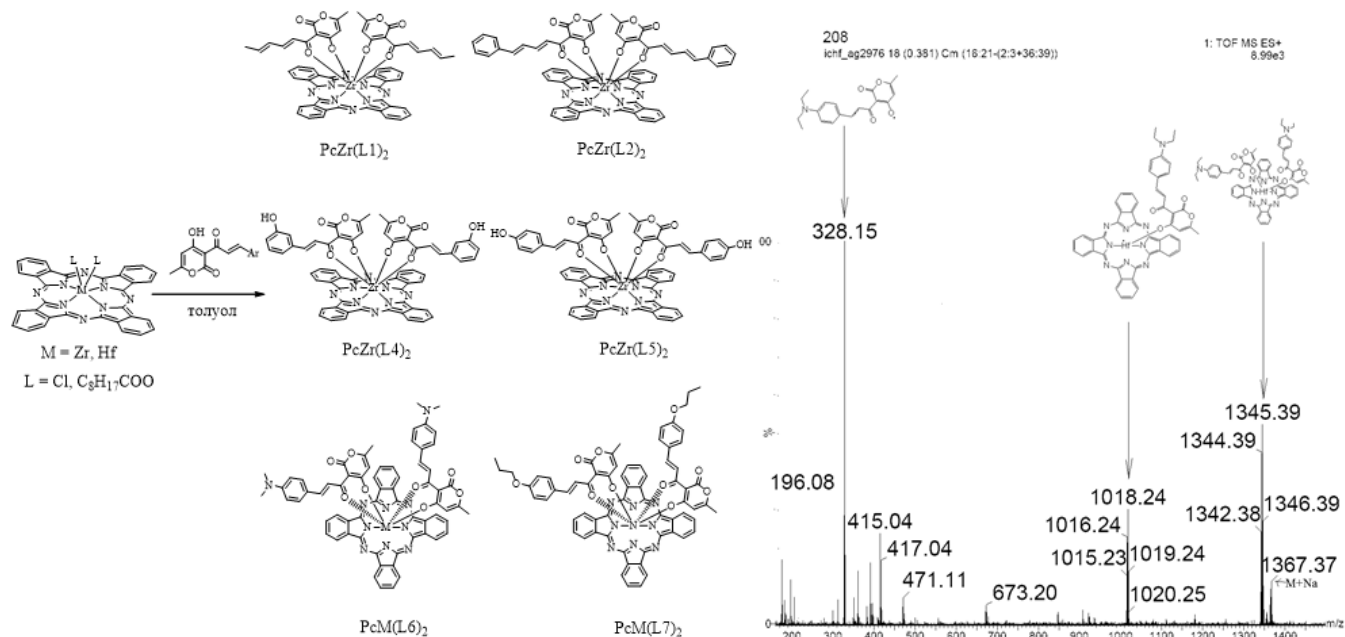


Рисунок 11 - Комплекси фталоціанінів Zr(IV) та Hf(IV) з халконами – похідними дегідрацетової кислоти та ESI мас-спектр комплексу $PcHf(L20)_2$

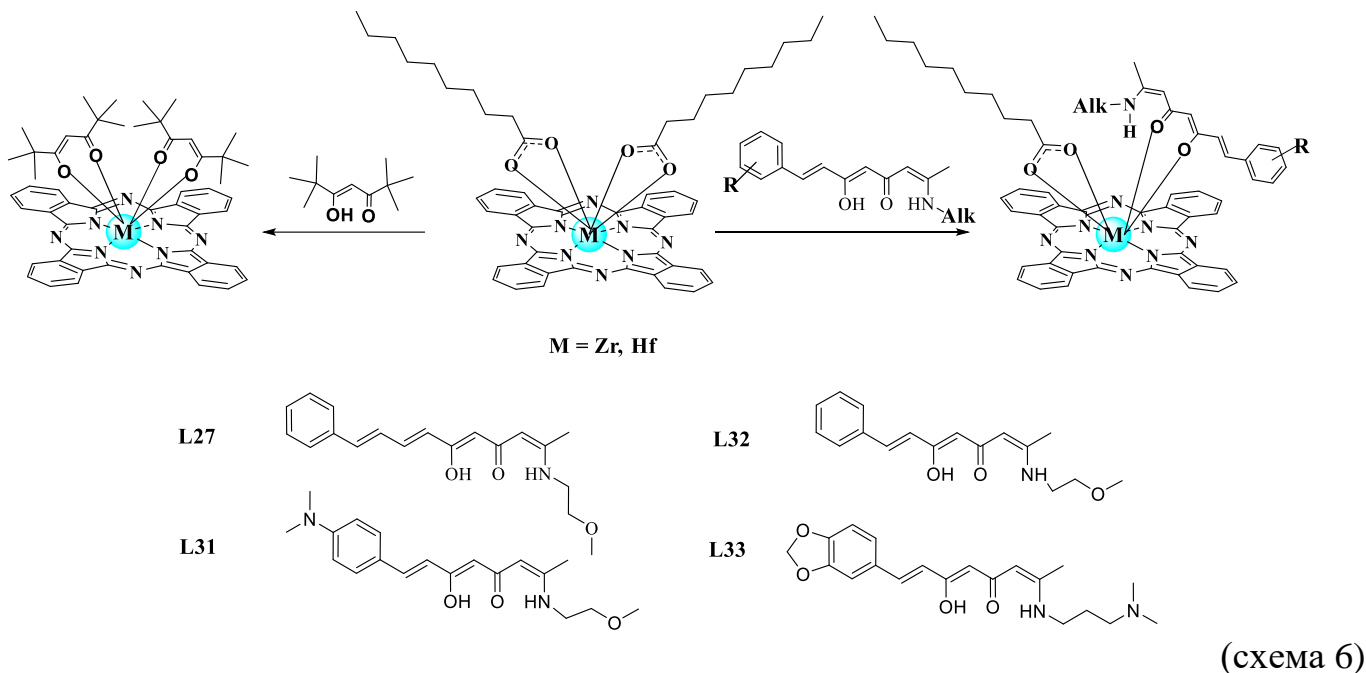
В ЕСП фталоціанінових комплексів цирконію(IV) та гафнію(IV) з халконами смуга Core має плече в червоній області спектра (табл. 5). Застосування методу розкладання спектральних смуг на Гаусові компоненти дозволило розрізнити максимуми поглинання лігандів у комплексах. Положення максимумів поглинання координованих лігандів у комплексах (крім $PcZr(L1)_2$) батохромно зміщені на 20 - 40 нм у порівнянні зі смугами поглинання вільного ліганду.

Таблиця 5 - Дані ЕСП для похідних дегідрацетової кислоти L1-L5 ($C=1 \cdot 10^{-4}$ М) і комплексів $PcZr(L1-L5)_2$ ($C=5 \cdot 10^{-5}$ М) в ДМСО (λ_{max} , нм, (lg ϵ)).

№	L	$PcZrL_2$		
	смуга вільного ліганду	смуга Core	смуга коорд. ліганду	Q-смуга
L1	350 (4.24)	340 (4.56)		690 (4.75)
L2	379 (4.29)	346 (4.53)	417 (4.21)	690 (4.75)
L4	366 (4.23)	345 (4.54)	410 (3.60)	690 (4.74)
L5	395 (4.25)	348 (4.54)	413 (4.05)	689 (4.75)

В роботі вперше було отримано змішанолігандні фталоціанінові комплекси Zr та Hf з деканоатним та акіламіно- β -кетоенолатним лігандами. На схемі 6 представлений синтез дивалолоїметанатних (а) та деканоато-алкіламіно- β -кетоенолатних (б) комплексів фталоціанінів цирконію(IV) та гафнію(IV)

(PcM(C₉H₁₉COO)L): L32, L33, L31, L27



В ПМР спектрах одержаних сполук (рис. 12, А) спостерігаються сигнали фталоціанінового макроциклу в області 9.5-8.1 м.ч. Основні сигнали алкіламіно-β-кетоенольного ліганду знаходяться в області 7.2-5.5 м.ч. Сигнали деканоатного ланцюга спостерігаються при 2.6-0.2 м.ч.

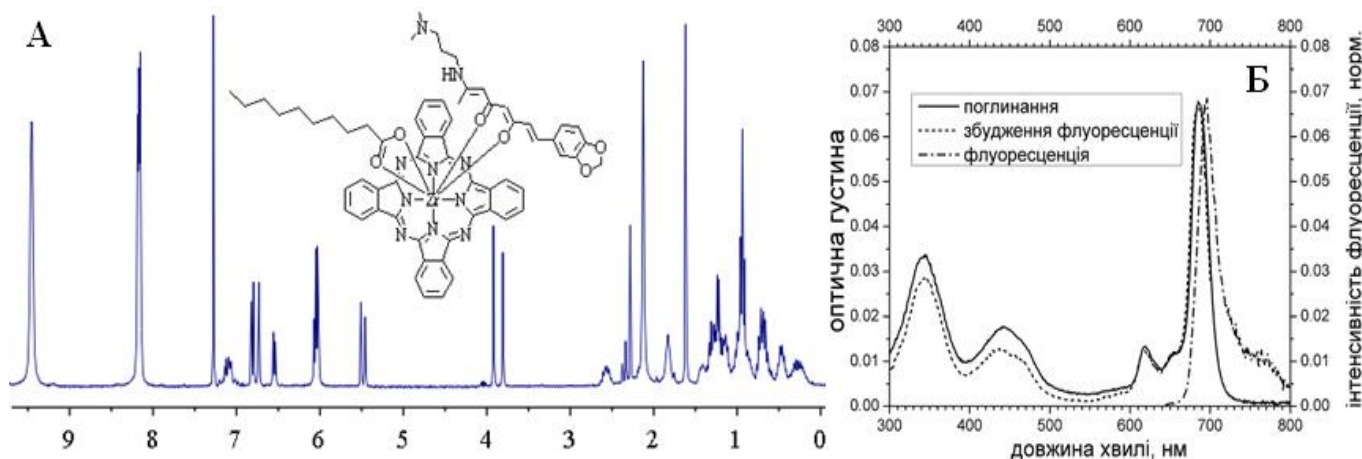


Рисунок 12 – ПМР спектр змішанолігандного деканоато-алкіламіно-β-кетоенолатного комплексу фталоціаніну цирконію(IV) (А) та його спектри поглинання, флуоресценції і збудження флуоресценції в толуолі (спектри флуоресценції та збудження флуоресценції нормовані до спектру поглинання)

Аналіз інтегральних інтенсивностей свідчить про утворення саме змішанолігандних деканоато- алкіламіно-β-кетоенолатних комплексів фталоціанінів цирконію(IV) та гафнію(IV).

Досліджено спектрально-люмінесцентні властивості цих сполук в різних

розчинниках (рис. 12, Б). Спектри флуоресценції характеризуються максимумом на 685 та 688 нм для Zr- та Hf-вмісних сполук, відповідно, який відповідає випромінюванню фталоціанінового макроциклу, в той час як випромінювання кетоєнольного ліганду не спостерігається. Спектри поглинання та флуоресценції досліджених сполук в толуолі містять смуги, зсунуті до 10 нм в довгохвильовий бік відносно відповідних смуг в ацетонітрилі.

ВИСНОВКИ

В роботі розв'язано наукову та практичну задачу синтезу нових β -кетоєнольних хромофорних лігандів та фталоціанінових комплексів цирконію(IV) та гафнію(IV) з позаплощинно координованими лігандами на їх основі.

1. Розроблено умови проведення конденсації Кневенагеля між дегідрацетовою кислотою та альдегідами. Отримано 20 халконів, здатних до комплексоутворення за рахунок β -кетоєнольного фрагменту. Шляхом розкриття піранового циклу цих сполук у реакції з первинними амінами синтезовано 19 нових N-алкіламіно- β -кетоєнолів. Показано, що ця реакція є чутливою до природи замісників при аміногрупі: у випадку ізоамінів кінцеві продукти отримано з низькими виходами, а при використанні *трет*-бутиламіну реакція припиняється на стадії утворення солі з дегідрацетовою кислотою. Всі отримані сполуки поглинають світло в області 350-450 нм.

2. Одержано модельні змішанолігандні комплекси фталоціанінів цирконію(IV) та гафнію(IV) з 8-оксихіноліном, 3,4-дигідроксибензальдегідом та дегідрацетовою кислотою, встановлено їх склад та будову, досліджено спектральні властивості. Для отриманих комплексів з 8-оксихінолінатними та дегідрацетовими лігандами встановлено існування цис-цис та цис-транс ізомерів позаплощинно координованих лігандів один відносно одного.

3. Шляхом реакції лігандного обміну одержано 21 фталоціаніновий комплекс цирконію(IV) та гафнію(IV) з позаплощинно координованими лігандами з хромофорними функціями: куркуміном, конденсованими похідними дегідрацетової кислоти, N-алкіламіно- β -кетоєнолами. Встановлено, що комплекси з похідними дегідрацетової кислоти та куркуміном мають склад $PcML_2$. Вперше було отримано фталоціанінові комплекси Zr(IV) та Hf(IV) з карбоксилатним та N-алкіламіно- β -кетоєнолатним позаплощинними лігандами.

4. Показано, що введення до складу молекул комплексів додаткових лігандів, що містять хромофорні групи, призводить до появи додаткової смуги поглинання в області 350-480 нм в ЕСП відповідних сполук. Встановлено, що положення цієї смуги залежить від хімічної природи хромофорної функції: 427-469 нм для комплексів з куркуміном, 410-470 для комплексів з похідними дегідрацетової кислоти, 420-480 нм для змішанолігандних карбоксилато-N-алкіламіно- β -кетоєнолатних комплексів. ЕСП цирконієвих та гафнієвих комплексів з однаковими лігандами подібні.

5. Встановлено, що N-алкіламіно- β -кетоєноли виявляють високу флуоресцентну чутливість до фібрилярних агрегатів білків (інсуліну, лізоциму). N-алкіламіно- β -кетоєноли підвищують інтенсивність флуоресценції у присутності фібрилярних агрегатів у декілька разів. Максимальне збільшення інтенсивності

флуоресценції встановлено для речовини, що містить гідроксиетиламіно структурний фрагмент (60 разів). Цей клас сполук вперше було запропоновано до використання як специфічні сенсори для виявлення фібрилярних агрегатів та моніторингу процесів фібрилоутворень.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. В.Я. Черний Синтез и свойства фталоцианиновых комплексов циркония и гафния с дегидрацетовой кислотой / В.Я. Черний, **Я.М. Довбий**, И.Н. Третьякова, О.В. Севериновская, С.В. Волков // Укр. хім. журн. –2015.– Т. 81. – №1. – С.3 – 7. (Особистий внесок здобувача: синтез комплексів, інтерпретація спектральних та структурних даних, участь в обговоренні одержаних результатів, підготовка рукопису статті).

2. Kovalska V. β -ketoenole dyes: Synthesis and study as fluorescent sensors for protein amyloid aggregates / Kovalska V., Chernii S., Losytskyu M., **Dovbii Y.**, Tretyakova I., Czerwieniec R., Volkov S. // Dyes and Pigments (2016). 132, 274–281. doi:10.1016/j.dyepig.2016.04.053. (Особистий внесок здобувача: синтез комплексів, інтерпретація спектральних та структурних даних, участь в обговоренні одержаних результатів, підготовка рукопису статті).

3. Starukhin A. Photophysical Features of Phthalocyanines Metallocomplexes with Out-of-Plane Ligands / Starukhin A., Gorski A., Knyukshto V., Kijak M., Tretyakova I., **Dovbii Y.**, Chernii V. // Universal Journal of Physics and Application – 2017. – 11(4). – P.109–114. DOI: 10.13189/ujpa.2017.110403. (Особистий внесок здобувача: синтез комплексів, інтерпретація спектральних та структурних даних, участь в обговоренні одержаних результатів, підготовка рукопису статті).

4. В.Я. Черний Фталоцианины циркония и гафния с внеплоскостно координированными куркуминатными лигандами – синтез и спектральные свойства / В.Я. Черний, И.Н. Третьякова, **Я.М. Довбий**, А.В. Горский // Укр. хім. журн. – 2017.– Т. 83. – №12. – С.69 – 75. (Особистий внесок здобувача: синтез комплексів, інтерпретація спектральних та структурних даних, участь в обговоренні одержаних результатів, підготовка рукопису статті).

5. Kovalska V. Design of functionalized β -ketoenole derivatives as efficient fluorescent dyes for detection of amyloid fibrils / Kovalska V., Chernii S., Losytskyu M., Tretyakova I., **Dovbii Y.**, Gorski A., Yarmoluk S. // New J. Chem., – 2018.– 42(16).– P.13308–13318. DOI: 10.1039/c8nj01020j. (Особистий внесок здобувача: синтез комплексів, інтерпретація спектральних та структурних даних, участь в обговоренні одержаних результатів, підготовка рукопису статті).

6. В.Я. Черний Кристалічна будова і таутомерія у розчинах алкіламіно - β -кетоенолів / В.Я. Черний, **Я.М. Довбий**, Р. Червінець, І.М. Третьякова // Укр. хім. журн. –2019.– Т. 85. – №8. – С.73 – 82. DOI:10.33609/0041-6045.85.8.2019.73-82. (Особистий внесок здобувача: синтез комплексів, інтерпретація спектральних та структурних даних, участь в обговоренні одержаних результатів, підготовка рукопису статті).

які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

7. **Довбій Я.М.** Синтез і спектральні властивості змішанолігандних фталоціанінових комплексів цирконію(IV) та гафнію(IV) з дегідрацетовою кислотою та її похідними / Томачинська Л.А., Черній В. Я., **Довбій Я.М.**, Третякова І.М., Волков С. В // 6-та Українсько-польська науково-практична конференція "Електроніка та інформаційні технології"(ЕЛІТ-2014) – Чинадієво, Україна. – 28- 31 серпня, –2014.–С.193–195.

8. **Довбій Я.М.** Синтез и спектральные свойства смешанолигандных фталоцианиновых комплексов циркония и гафния с производными дегидрацетовой кислоты / Черний В. Я., **Довбій Я.М.**, Третякова И.Н., Волков С. В // XIX-та Українська конференція з неорганічної хімії, Одеса, Україна. – 7–11 вересня, – 2014 р. – С. 75.

9. **Довбій Я.М.** Похідні дегідрацетової кислоти, як ліганди для синтезу нових координаційних сполук, що містять у своєму складі два хромофори / **Довбій Я.М.**, Черній В. Я., Третякова І.М., Волков С. В // VII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання – 2015", Харків, Україна. – 20–22 квітня, – 2015 р. – С. 25–26.

10. **Dovbii Y.** Study of amino-substituted β -ketoenole dyes as fluorescent probes for amyloid fibril detection / Chernii S.V., Kovalska V.B., Tretyakova I.M., **Dovbii Y.**, Yarmoluk S.M., Volkov S.V. // IV-та Міжнародна науково-практична конференція "Сучасні проблеми біології, екології та хімії" – Запоріжжя, Україна. – 13–15 травня, – 2015 р. – С. 101–102.

11. **Dovbii Y.** Photophysical study of phthalocyanines metallocomplexes with out-of-plane ligands / A. Starukhin, V. Kniukshto, T. Raichonok, V. Chernii, I. Tretyakova, **Y. Dovbii**, S. Volkov, S. Gawinkowski, A. Gorski // The 21st International Symposium on the Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds – Krakov, Poland. – July 5–9, 2015. – P. 209.

12. **Dovbii Y.** Synthesis and mass spectrometric fragmentation of the phthalocyanine complexes of zirconium and hafnium with out-of-plane coordinated protocatechuic aldehyde / V. Chernii, I. Tretyakova, **Y. Dovbii**, S. Korobko, O. Severynovska, R. Czerwieniec // Ukrainian Conference with International Participation "Chemistry, physics and technology of surface" – Kyiv, Ukraine. – May 17 – 18, – 2016. – P.54.

13. **Довбій Я.М.** Фталоціанінові комплекси Zr та Hf з позаплощинно координованими барвниками на основі β -кетоенолів // **Довбій Я.М.**, Черній В. Я., Третякова І.М., Горський А. В., Старухін А. С. / Наукова конференція молодих вчених ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України – Київ, Україна. 17 – 18 листопада, – 2016.– С. 16–17.

14. **Довбій Я.М.** Синтез, будова та спектрально-люмінесцентні властивості похідних аміно- β -кетоенолів // **Довбій Я.М.**, Черній В. Я., Третякова І.М., Коробко С.В., Ковальська В.Б., Лосицький М.Ю., Черній С.В., Горський А.В. // Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи» – Житомир, Україна. – 17–18 травня, – 2017 р. – С. 168–170.

15. **Довбій Я.М.** Комплекси фталоціанінів цирконію(IV) та гафнію(IV) з алкіламіно- β -кетоенольним та карбоксилатним лігандами // Черній С.В., **Довбій Я.М.**, Третякова І.М., Ковальська В.Б., Лосицький М.Ю., Черній В. Я., Коробко С.В.,

Горський А.В. / X-та Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання"(ХКЧ'18) – Харків, Україна. – 23–25 квітня, – 2018 р. – С. 204–205.

16. **Довбій Я.М.** Синтез та спектральні властивості змішанолігандних фталоціанінів цирконію(IV) та гафнію(IV) з деканоатним та акіламіно- β -кетоснолятним лігандами // **Довбій Я.М.**, Черній В.Я., Третьякова І.М., Ковальська В.Б., Черній С.В., Лосицький М.Ю., Горський А.В. / II-га Всеукраїнська наукова конференція "Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи" – Житомир, Україна. – 16 травня, – 2018 р. – С. 140–143.

17. **Dovbii Y.** Zr and Hf phthalocyanine complexes with ketoenole ligands: solvent dependence of intramolecular energy transfer efficiency // Chernii S.V., Chernii V.Y., **Dovbii Y.M.**, Tretyakova I.M., Losytskyu M.Y., Kijak M., Gorski A. / – 8th International Conference "Physics of Liquid Matter: Modern Problems" PLMMP – Київ, Україна. – 18-22 травня, – 2018 р. – С. 194.

18. **Dovbii Y.** MALDI and GALDI Mass Spectrometry Investigation of Fragmentation of Zirconium and Hafnium Phthalocyanines with Out-of-plane Ligands // Severinovskaya O.V., **Dovbii Y.M.**, Chernii V.Y., Tretyakova I.M., Gorski A.V. / Ukrainian conference with international participation "Chemistry, physics and technology of surface" – Kyiv, Ukraine. – May 23–24, – 2018. – P.143.

19. **Довбій Я.М.** Фталоціаніни цирконію(IV) та гафнію(IV) з алкіламіно β -кетоснольним лігандом // Черній В. Я., **Довбій Я.М.**, Третьякова І.М., Ковальська В.Б., Лосицький М.Ю., Черній С.В., Коробко С.В., Горський А.В. // XX-та Українська конференція з неорганічної хімії до 100-річчя заснування Національної академії наук України за участю закордонних учених, Дніпро, Україна. – 17–20 вересня, 2018. – С. 56.

Опубліковані праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:

20. В.Я. Черний Синтез фталоціаниновых комплексов d- и f-металлов / В.Я. Черний, И.Н. Третьякова, **Я.М. Довбий**, С.В. Волков // Укр. хім. журн. –2015.– Т. 81, №11. – С.34 – 38.

21. **Y.M. Dovbii** Synthesis of dehydroacetic acid derivatives with chromophoric chains and their complexes with zirconium phthalocyanine / **Y.M. Dovbii**, V.Y. Chernii, I.M. Tretyakova, A.V. Gorski, A.S. Starukhin, S.V. Volkov // Укр. хім. журн. –2015.– Т. 81, №12. – С.79 – 82.

АНОТАЦІЯ

Довбій Я.М. Синтез, будова та властивості фталоціанінових комплексів цирконію(IV) та гафнію(IV) з позаплощинно координованими β – кетоснольними хромофорними лігандами – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія. – Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ, 2021.

Дисертаційну роботу присвячено розробці методів функціоналізації фталоціанінових комплексів цирконію(IV) та гафнію(IV) реакцією лігандного обміну між дихлоридо- та дикарбоксилатофталоціанінатами зазначених металів і

хромофорними β -кетоенолами, а саме, конденсованими з альдегідів похідними дегідратетової кислоти (DNA), N-алкіламіно- β -кетоенолами та куркуміном.

За оптимізованою методикою проведення реакції Кневенагеля з DNA та заміщених альдегідів було отримано ряд лігандних халконів. Виходячи з ряду конденсованих похідних DNA були отримані раніше неописані комплекси цирконію(IV) та гафнію(IV). Методами ПМР та мас-спектрометрії встановлена та доведена їх будова, уявлення про яку збігається з даними отриманими для модельної сполуки – $PcM(DNA)_2$. Такі комплекси містять у своєму складі по два однакових позаплощинних ліганди, які розміщені в *цис-* або *транс-* положенні по відношенню один до одного, що обумовлено несиметричністю їх структури. Для комплексів складу $PcM(cis)_2$ така ізомерія не характерна.

Встановлено, що виходячи з N-алкіламіно- β -кетоенолів та дикарбоксилатофталоціанінатів цирконію(IV) або гафнію(IV) можна отримати комплекси з лише одним хромофорним лігандом та карбоксилатним фрагментом, що не вдалося додатково замістити. Вперше синтезовано фталоціанінові комплекси цирконію(IV) та гафнію(IV), що мають два різних позаплощинних ліганди: N-алкіламіно- β -кетоенольний та карбоксилатний, які не вдалося замістити у вихідному дикарбоксилатофталоціанінаті.

Отримано дані про хімічний склад, електронну та просторову будову синтезованих сполук методами елементного аналізу, ПМР-, ІЧ-спектроскопією, електронною спектроскопією поглинання, мас-спектрометрією, флуоресцентною спектроскопією та РСА. Показано вплив хромофорних лігандів на спектральні характеристики одержаних комплексів.

Ключові слова: позаплощинно координовані фталоціанінові комплекси, цирконій(IV), гафній(IV), N-алкіламіно- β -кетоеноли, дегідратетова кислота, синтез.

АННОТАЦИЯ

Довбий Я.М. Синтез, строение и свойства фталоцианиновых комплексов циркония(IV) и гафния(IV) с внеплоскостными координированными β – кетоенольными хромофорными лигандами – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия. – Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев, 2021.

Диссертационная работа посвящена разработке методов функционализации фталоцианиновых комплексов циркония(IV) и гафния(IV) реакцией лигандного обмена между дихлоридо- и дикарбоксилатофталоцианинатами этих металлов и хромофорными β -кетоенолами, а именно, конденсированными с альдегидами производными дегидратетовой кислоты (DNA) и N-алкиламино- β -кетоенолами, а также с куркумином.

По оптимизированной методике проведения реакции Кневенагеля с DNA и замещенными альдегидами получен ряд лигандных халконов. Исходя из конденсированных производных DNA получены новые комплексы циркония(IV) и гафния(IV). Методами ПМР- и масс-спектрометрии установлено и доказано их строение, представление о которой соответствует данным полученным для модельного соединения – $PcM(DNA)_2$. В составе таких комплексов имеется по два одинаковых

внеплоскостных лиганда в *цис*- или *транс*- положении относительно друг друга, что обусловлено несимметричностью их структуры. Для комплексов состава $PcM(curc)_2$ такая изомерия не характерна.

Установлено, что исходя из N-алкиламино- β -кетоенолов и дикарбоксилатофталоцианинатов циркония(IV) или гафния(IV) можно получить комплексы только с одним хромофорным лигандом и одним карбоксилатным фрагментом, который не удалось дополнительно заместить в исходном комплексе. Впервые синтезировано комплексы циркония(IV) и гафния(IV) с двумя разными внеплоскостными лигандами.

Получены данные о химическом составе, электронном и пространственном строении синтезированных соединений методами элементного анализа, ПМР спектроскопии, ИК-спектроскопии, электронной спектроскопии поглощения, масс-спектрометрии, флуоресцентной спектроскопии и РСА. Показано влияние хромофорных лигандов на спектральные характеристики полученных комплексов.

Ключевые слова: внеплоскостно координированные фталоцианиновые комплексы, цирконий(IV), гафний(IV), N-алкиламино- β -кетоенолы, дегидрацетовая кислота, синтез.

SUMMARY

Dovbii Y.M. Synthesis, structure, and properties of phthalocyanine complexes of zirconium (IV) and hafnium (IV) with out-of-plane coordinated β -ketoenol chromophore ligands – Manuscript.

Thesis for the academic degree of the candidate of chemical sciences, specialty 02.00.01 – Inorganic chemistry. –V.I.Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv, 2021.

This work aims to develop functionalization methods of zirconium and hafnium phthalocyanine complexes by a ligand exchange reaction between dicarboxylatophthalocyaninates of these metals and β -ketoenols, condensed from aldehydes derivatives of dehydroacetic acid (DHA), N-alkyl-ketoenols, and curcumin.

A series of chromophoric ligand chalcones containing various functional substituents were obtained by an optimized method of Knevenagel reaction with DHA and substituted aldehydes. Their interaction with primary alkylamines, the products of which are N-alkylamino- β -ketoenols, was studied. It was shown that the substituents in compounds are located in the *trans*-position to the β -ketoenol fragment of dehydroacetic acid that was proved by X-ray diffraction. 1H NMR spectra revealed that N-alkylamino-N-ketoenols in solutions are in the form of tautomeric isomers. According to the optimized synthesis method, several previously undescribed ligands containing amino- and β -ketoenol fragment with a chromophoric polymethine chain were obtained.

It was shown that the different structure of ligands (denticity and the presence of coordination centers) leads to the formation of different out-of-plane coordinated complexes. Their structure has been established by 1H NMR and mass spectrometry. Complexes obtained from 8-oxyquinoline and dehydroacetic acid contain two identical appropriate ligands placed in the *cis*- or *trans*-position to each other due to the asymmetry of their structure. For complexes of the composition $PcM(curc)_2$, such isomerism is not typical.

It was found that starting from N-alkylamino- β -ketoenols and Zr or Hf dicarboxylate

phthalocyaninates, complexes with only one chromophore ligand and a carboxylate fragment could be obtained, which could not be additionally substituted.

Mixed-ligand phthalocyanines complexes of zirconium and hafnium were obtained for the first time with several condensed DHA derivatives. Their molecules contain an N-alkylamino- β -ketoenol ligand and a carboxylate ligand, which could not be substitute in the original dicarboxylatophthalocyaninates.

Data on the chemical composition, electronic and spatial structure of the synthesized compounds were obtained by elemental analysis, ^1H NMR spectroscopy, IR spectroscopy, UV-Vis spectroscopy, mass spectrometry, fluorescence spectroscopy, and X-ray diffraction analysis. The effect of chromophore ligands on the spectral characteristics of the obtained complexes was shown.

Key words: out-of-plane coordinated phthalocyanine complexes, zirconium, hafnium, N-alkylamino- β -ketoenols, dehydroacetic acid, synthesis.