

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова
Факультет хімії та фармації
Кафедра неорганічної хімії та хімічної освіти

Дипломна робота

на здобуття ступеня вищої освіти магістра

на тему: «Дослідження взаємодії солей міді(II) з

**N-амінонафталімідом та гетероциклічними
оксимами»**

**«Study of interaction of copper(II) salts with N-aminonaphthalimide and heterocyclic
oximes»**

Виконав: студент денної форми навчання
спеціальності 102 Хімія

Іваненко Олексій Костянтинович

Керівник: д. х. н., доц. Кокшарова Т.В. _____
(підпис)

Рецензент: к.х.н., доц. Федько Н.Ф. _____

Рекомендовано до захисту:
протокол засідання кафедри
№ ____ від « ____ » _____ 2021 р.

Захищено на засіданні екзаменаційної комісії № ____
протокол № ____ від « ____ » _____ 2021 р.
Оцінка _____ / _____ / _____
(за національною шкалою, за шкалою ECTS, бал)

Завідувач кафедри
_____ д. х. н., проф. Марцинко О.Е.
(підпис)

Голова екзаменаційної комісії
_____ д. х. н., проф. Марцинко О.Е.
(підпис)

Одеса – 2021

РЕФЕРАТ

Дипломна робота виконана на кафедрі неорганічної хімії та хімічної освіти Одеського національного університету імені І.І. Мечникова і присвячена вивченню координаційних сполук міді(II) з N-амінонафталімідом та гетероциклічними оксимами.

У роботі досліджено взаємодію міді(II) з N-амінонафталімідом та низкою лігандів - оксимів. Було виділено 5 координаційних сполук, склад яких підтверджено методом хімічного аналізу. Тип координації метал – N-амінонафталімід та метал – оксим вивчені методом ІЧ-спектроскопії. Структура комплексу хлориду міді з нафталімідом визначена методом РСА.

Науковий керівник: д.х.н., доцент Кокшарова Т. В.

Ключові слова: N-амінонафталімід, гетероциклічні оксими, мідь(II).

Дипломна робота складається з : 57 стор. машинописного тексту, 6 таблиць, 47 рисунків, 38 використаних джерел літератури.

Дана робота виконана в рамках безрозрахункової бюджетної теми № 310 «Дослідження структури та функціональних властивостей наноструктурованих оксидів та металокомплексів перехідних металів» № держреєстрації –0121U109168. Науковий керівник д.х.н., проф. Ракитська Т.Л. (2021-2025).

ЗМІСТ

	стор.
ВСТУП.....	4
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	6
1.1. Характеристика міді як комплексоутворювача.....	6
1.2. Нафталімід. Галузі використання	7
1.3. Синтез нафталіміду та його властивості	9
1.4. Спектральні властивості нафталіміду	11
1.5. Нафталімід та іміди дікарбонових кислот як ліганди.....	14
1.6. Оксими, властивості оксимів та галузі використання..	21
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	28
2.1. Характеристика вихідних речовин.....	28
2.2. Методика дослідження.....	29
2.2.1. Методики синтезу комплексів амінонафталіміду з міддю.....	29
2.2.2. Методики синтезу комплексів гетероциклічних оксимів з міддю.....	30
2.2.3. Фізико-хімічні методи дослідження.....	33
2.3. Результати та їх обговорення	34
2.3.1. Координаційні сполуки міді з N-амінонафталімідом.....	35
2.3.2. Координаційні сполуки міді з гетероциклічними оксимами	38
2.3.3. Встановлення складу та будови синтезованих комплексів....	44
ВИСНОВКИ.....	50
ЛІТЕРАТУРА.....	51
ДОДАТКИ.....	56

ВСТУП

Протягом останніх років серед розділів хімії, що активно розвиваються, можна виділити хімію координаційних сполук. У великій кількості важливих хімічних та фізико-хімічних процесів (наприклад, каталізу, темплатного синтезу тощо) використання комплексних сполук є перспективним напрямком.

Використання комплексів вимагає чіткого уявлення їх геометричної будови, хімічних та фізичних властивостей та зв'язків між ними. Особливо серед сучасних координаційних сполук можна виділити комплекси з азотовмісними лігандами. Вони характеризуються великим спектром властивостей, високою міцністю зв'язку між комплексоутворювачем та атомом азоту.

Важливими галузями для практичного використання знань про властивості та будову комплексів 3d-металів з азотовмісними лігандами є медицина та біологічні науки. Більшість природних лігандних систем мають донорні атоми азоту, тому метали можуть брати участь у процесах комплексоутворення з ними. Через цю здатність ліганд - N-амінонафталімід в органічних системах може розглядатися як потенційний компонент лікарських засобів. Похідні 1,8-нафталіміду (NI) привернули велику увагу як через їх спектроскопічні властивості, так і через їх потенційну протиракову активність.

Метою даної роботи були синтез і дослідження будови і властивостей координаційних сполук, що містять в своєму складі іони міді та органічні азотовмісні ліганди - нафталімід та органічні гетероциклічні оксими. Досягнення поставленої мети потребувало вирішення таких завдань:

1. Синтезувати комплекси Cu(II) з N-амінонафталімідом.
2. Синтезувати комплекси Cu(II) з гетероциклічними оксимами.

3. Виділити і вивчити склад та будову продуктів взаємодії солей купруму з N-амінонафталімідом та гетероциклічними оксимами .

ВИСНОВКИ

1. Досліджена взаємодія хлоридів та бромідів міді(II) з амінонафталімідом та трьома гетероциклічними оксимами.
2. Синтезовано 5 нових координаційних сполук міді(II) з N-амінонафталімідом та двома гетероциклічними оксимами. Третій досліджений оксим до реакції з солями міді не вступає.
3. Методом елементного аналізу визначено склад виділених сполук. Встановлено, що при заміні хлору на бром для амінонафталіміду змінюється співвідношення мідь : ліганд у комплексах, тоді як для Оксиму1 бром не входить до складу комплексу, а відбувається перетворення оксиму в аніонну форму і приєднання до комплексу сольватної молекули ДМФА. Для Оксиму2 бромідний комплекс у чистому вигляді не виділяється.
4. Структура комплексу N-амінонафталіміду з хлоридом міді була визначена методом РСА.
5. За даними ІЧ спектроскопії запропоновані структурні формули виділених комплексів солей міді у з N-амінонафталімідом та гетероциклічними оксимами.
6. За допомогою програми NOVA MS зроблені припущення щодо можливих мас-спектрів комплексів у області молекулярного іону.

ЛІТЕРАТУРА

1. Степин Б. Д., Цветков А. А. Неорганическая химия. Москва : Высшая школа, 1994. 608 с.
2. Kopylovich M. N., Haukka M., Kirillov A. M., Kukushkin V. Y., Pombeiro A. J. L. Copper-mediated imine-nitrile coupling leading to unsymmetric 1,3,5-triazapentadienato complexes containing the incorporated iminoisoindolin-1-one moiety. *Inorg. Chem. Commun.* 2008. V. 11. P. 117–120.
3. Esteban J., Hirva P., Lahuerta P., Mart'inez M. Mono- and bidentate imidates of five-coordinate nickel(II) with macrocyclic ligands: spectroscopic and photophysical properties. *Inorg. Chem. Commun.* 2006. V. 45. P. 8776–8784.
4. Ощепков А. С. Синтез, оптичні та комплексоутворюючі властивості поліамінозаміщених і краун-ефір-вмісних похідних 1,8-нафталіміду: автореф. дис. на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук: спец. 02.00.03. Київ, 2017. С. 24.
5. Osredkar J., Sustar N., Clinic J. Copper and Zinc, Biological Role and Significance of Copper/Zinc Imbalance. *Journal of Clinical Toxicology*. 2011. V. 3. P. 56–62.
6. García-Bueno R., Dolores Santana M., Sánchez G., García J., García G., Pérez J., García L. Mono- and bidentate imidates of five-coordinate nickel(ii) with macrocyclic ligands: spectroscopic and photophysical properties. *Dalton Transactions*. 2010. V.24. P.66–71.
7. Карпенко О. С. Синтез, інтеркаляційні, інтерфероногенні та противірусні властивості N-похідних нафталіміду та їхніх аналогів: автореф. дис. канд. хім. наук: спец. 02.00.10. Київ, 2010. С.23.
8. Yufang X., Xu Y., Qu B., Qian X., Li Y. Five-member thio-heterocyclic fused naphthalimides with aminoalkyl side chains: intercalation and photocleavage to DNA. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. 2005. V.15. P. 1139–1142.

9. Al-Salahi R. A., Marzouk M. S. Some 2-Amino-benzo[de]isoquinolin-1,3-diones as Antimicrobial Agents. *Asian Journal of Chemistry*. 2014. V. 26. № 23. P. 8163–8165.
10. Wu A., Liu J., Qin S, Mei P. Derivatives of 5-Nitro-1H-benzo[de]isoquinoline-1,3(2H)-dione: Design, Synthesis, and Biological Activity. *Monatsh. Chem.* 2010. V. 141. № 95. P. 95–99.
11. Королькова Н. В., Валькова Г. А., Шигорін Д. Н., Шигалевський В. А., Вострова В. Н. Спектрально-люмінесцентні властивості молекул ряду похідних нафталіміду. *Журнал фізичної хімії*. 1990. №. 64. С. 393 – 398.
12. Saito G., Velluto D., Resmini M. Synthesis of 1,8-naphthalimide-based probes with fluorescent switch triggered by flufenamic acid. *Royal Society Open Science*. 2018. V. 5. P. 101–108.
13. Сергєєва А. Н. Синтез та дослідження флуоресцентних гібридних систем на основі 1,8-нафталіміду: дис. на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук : спец. 02.00.03, 02.00.04. Москва, 2015. 169 с.
14. Красовицький Б. М., Болотін Б. М. Органічні люмінофори. Москва : Хімія, 1984. 336 с.
15. Kovalevsky A. Yu., Ponomarev I. L, Antipin M. Yu., Ermolenko L G., Shishkin O. V. Influence of steric and electronic effects of substituents on the molecular structures and conformational flexibility of 1,8-naphthalenedicarboximides. *Russian Chemical Bulletin*. 2000. V. 49. № 1. P 145–153.
16. Baughman R. G., Chang S.-C., Utecht R. E., Lewis D. E. Properties of 1,8-Naftalindicarboximide derivatives in biological research. *Acta Crystallographica*. 1995. V. 51. P. 1185–1189.
17. Панченко П. А. Біс(хромофорні) системи на основі похідних 1,8-нафталіміду як флуоресцентні маркери та флуоресцентні проби для біологічних досліджень. *Медичні технології та лікарські засоби*. 2015. № 4. С. 42–44.

18. Pushap R., Amanpreet S., Ajnesh S., Narinder S. Syntheses, crystal structures and photophysical properties of Cu(II) complexes: fine tuning of a coordination sphere for selective binding of azamethiphos. *Dalton Transactions*. 2017. V. 3. P. 33–36.
19. Malik W. U., Sharmac C. L. Physico – chemical studies of the Co(II)–succinimide Complex in Aqueous Medium. *Advanced synthesis and catalysis*. 1967. V. 37. P. 95–101.
20. Sharma C. L. De T. K., Jain P. K. Characterization of mixed ligand complexes of some bivalent transition metal imides with polyamines. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1981. V. 43. P. 1811–1815.
21. Lambi A., Tremolada C. Properties of succinimide derivatives with iron, nickel and cobalt. *Gazz. chim. Ital.* 1935. V. 66. P. 322.
22. Yordanova S., Temiz H. T., Boyaci I. H., Stoyanov S., Vasileva–Tonkova E., Asiri A., Grabchev I. Synthesis, characterization and in vitro antimicrobial activity of a new blue fluorescent Cu(II) metal complex of bis–1,8–naphthalimide. *Journal of Molecular Structure*. 2015. V. 1101. P. 50–56.
23. Georgiev N. I., Dimitrova M. D., Mavrova A. T., Bojinov V. B. Synthesis, fluorescence–sensing and molecular logic of two water–soluble 1,8–naphthalimides. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2017. V. 183. P. 7–16.
24. Ritz J., Fuchs H., Kieczka H., Moran W. C. "Caprolactam". Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley–VCH. 2012. P. 1–20.
25. Smith A. G., Tasker P. A., White D. J. The structures of phenolic oximes and their. *Coordination Chemistry Reviews*. 2002. V. 241(1–2). P. 61–85.
26. Kordosky G. A. Copper recovery using leach / solvent extraction / electrowinning technology: Forty years of innovation, 2.2 million tonnes of copper annually. Proceedings of the International Solvent Extraction Conference: materials of the International Solvent Extraction Conference, Cape Town, 17–21 March, 2002. South African Institute of Mining and Metallurgy, Johannesburg. 2002. P. 853 – 862.

27. Jacqueline M, Thorpe J. M., Beddoes R. L., Collison D., Garner C. D., Helliwell M., Holmes J. M., Tasker P.A. Thorpe Surface Coordination Chemistry: Corrosion Inhibition by Tetranuclear Cluster Formation of Iron with Salicylaldoxime. *Angew. Chem.* 1999. P. 1119 – 1121.
28. Szymanowski J. Hydroxyoximes and Copper Hydrometallurgy. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Articles*. 1999. V. 208(1). P. 183–194.
29. Davenport W.G., Eltringham G. A., Piret N. L., Sahoo M. Proceedings of Copper99/Cobre99. International Conference, The Minerals Metals and Materials Society, 1999. V. 23. P. 125–127.
30. Szymanowski J. Hydroxyoximes and Copper Hydrometallurgy. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Articles* 1993. V. 16. P. 117–140.
31. Tschugaeff Lev Uber ein neues, empfindliches Reagens auf Nickel. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*. 1905. V.38(3). P. 2520–2522.
32. Чугаев Л. О. Про металеві сполуки α -діоксимів. *Журнал Російського фізико-хімічного суспільства*. 1905. Т. 37, Вип. 2. С. 243.
33. Linfeng R. Recent International R&D Activities in the Extraction of Uranium from Seawater. Lawrence Berkeley National Laboratory. 2010. P. 23–25.
34. Kanno M. Present status of study on extraction of uranium from sea water. *Journal of Nuclear Science and Technology*. 1984. V.21. P. 1–9.
35. Petroianu G., Hardt F., Toomes M., Bergler W., Rufer R. High-Dose Intravenous Paraoxon Exposure Does Not Cause Organophosphate-Induced Delayed Neuropathy (OPIDN) in Mini Pigs. *J. Appl. Toxicol.* 2001. V. 21. P. 263–268.
36. Kassa J. Review of oximes in the antidotal treatment of poisoning by organophosphorus nerve agents. *Journal of Toxicology: Clinical Toxicology*. 2002. V. 40(6). P. 803–16.
37. Briggs G., Freeman R., Yaffe S. Drugs in Pregnancy and Lactation: a Reference Guide to Fetal and Neonatal Risk. *Wolters Kluwer, Lippincott Williams & Wilkins*. 2011. V. 9 P. 1722–1728.

38. Johannes P., Horst S. Flavors and Fragrances, Aliphatic Compounds. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2015. P. 276–278.