

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

ПАНТЕЛЕСВА ОЛЬГА СЕРГІЇВНА



УДК 546.77'78+547.857.4

**СИНТЕЗ, БУДОВА ТА ВЛАСТИВОСТІ СПЛУК
ПОЛЮКСОМЕТАЛАТНИХ АНІОНІВ M_o ТА W З ПОХІДНИМИ
ПУРИНОВОГО ТА ПІПЕРИДИНОВОГО РЯДІВ**

02.00.01 – неорганічна хімія

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ – 2021

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор
Штеменко Олександр Васильович,
ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», завідувач кафедри неорганічної хімії

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, старший науковий співробітник
Трунова Олена Костянтинівна,
Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України, завідувач відділу
гетерофазного синтезу неорганічних сполук та
матеріалів

доктор хімічних наук, професор
Розанцев Георгій Михайлович,
Донецький національний університет імені Василя
Стуса, завідувач кафедри неорганічної, органічної та
аналітичної хімії

Захист відбудеться «26» березня 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 у 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.iopc.kiev.ua>.

Автореферат розісланий «23» лютого 2021 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради



Г.Г. Яремчук

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми

Швидкий розвиток хімії супрамолекулярних систем, особливо гібридного складу, за останні роки позитивно вплинув на ефективність синтетичних розробок для структур різних розмірів, форм та функціональних можливостей. Основним при розгляді надмолекулярних систем є розуміння супрамолекулярних зв'язків їх компонентів та транспорту частинок за регулювання механізмів «самозбірки». Багато біологічних та хімічних процесів контролюються складною комбінацією саме цих взаємодій.

Завдяки своїм фізико-хімічним властивостям поліоксометалати (ПОМ) знайшли застосування у біохімії як осаджувачі багатьох біологічно активних речовин, зокрема похідних пурину. Оскільки поліоксометалати утворюють стійкі сполуки з нітрогеновмісними органічними катіонами, то синтез, будова та дослідження властивостей новоутворених сполук ПОМ з похідними пуринового та піперидинового рядів є цілком нагальним питанням сьогодення.

Вивчення особливого способу супрамолекулярних зв'язків компонентів, які реалізуються у кристалічних структурах поліоксометалатів з деякими органічними катіонами є значущим аспектом розуміння взаємозв'язку будови та умов синтезу нових складних та важливих для різних сфер хімії супрамолекул.

Тому, дослідження будови та властивостей синтезованих сполук ПОМ Мо та W з гетероциклічними катіонами є актуальним завданням як з теоретичної, так і з практичної точки зору.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Дисертаційна робота виконана на кафедрі неорганічної хімії ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» і є частиною наукових досліджень кафедри у рамках держбюджетних НДР: «Сполуки та матеріали подвійного призначення на основі координаційних та гібридних систем» (Державний реєстраційний номер 0116U001717, 2016-2020 рр.); «Розробка наносистем для спрямованої доставки лікарських препаратів» (Державний реєстраційний номер 0117U006416, 2017-2020 рр.).

Мета та завдання дослідження

Метою даної роботи є синтез поліоксометалатів Мо та W з катіонами похідних пуринового та піперидинового рядів, дослідження їх будови та фізико-хімічних властивостей.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні завдання:

- вдосконалити методики синтезу та встановити склад, будову і властивості сполук ПОМ Мо та W з катіонами алкалоїдів пуринового ряду;
- модифікувати методики синтезу та встановити склад, будову і властивості сполук ПОМ з катіоном пахікарпіну;

– дослідити антирадикальну дію гетерополіаніонів Мо та W з пуриновими катіонами;

– розробити методики визначення алкалоїду пахікарпіну на основі аналітичних реагентів ПОМ Мо та W у зразках водних екстрактів коренів та насіння люпину.

Об'єкт дослідження – процес взаємодії поліоксометалатних аніонів з катіонами похідних пуринових та піперидинових рядів.

Предмет дослідження – синтез, особливості будови молекул, хіміко-фізичні властивості сполук поліоксометалатів Мо та W з органічними катіонами.

Методи дослідження

Для визначення складу та будови синтезованих сполук використовували наступні методи дослідження: УФ-, ІЧ-спектроскопія, амперметричні дослідження (для встановлення співвідношення аніонної та катіонної часток), іонометричне визначення (для визначення заряду катіона), термогравіметричний аналіз та ізотермічні витримки (для встановлення термічної поведінки та складу синтезованих сполук), молярна електропровідність (для визначення співвідношення реагуючих складових сполук), рентгеноструктурний аналіз та порошкова рентгенівська дифракція (для встановлення кристалічної будови нових синтезованих сполук), потенціометричні дослідження за допомогою сконструйованого іонселективного електроду (ІСЕ) (для визначення вмісту алкалоїду у водорозчинних екстрактах).

Наукова новизна одержаних результатів

Вперше синтезовано та виділено в індивідуальному стані 16 сполук поліоксометалат-аніонів Мо і W з катіонами похідних пуринового та піперидинового рядів та досліджено фізико-хімічні характеристики синтезованих сполук.

Методом повного рентгеноструктурного аналізу вперше було встановлено кристалічну будову семи синтезованих сполук: $(\text{HCaf})_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{HCaf})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{HCaf})_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $(\text{HTbr})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 1,5\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, $(\text{HCaf})_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $(\text{HCaf})_2(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та $(\text{HCaf})_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Встановлено, що саме для такого типу структур важливим фактором є утворення особливого способу супрамолекулярних зв'язків компонентів за рахунок аніон- π взаємодій з аксіальних боків гетероароматичної системи. Показано, що катіони пуринів зберігають здатність до самоасоціації. Утворення димерів пуринів відбувається за рахунок π/π та $\text{CH}\cdots\text{O}$ взаємодій. При цьому, димери катіонів пуринів здатні виступати містками між ПОМ поліедами і підтримувати супрамолекулярну зв'язність, що лише подовжується від аніон $\cdots\pi\cdots$ аніон до аніон $\cdots\pi/\pi\cdots$ аніон.

Показано, що кофеїній-катіони є найбільш придатними будівельними блоками (поміж інших пуринових катіонів) для супрамолекулярного синтезу

аніон...π зв'язаних структур, що важливо для розуміння та інженерії кристалічних систем ПОМ з органічними катіонами (ОК).

Вивчення взаємодії гетерополіаніонів з кофеїнієм (теобромінієм) зі штучними радикалами такими, як 1,3,5-трифенілвердазил (ТФВ) та дифенілпікрілгідрозил (ДФПГ) показало, що даним сполукам притаманна антирадикальна дія. Дані властивості у майбутньому можуть стати доцільними для фармацевтичної, біомедичної промисловості.

Практичне значення одержаних результатів

Розроблені методи синтезу нових іонних сполук поліоксометалатів Мо та W з катіонами пуринового та піперидинового рядів можуть бути використані в подальшому для цілеспрямованого синтезу ПОМ з органічними катіонами інших груп алкалоїдів. Синтезовані сполуки поліоксометалатів Мо та W з похідними пуринових та піперидинових рядів можуть знайти застосування як препарати пригнічення вільних радикалів у фармацевтичній промисловості та біомедицині.

Розроблена методика визначення пахікарпіну на основі сконструйованого ІСЕ, яка була апробована на прикладі водорозчинних екстрактів люпіну, може використовуватися у лабораторних установах (хімічного, медичного профілю) для визначення нітрогеновмісних біологічно активних речовин. Спосіб кількісного визначення пахікарпіну захищено патентами України на корисну модель та може використовуватися в аналітичних цілях.

Результати досліджень використані при підготовці лекційних курсів та практикумів для студентів хімічних спеціальностей ВНЗ.

Особистий внесок здобувача

Особистий внесок здобувача полягає у зборі та аналізі літературних даних за темою дисертації, обранні способів вирішення поставлених наукових завдань, синтезі нових сполук, проведенні експериментальних досліджень, обробці одержаних даних та публікації результатів роботи.

Постановка цілей та завдань дослідження, аналіз та узагальнення результатів, формулювання наукових положень та висновків, написання статей та тез проведені спільно з науковим керівником д.х.н., проф. Штеменком О. В.

Рентгеноструктурні дослідження виконані спільно з д.х.н., с.н.с. Домасевичем К. В. (Київський національний університет імені Тараса Шевченка МОН України).

Електрохімічні дослідження (амперометричне титрування, молярна електропровідність) виконані за участю к.х.н., доц. Плясовської К. А. (Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара МОН України).

Автор висловлює щирі подяки згаданим вище ученим.

Апробація результатів дисертації

Основні результати дослідження були представлені на наукових конференціях: VIII Всеукраїнська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих вчених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення» (Донецьк, 17 – 20 березня 2014 р.); VII Всеукраїнська конференція молодих

вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії з міжнародною участю «Хімія та сучасні технології» (Дніпропетровськ, 27 – 29 квітня, 2015 р.); III Международная научно – практическая конференция «Химия, био- и нанотехнологии, экология и экономика в пищевой и косметической промышленности» (Харьков, 15 – 16 октября, 2015 г.); XVII Наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2019» (Львів, 2 – 5 червня, 2019 р.); XXI Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 20 – 22 травня, 2020 р.).

Публікації

За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 6 статей у фахових наукових виданнях, 5 з яких індексуються у основних світових наукометричних базах WoS та Scopus, 7 тез доповідей у збірниках матеріалів наукових конференцій та 2 патенти України на корисну модель.

Структура і обсяг дисертації.

Дисертація складається з анотації, вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел (124 найменувань) на 145 сторінках. Загальний обсяг дисертації складає 156 сторінок друкованого тексту (з них 11 сторінок – Додатки). Дисертація містить 16 таблиць та 64 рисунки (з них 7 рисунків у Додатках).

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У *вступі* обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, визначені мета та завдання дослідження, викладені наукова новизна та практична значимість отриманих результатів.

Перший розділ присвячено обговоренню загальних відомостей, а конкретно розглянуто: загальну характеристику та застосування поліоксометалатів (ПОМ), загальну характеристику алкалоїдів, зокрема, пуринового та піперидинового рядів; актуальність синтезу та вивчення сполук гібридного типу (органічно – неорганічний склад) на основі поліоксоаніонів з органічними катіонами похідних пурину, піперидину; також розглянуто можливості застосування даних сполук у науково-технічних галузях.

Другий розділ присвячений опису методик підготовки використаних вихідних сполук і матеріалів; опису модифікованих методик одержання сполук поліоксометалатів Mo та W з похідними пурину та піперидину; методи дослідження, які були використані у роботі, а саме: УФ- та ІЧ-спектроскопія, електрохімічні методи дослідження (амперметричне титрування, іонометрія, молярна електропровідність), термічний аналіз, порошкова рентгенівська дифракція, рентгеноструктурний аналіз на монокристалі.

Третій розділ присвячений фізико-хімічним дослідженням нових синтезованих сполук, а саме: $(\text{HCaf})_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{HCaf})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{HTf})_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{HTbr})_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 1,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $(\text{HTf})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{HTbr})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 1,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $(\text{HCaf})_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $(\text{HCaf})_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $(\text{HTf})_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $(\text{HTbr})_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $(\text{HTf})_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $(\text{HTbr})_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $(\text{HCaf})_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $(\text{HCaf})_2(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{HCaf})_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Синтезовані сполуки спочатку було досліджено за допомогою УФ-спектроскопії поглинання (рис.1). Максимуми поглинання усіх пуринових алкалоїдів знаходяться в межах 272 – 274 нм, що відповідає внутрішньому $\pi \rightarrow \pi^*$ переходу за рахунок наявності групи $\text{C}=\text{N}$ у молекулах похідних пурину. Для ПОМ характерним є слабовиражене плече, яке характеризується наявністю слабкої смуги поглинання в інтервалі 320–330 нм, що належить електронному переходу з переносом заряду у місткових зв'язках $\text{Me}-\text{O}-\text{Me}$.

Дане дослідження підтвердило утворення сполук поліоксометалат-аніонів з органічними катіонами (ОК), а саме: кофеїн, теофілін, теобромін.

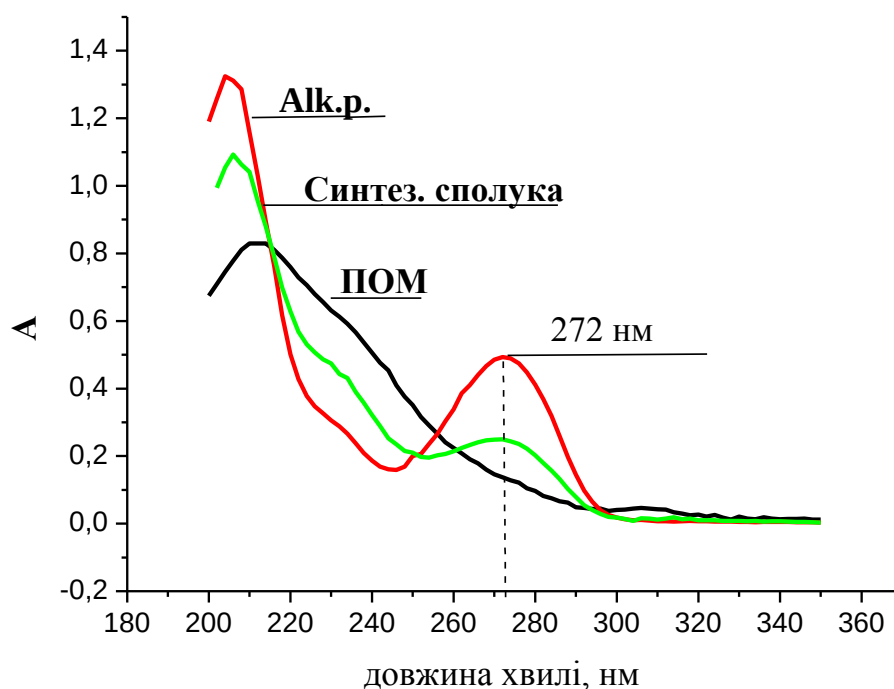


Рисунок 1 – УФ-спектри поглинання водних розчинів Alk.p., ПОМ та їх сполук ($C_{\text{ПОМ}} = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{Alk.p.}} = 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{Синтез. сполуки}} = 10^{-5}$ моль/л)

В подальшому нові синтезовані іонні сполуки продовжували досліджувати електрохімічними методами. Так, за допомогою амперометричного титрування, іонометричного визначення, молярної електропровідності було встановлено співвідношення реагуючих компонентів та заряд катіона. Отримані дані амперометричного титрування синтезованих сполук з загальною формулою $(\text{Alk.p.})_3\text{PM}_{12}\text{O}_{40}$ (M – Mo, W) $\cdot n \text{H}_2\text{O}$ показали,

що ПОМ взаємодіє з ОК одного з пуринів у співвідношенні $\text{Alk.p.}^+ : \text{PMO}_{40}^{3-} = 3 : 1$, а для сполук $(\text{Alk.p.})_4\text{SiM}_{12}\text{O}_{40}$ (М – Мо, W) – встановили, що ОК пурину до гетерополіаніона (ГПА) є в співвідношенні $\text{Alk.p.}^+ : \text{SiMO}_{40}^{3-} = 4 : 1$. У всіх синтезованих сполук за результатами потенціометричного аналізу катіон відповідає теоретичному для однозарядного, що підтверджує попередні припущення про утворення сполук поліоксометалат-аніонів з катіонами пуринових алкалоїдів.

Одним з основних методів ідентифікації сполук, що мають у своєму складі пурини з ПОМ, є спектроскопія в ІЧ-області, бо і кожен з пуринів, і ПОМ містять ряд індивідуальних смуг поглинання. За даними ІЧ-спектроскопії всі спектри синтезованих сполук мають схожий вигляд з незначними відхиленнями (рис.2.).

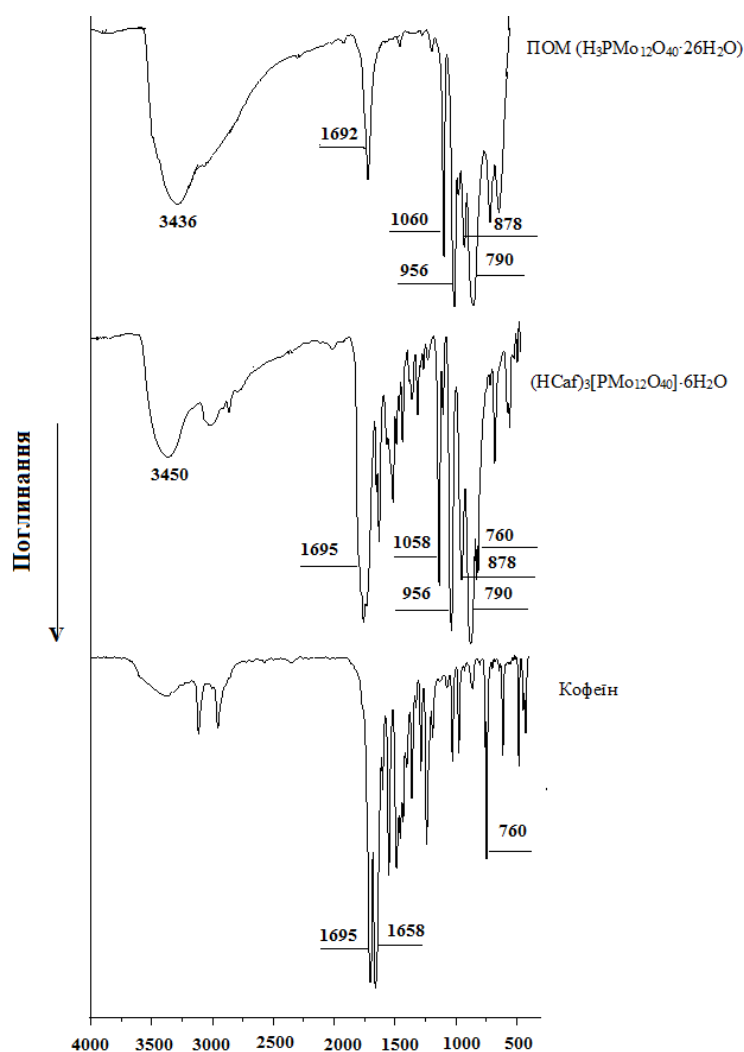


Рисунок 2 – ІЧ-спектри $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$, кофеїну та $(\text{H Caf})_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ у KBr

На прикладі зведених ІЧ-спектрів поглинання: кофеїну, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ та $(\text{H Caf})_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2.) спостерігаємо характеристичні смуги поглинання при 1060 cm^{-1} , що відповідають валентним коливанням Р–О; 960-

990 cm^{-1} є характерними для валентних коливань $\text{Me}=\text{O}$; 465-900 cm^{-1} – відповідають валентним коливанням $\text{Me}-\text{O}-\text{Me}$; 1665-1670 cm^{-1} – відносяться до деформаційних коливань $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ та 3300-3500 cm^{-1} , які відповідають валентним коливанням $\text{O}-\text{H}$. Смуги поглинання: 1695 cm^{-1} , 760 cm^{-1} свідчать про наявність кофеїну у синтезованій сполуці. Таким чином, метод ІЧ-спектроскопії є досить інформативним для дослідження сполук поліоксометалатних аніонів з катіонами пуринових алкалоїдів. Виходячи з отриманих даних ІЧ-спектроскопії та спираючись на результати РСА (4 розділ), можна говорити, що головними структуроутворюючими силами для синтезованих сполук є кулонівські взаємодії, водневі зв'язки та аніон- π взаємодії (особливий тип слабких міжмолекулярних зв'язків).

За допомогою молярної електропровідності було підтверджено попередні висновки щодо співвідношення аніонної та катіонної часток та встановлено, що і у водних, і у водно-спиртових розчинах сполук ПОМ з пуриновими похідними співвідношення реагуючих складових є однаковим. Отримані значення електропровідності синтезованих сполук у водно-спиртовому розчині при нескінченному розведенні для $(\text{Alk.p.})_3\text{PM}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_2\text{OH})$ знаходяться в межах 120 $\text{Om}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{mоль}^{-1}$ (рис. 3.), що за даним показником належить до тетранарного типу електролітів 3:1. Для сполук $(\text{Alk.p.})_4\text{SiM}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ отримані значення λ_0 знаходяться в межах 160 $\text{Om}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{mоль}^{-1}$, що відповідає пентанарному типу електролітів 4:1 (рис. 4.).

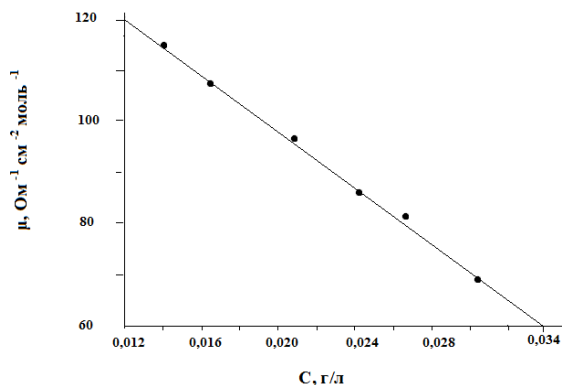


Рисунок 3 – Залежність молярної електропровідності від концентрації у водно-спиртовому розчині для сполук $(\text{Alk.p.})_3\text{PM}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_2\text{OH})$, співвідношення 3 : 1 (катіон до аніону)

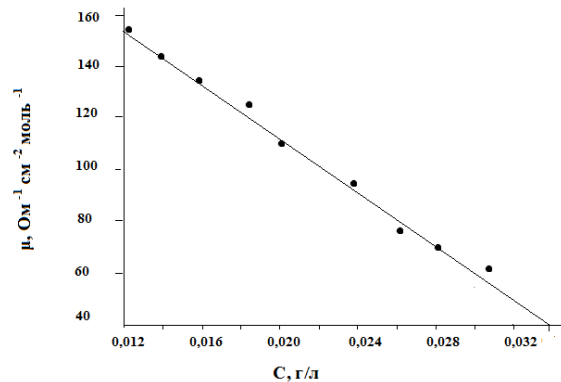


Рисунок 4 – Залежність молярної електропровідності від концентрації у водно-спиртовому розчині для сполук $(\text{Alk.p.})_4\text{SiM}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, співвідношення 4 : 1 (катіон до аніону)

Для визначення термічної стійкості та кількості некоординованих молекул води або спирту, що ввійшли до синтезованих сполук, використовували метод термогравіметрії та ізотермічні витримки. За результатами отриманих дериватограм (на рис. 5. наведена дериватограма сполуки $(\text{HCaf})_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) та ізотермічних витримок, було досліджено термічну поведінку синтезованих сполук. Так, визначили, що у інтервалі

температур від 100 до 300 °С спостерігається ендотермічний ефект, що відповідає зменшенню кількості некоординованих молекул води (спирту). За температур від 300-600 °С наявні екзотермічні ефекти, які, в свою чергу, відповідають горінню та відщепленню органічних часток (катіонів) та розпаду ПОМ.

Ми визначили, що кількість молекул води (спирту), яка увійшла до сполук: $(\text{HCaf})_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{HCaf})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{HTf})_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та $(\text{HTf})_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ відповідає 6, а до сполук $(\text{HTbr})_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 1,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $(\text{HTbr})_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 1,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ увійшли 1,5 молекули спирту відповідно.

Отримані результати термогравіметричного аналізу для синтезованих сполук пуринових похідних з ПОМ структури Кеггіна з центральним атомом Si, свідчать про те, що до складу даних кристалогідратів входить по 3 молекули води. Так, сполуки $(\text{HCaf})_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $(\text{HCaf})_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $(\text{HTf})_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $(\text{HTbr})_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $(\text{HTf})_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $(\text{HTbr})_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ мають у своєму складі по 3 молекули води.

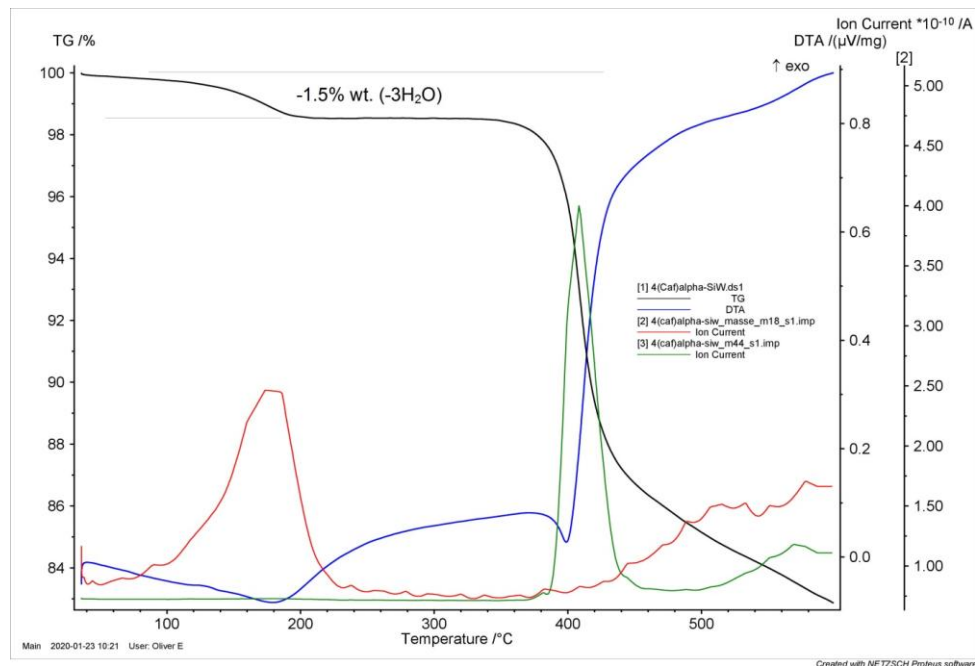


Рисунок 5 – Дані TG/DTA для сполуки $(\text{HCaf})_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Методом ізотермічних витримок (табл. 1) було підтверджено вищевказані твердження про те, що до сполук $(\text{HCaf})_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{HCaf})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{HTf})_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{HTf})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot \text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ входить по 6 молекул води, а до солей $(\text{HCaf})_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $(\text{HCaf})_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $(\text{HTf})_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $(\text{HTbr})_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $(\text{HTf})_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $(\text{HTbr})_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – по 3 відповідно.

Зразки для даних досліджень сушили до постійної маси при температурі 120 °С, а потім при 145-180 °С, коли відбувається процес дегідратації для синтезованих солей.

Таблиця 1 – Дані термічних витримок синтезованих сполук пурин з ПОМ

Сполука	Початкова маса, г	Маса при 145- 180 ⁰ С, г	Втрата маси Δm , %	К-ть молекул води (спирту)
(HCaf.) ₃ [PMo ₁₂ O ₄₀]·6H ₂ O	1,013	0,970	4,2	6H ₂ O
(HCaf.) ₃ [PW ₁₂ O ₄₀]·6H ₂ O	1,008	0,975	3,3	6H ₂ O
(HTf.) ₃ [PMo ₁₂ O ₄₀]·6H ₂ O	1,010	0,966	4,3	6H ₂ O
(HTf.) ₃ [PW ₁₂ O ₄₀]·6H ₂ O	1,015	0,965	3,3	6H ₂ O
(HTbr) ₃ [PMo ₁₂ O ₄₀]·1,5C ₂ H ₅ OH	1,007	0,986	2,1	1,5C ₂ H ₅ OH
(HTbr) ₃ [PW ₁₂ O ₄₀]·1,5C ₂ H ₅ OH	1,012	0,992	1,9	1,5C ₂ H ₅ OH
(HCaf.) ₄ [SiMo ₁₂ O ₄₀]·3H ₂ O	1,009	0,988	2,1	3H ₂ O
(HCaf.) ₄ [SiW ₁₂ O ₄₀]·3H ₂ O	1,011	0,996	1,4	3H ₂ O
(HTf.) ₄ [SiMo ₁₂ O ₄₀]·3H ₂ O	1,015	0,993	2,2	3H ₂ O
(HTf.) ₄ [SiW ₁₂ O ₄₀]·3H ₂ O	1,006	0,991	1,4	3H ₂ O
(HTbr.) ₄ [SiMo ₁₂ O ₄₀]·3H ₂ O	1,002	0,980	2,2	3H ₂ O
(HTbr.) ₄ [SiW ₁₂ O ₄₀]·3H ₂ O	1,007	0,991	1,5	3H ₂ O

Синтезовані кристалічні сполуки були придатні для рентгеноструктурного аналізу на монокристалі, що описано в наступному розділі.

Четвертий розділ присвячений рентгеноструктурним дослідженням (рис. 6-11) нових синтезованих сполук. В даному розділі розглянуто результати визначення кристалічної структури нових ПОМ з похідними пурину. Рентгеноструктурний аналіз монокристалів проведено для 7 сполук, що пронумеровані для зручнішого обговорення, а саме: (HCaf)₃[PMo₁₂O₄₀]·6H₂O (1), (HCaf)₃[PW₁₂O₄₀]·6H₂O (2), (HCaf)₄[SiW₁₂O₄₀]·3H₂O (3), (HTbr)₃[PW₁₂O₄₀]·1,5C₂H₅OH (4), (HCaf)₂[Mo₆O₁₉]·2C₂H₅OH (5), (HCaf)₂(NH₄)₂[Mo₈O₂₆]·6H₂O (6) і (HCaf)₄[Mo₈O₂₆]·12H₂O (7).

Завдяки рентгеноструктурному аналізу вдалося отримати наступні результати.

В кристалічних структурах поліоксометалатів кофеїну реалізується особливий спосіб супрамолекулярних зв'язків компонентів, за рахунок аніон-π взаємодій з аксіальних боків гетероароматичної системи. Додатковим фактором, що діє у синергії з аніон-π взаємодіями, є множинні слабкі водневі зв'язки за участю метильних груп. Результатом таких взаємодій є щільний

стекинг катіонів кофеїну до оксидної поверхні оксометалатних поліедрів, що відбувається селективно відносно граней найбільшого розміру.

Використання аніон- π взаємодій ПОМ-кофеїній, як своєрідного супрамолекулярного синтону, надає можливість кристалічної інженерії різноманітних нековалентних структур (ланцюгів, шарів, каркасів).

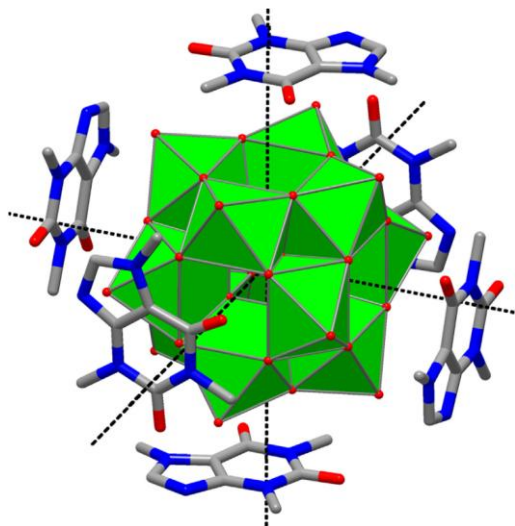


Рисунок 6 – Аніон $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ в оточенні шести катіонів кофеїну, які визначають стінки супрамолекулярного боксу. Пунктирні лінії показують взаємно ортогональні вісі четвертого порядку. Для кожного з катіонів зображено лише одну орієнтацію.

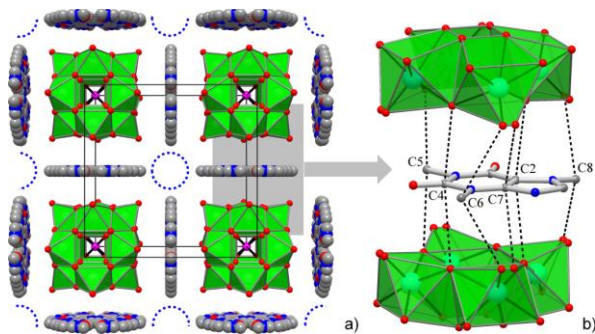


Рисунок 7 – а) Супрамолекулярна структура (1) – $(H\text{Caf.})_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$, що показана у перспективній проекції вздовж загальної осі кристала. Розупорядковані гідратні області відзначені крапковим пунктиром; б) катіон кофеїнія, що знаходиться між двома аніонами $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$. Пунктирні лінії показують скорочені ван дер Ваальсівські контакти. Подвійні вершини поліедрів демонструють розупорядкування атомів Оксигену за двома орієнтаціями (зображено лише одну орієнтацію катіону).

Для супрамолекулярного синтезу аніон $\cdots\pi$ зв'язаних структур, кофеїній-катіони є особливо придатним будівельним блоком. Зменшення кількості метильних груп в структурах інших аналогів пуринових основ (зокрема, теобромін) має подвійний деструктивний ефект – збільшенн схильності до водневих зв'язків та послаблення аксіальних взаємодій. Через це передбачуваність структур аналогів кофеїну може бути меншою.

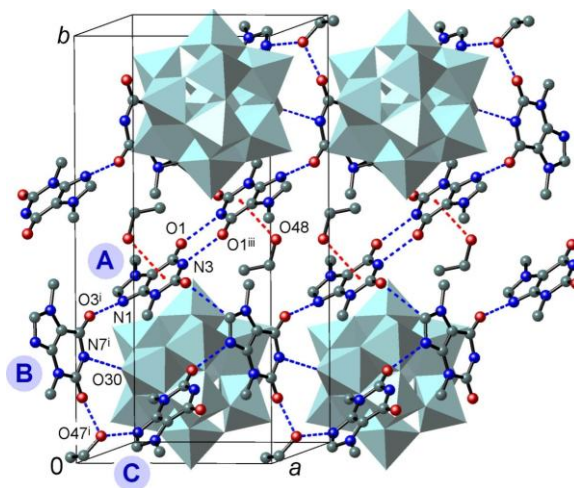


Рисунок 8 – Водневі зв'язки у структурі (4), що утворені за участі трьох незалежних катіонів (А, В і С) і сольватних молекул етанолу.

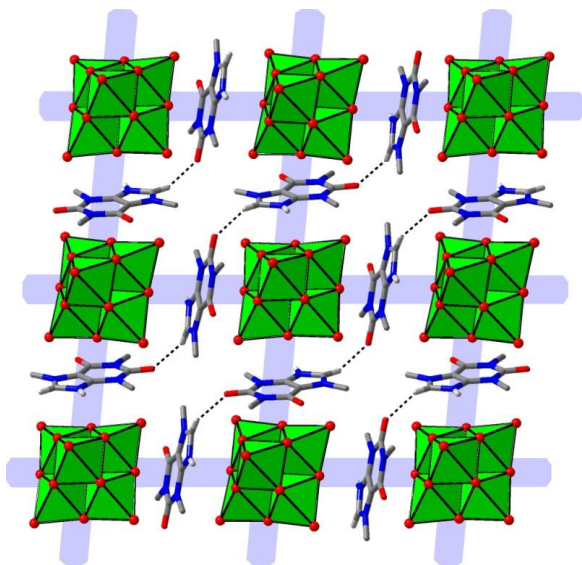


Рисунок 9 – Двовимірний мотив за участі $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ аніонів та $(\text{HCaf})^+$ у структурі (5); сині смуги показують топологію прямокутних сіток.

Це явище може набувати особливо важливого значення в солях високозарядних аніонів, для яких слід очікувати формування катіонних стопок. Натомість, димери катіонів кофеїну так само здатні виступати місточками між ПОМ поліедами і підтримувати супрамолекулярну зв'язність, що лише подовжується від аніон... π ...аніон до аніон... π/π ...аніон.

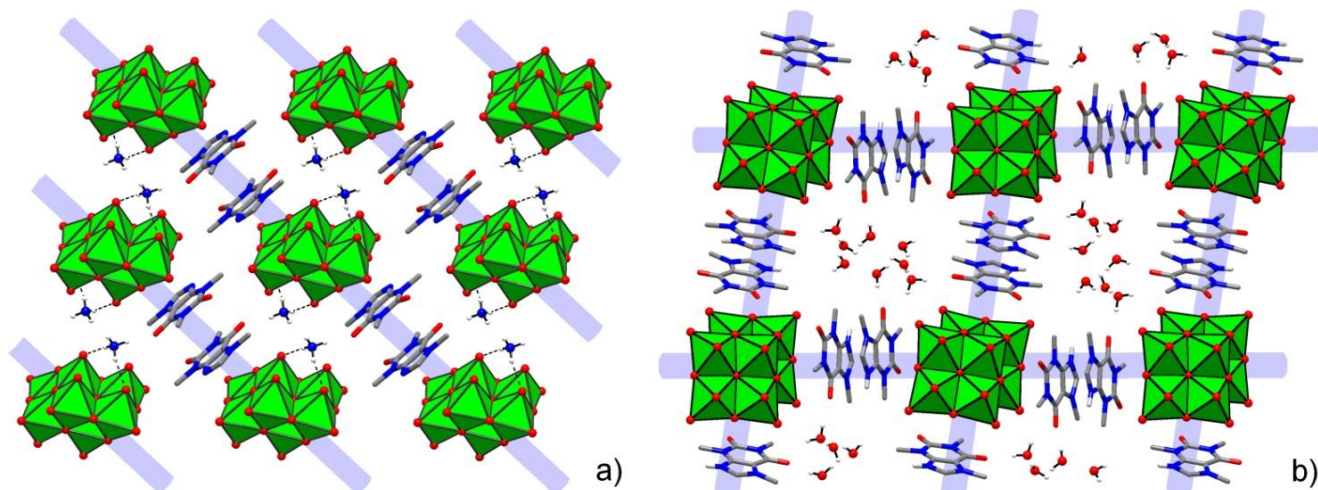


Рисунок 10 – Співіснування π ... π та аніон- π взаємодій $(\text{HCaf})^+$ у структурах (6) та (7), що призводить до утворення димерів кофеїну, розташованих між парами металоксидних поліедрів. Сині смуги позначають топологію 1D ланцюгів (a) або 2D квадратних сіток (b) результуючої $(\text{HCaf})^+$ -молібдатної структури.

Також супрамолекулярні взаємодії у структурах були розглянуті за допомогою аналізу поверхонь Хіршфельда, що зображено на рис.11. Поверхні Хіршфельда індивідуальних аніонів у (3) і (4) показують набір зон взаємодії, що відповідають супрамолекулярним зв'язкам різної природи.

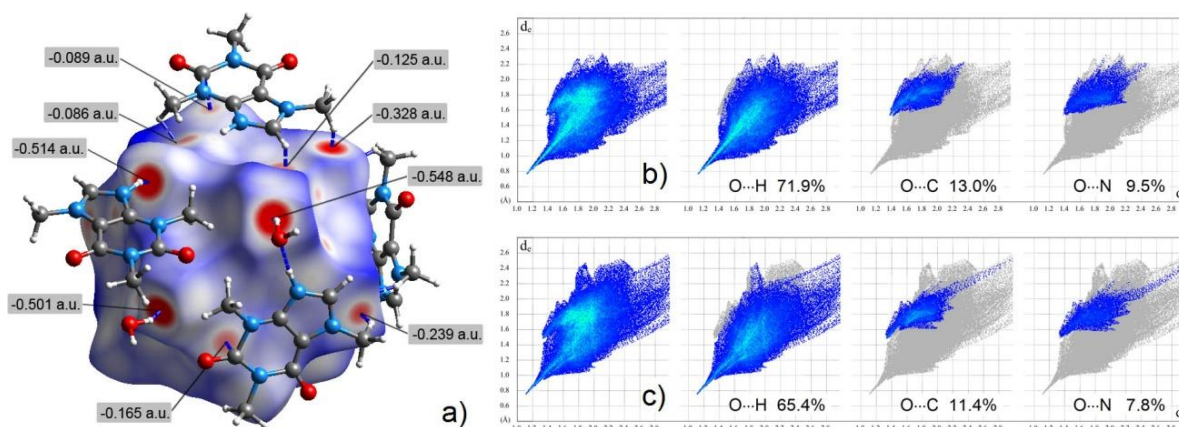


Рисунок 11 – а – Поверхня Хіршфельда аніона [SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ в (3) нанесена на d_{norm} діапазоні кольорів від -0,5539 (червоний) до 1,8529 а.е. (синій). Червоні ділянки візуалізують три види взаємодій, а саме: звичайні і слабкі водневі зв'язки CH...O та аніон... π -взаємодії. Двовимірні діаграми для індивідуальних аніонів [SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ у (3); b – аніони [PW₁₂O₄₀]³⁻ у (4); c – та поділені на внески окремих типів контактів O...H, O...C і O...N. Інші внески – O...O контакти, 5,7% та 15,5% для (1) і (2), відповідно.

П'ятий розділ присвячений дослідженню взаємодії синтезованих сполук ПОМ з кофеїном (теоброміном) зі штучними радикалами. За одержаними результатами даного розділу можна зробити висновки, що нові синтезовані сполуки поліоксометалатів з похідними пурину спочатку гальмують дію радикалів, а потім повністю руйнують їх.

У результаті проведених досліджень взаємодії кофеїну (теоброміну) з аніонами поліоксометалатів молібдену та вольфраму зі штучними радикалами ТФВ та ДФПГ було встановлено, що руйнація радикалів проходила швидше у присутності полімолібдатів. Також доведено, що сполуки при взаємодії з радикалами є активнішими, ніж їх складові частини, у чому проявляється синергізм дії катіону та аніону. Також доцільно зазначити, що вірогідно механізми взаємодії описаних в даному розділі синтезованих сполук з вільними радикалами є подібним між собою.

Шостий розділ присвячений синтезу, дослідженням сполуки гетерополіаніону (ГПА) структури Кеггіна з катіоном солі пахікарпіну. А також розробці методики визначення пахікарпіну на основі сконструйованого ICE та апробації даної методики на водорозчинних екстрактах коренів та насіння люпину.

Синтезовану сполуку досліджували методом УФ-спектроскопії та електрохімічними дослідженнями. Отримані результати спектрів поглинання в УФ-області підтвердили утворення іонної сполуки; результати амперметричного титрування свідчать, що органічний катіон пахікарпіну взаємодіє з гетерополіаніоном 12-молібдофосфорної гетерополікислоти в мольному співвідношенні $\text{Pah}^{1+} : \text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-} = 3 : 1$.

Дані дослідження електрохімічних характеристик розробленого ІСЕ для ОК пахікарпіну дозволили визначити оптимальні параметри і умови функціонування ІСЕ, а також визначити відсотковий вміст пахікарпіну в водних екстрактах коренів та насінні люпину. Розроблена методика іонометричного визначення пахікарпіну в субстанції та водних екстрактах характеризується чутливістю, селективністю, простотою у виконанні та доброю відтворюваністю результатів.

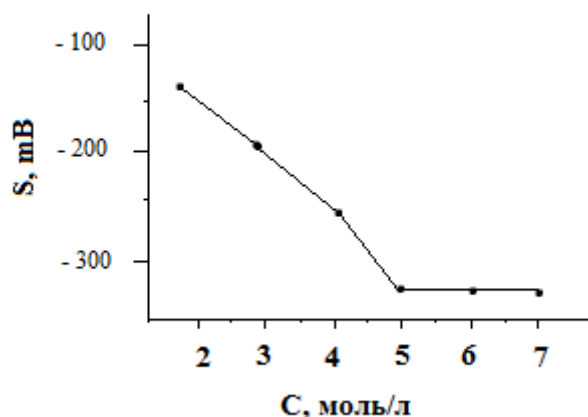


Рисунок 12 – Залежність потенціалу ІСЕ від концентрації пахікарпіну у водному розчині солі пахікарпіну (мембрана з вмістом ЕАР 0,01г)

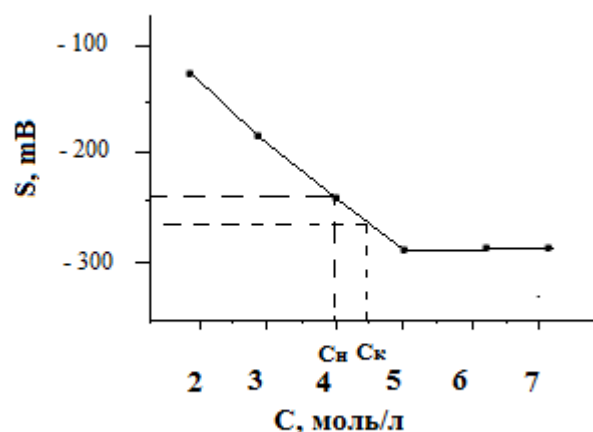


Рисунок 13 – Залежність потенціалу ІСЕ від концентрації пахікарпіну в водних екстрактах : C_n – концентрація пахікарпіну в екстракті насіння люпину, C_k – концентрація пахікарпіну в екстракті коріння люпину (мембрана з вмістом ЕАР 0,01г)

У *додатках* наведено акт використання результатів дисертаційної роботи (додаток А), список публікацій здобувачки (додаток Б), ІЧ- спектри коливання (додаток В), дані термогравіметричного аналізу (додаток Г) та дані рентгенівської порошкової дифракції (додаток Д).

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено наукову та практичну задачу щодо цілеспрямованого синтезу сполук поліоксометалатних аніонів з катіонами похідних пуринового та піперидинового рядів.

1. Вдосконалено методики синтезу сполук ПОМ з катіонами похідних пурину. За допомогою даної методики вперше вдалося синтезувати та виділити в індивідуальному вигляді 16 сполук: $(H\text{Caf})_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(H\text{Caf})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(HTf)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(HTbr)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 1,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $(HTf)_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(HTbr)_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 1,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $(H\text{Caf})_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $(H\text{Caf})_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $(HTf)_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $(HTbr)_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,

$(HTf)_4[SiW_{12}O_{40}] \cdot 3H_2O$, $(HTbr)_4[SiW_{12}O_{40}] \cdot 3H_2O$, $(HCaf)_2[Mo_6O_{19}] \cdot 2C_2H_5OH$, $(HCaf)_2(NH_4)_2[Mo_8O_{26}] \cdot 6H_2O$, $(HCaf)_4[Mo_8O_{26}] \cdot 12H_2O$ і $(HPah)_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$.

2. За допомогою фізико-хімічних методів дослідження (УФ- та ІЧ-спектроскопія, амперметричне титрування, іонометричне визначення, молярна електропровідність, термічний аналіз) було доведено склад утворених малорозчинних іонних солей, співвідношення реагуючих компонентів, заряд катіона та кількість молекул води (спирту), які увійшли до сполук, що дало змогу попередньо визначити кількісний та якісний склад отриманих сполук.

3. Вперше для семи синтезованих сполук: $(HCaf)_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$, $(HCaf)_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$, $(HCaf)_4[SiW_{12}O_{40}] \cdot 3H_2O$, $(HTbr)_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 1,5C_2H_5O$, $(HCaf)_2[Mo_6O_{19}] \cdot 2C_2H_5OH$, $(HCaf)_2(NH_4)_2[Mo_8O_{26}] \cdot 6H_2O$ і $(HCaf)_4[Mo_8O_{26}] \cdot 12H_2O$ був зроблений повний рентгеноструктурний аналіз на монокристалі. Так, було встановлено, що в кристалічних структурах поліоксометалатів з пуринами реалізується особливий спосіб супрамолекулярних зв'язків компонентів, за рахунок аніон- π взаємодій в аксіальних положеннях гетероароматичної системи. Додатковим фактором, що діє у синергії з аніон- π взаємодіями, є множинні слабкі водневі зв'язки за участю метильних груп. Результатом таких взаємодій є щільний стекінг ОК до оксидної поверхні оксометалатних поліедрів, що відбувається селективно відносно граней найбільшого розміру. За допомогою даного аналізу була встановлена молекулярна будова сполук та підтверджені попередні гіпотези щодо складу синтезованих солей.

4. За результатами досліджень взаємодії сполук ПОМ з кофеїнієм (теобромінієм) із штучними радикалами (ТФВ та ДФПГ) було встановлено, що дані сполуки проявляють антирадикальну дію. Так, нові синтезовані сполуки поліоксометалатів Мо та W з похідними пурину спочатку гальмують дію радикалів, а потім повністю руйнують їх. Також доведено, що сполуки при взаємодії з радикалами є активнішими, ніж їх складові частини, у чому проявляється синергізм дії катіону та аніону.

5. Розроблена методика визначення нітрогеновмісних біологічно активних речовин на основі сконструйованого ІСЕ, яка відзначається простотою у виконанні, експресністю та селективністю. Дана методика успішно апробована на водорозчинних екстрактах коренів та насіння люпину для визначення відсоткового вмісту пахікарпіну.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. **Пантелєєва, О.С.** Амперометричне визначення пахікарпіну гідройодиду в субстанції з використанням аналітичного реагента – 12-молібдофосфатної гетерополікислот / **О.С. Пантелєєва**, Х.П. Акрітіду, М.М. Кучер, В.І. Ткач // Питання хімії та хімічної технології. – 2014. – № 5 - 6. – С. 40 - 43. (*Особистий внесок*: синтез вихідної сполуки, цільових сполук,

дослідження синтезованих іонних сполук, участь в обговоренні результатів, написання статті).

2. **Panteleieva, O. S.** Amperometric methods of determining sum of alkaloids in dry extracts of lupin multivalent (*Lupinus polyphyllus*) seeds and roots using the analytical reagent 12-molybdophosphatic heteropoly acid / **O.S. Panteleieva**, Ch.P. Akritidou, V.V. Boynik, V.I. Tkach // Питання хімії та хімічної технології. – 2015. – № 1. – С. 29–33. (*Особистий внесок*: синтез вихідної сполуки, цільових сполук, дослідження синтезованих іонних сполук, участь в обговоренні результатів, написання статті).

3. **Пантелеєва, О. С.** Іонометричне визначення пахікарпіну в субстанції та водних екстрактах коренів і насіння люпину // **О.С. Пантелеєва**, В.І. Ткач // Питання хімії та хімічної технології. – 2015. – № 2. – С. 69–73. (*Особистий внесок*: синтез вихідної сполуки, цільових сполук, дослідження синтезованих іонних сполук, участь в обговоренні результатів, написання статті).

4. **Panteleieva, O. S.** Face-to-face stacking of caffenium and $[\text{PM}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ ions: A synthon for crystal engineering with purine bases / **O. S. Panteleieva**, A. V. Shtemenko, K. V. Domasevitch // Inorganic Chemistry Communications. – 2018. – Vol. 94. – P. 119–122. (*Особистий внесок*: синтез вихідної сполуки, цільових сполук, дослідження синтезованих іонних сполук, участь в обговоренні результатів, написання статті).

5. **Пантелеєва, О. С.** Взаємодія комплексних сполук 1,3,7 – триметилксантинію із аніонами поліоксометалатів молібдену та вольфраму з штучними радикалами / **О. С. Пантелеєва**, К. А. Плясовська, О. В. Штеменко // Journal of Chemistry and Technologies. – 2019. – № 2. – С. 140–147. (*Особистий внесок*: синтез вихідної сполуки, цільових сполук, дослідження синтезованих іонних сполук, участь в обговоренні результатів, написання статті).

6. **Panteleieva, Olha. S.** Supramolecular networks supported by anion... π linkage of Keggin-type heteropolyoxotungstates / **Olha S. Panteleieva**, Vira V. Ponomarova, Alexander V. Shtemenko and Kostiantyn V. Domasevitch // Acta Cryst. Section C: Structural Chemistry – 2020. – Vol. 76.– P. 753–762. (*Особистий внесок*: синтез вихідної сполуки, цільових сполук, дослідження синтезованих іонних сполук, участь в обговоренні результатів, написання статті).

які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

7. **Пантелеєва, О. С.** Іонометричне визначення кофеїну/ **О. С. Пантелеєва**, М.О. Мироняк, В. І. Ткач // VIII Всеукраїнська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих вчених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення»: збірник наукових праць. VIII Наукова конф. «Хімічні проблеми сьогодення» (Донецьк, 17-20 березня 2014 р.) – Донецьк, 2014. – С. 47. (*Особистий внесок*: синтез та дослідження вихідної сполуки, участь в обговоренні результатів, написання тез).

8. **Пантелєєва, О. С.** Амперометричне визначення суми алкалоїдів в сухих екстрактах насіння та коренів люпину багатолістого. / **О.С. Пантелєєва, Х.П. Акрітїду, М.Є. Блажеєвський, В.В. Бойнік, В.І. Ткач** // VII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії з міжнародною участю. : тези допов. VII Всеукраїнської конф. молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії з міжнародною участю – Дніпропетровськ. – 2015. – С. 71. (*Особистий внесок: синтез та дослідження вихідної сполуки, участь в обговоренні результатів, написанні тез*).

9. Куца, Т.С. Амперометричне визначення пахікарпіну гідройодиду в субстанції / Т.С. Куца, **О.С. Пантелєєва, Х.П. Акрітїду, М. Є. Блажеєвський, В.В. Бойнік, В.І. Ткач** // VIII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії з міжнародною участю : тези допов. VIII Всеукраїнської конф. молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії з міжнародною участю – Дніпропетровськ. – 2015. – С. 78. (*Особистий внесок: синтез та дослідження вихідної сполуки, участь в обговоренні результатів, написанні тез*).

10. Поліщук, В.П. Іонометричне визначення пахікарпіну в субстанції та водних екстрактах коренів і насіння люпину / В.П. Поліщук, **О.С. Пантелєєва, Х.П. Акрітїду, М. Є. Блажеєвський, В.В. Бойнік, В.І. Ткач** // VII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії з міжнародною участю.: тези допов. VII Всеукраїнської конф. молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії з міжнародною участю – Дніпропетровськ. – 2015. – С. 48. (*Особистий внесок: синтез та дослідження вихідної сполуки, участь в обговоренні результатів, написанні тез*).

11. **Пантелєєва, О. С.** Аналітичний контроль вмісту кофеїну при розробці косметичних засобів корегувальної дії / **О. С. Пантелєєва, В.І. Ткач** // III Международная научно – практ. конф.: сборник материалов III Международной научно – практ. конференции «Химия, био- и нанотехнологии, экология и экономика в пищевой и косметической промышленности» (Харьков, 15-16 октября 2015 р.) – Харьков, 2015. – С. 160 – 161. (*Особистий внесок: синтез та дослідження вихідної сполуки, участь в обговоренні результатів, написанні тез*).

12. **Пантелєєва, О. С.** Синтез, будова та антирадикальна дія комплексних сполук 1,3,7 – триметилксантинію з аніонами поліоксометалатів молібдену та вольфраму / **О. С. Пантелєєва, О. В. Штеменко** // XVII Наукова конф. «Львівські хімічні читання - 2019». : збірник наукових праць. XVII Наукова конф. «Львівські хімічні читання - 2019» (Львів, 2-5 червня 2019 р.) – Львів, 2019. – С. 11. (*Особистий внесок: синтез та дослідження вихідної сполуки, участь в обговоренні результатів, написанні тез*).

13. **Пантелєєва, О. С.** Синтез, будова та взаємодія зі штучними радикалами сполуки 3,7 – диметилксантинію з аніоном поліоксовольфрамату / **О. С. Пантелєєва,** // XXI Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії». : тези доповідей. XXI Міжнародної

конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 20 -22 травня 2020 р.) – Київ, 2020. – С. 115.

які додатково засвідчують наукову новизну дисертації:

1. Пат. на корисну модель 101056 Україна, МПК (2015.01) G01N 31/16 (2006/01) A61K 31/00 C07D 471/00 G01N 27/28(2006.0). Спосіб кількісного визначення пахікарпіну / Бойнік В. В., Акрітіду Х. П., Блажеєвський М. Є., **Пантелеєва О. С.**, Ткач В. І. (Україна); заявник та патентовласник НФУ. - № у 2015 01789; заявл. 02.03.2015; опубл. 25.08.2015.- Бюл. № 16. (*Особистий внесок: синтез вихідної сполуки, цільових сполук, дослідження синтезованих іонних сполук, участь в обговоренні результатів, написанні та подачі патенту*).

2. Пат. на корисну модель 105773 Україна, МПК G01N 27/40 (2006/01). Склад мембрани з оптимальними електродними характеристиками для іонометричного визначення пахікарпіну гідройодиду в субстанції та в водних екстрактах коренів і насіння люпіну / **Пантелеєва О. С.**, Ткач В. І., Волнянська О. В. (Україна); заявник та патентовласник УДХТУ. - № у 2015 07867; заявл. 07.08.2015; опубл. 11.04.2016.- Бюл. № 7. (*Особистий внесок: синтез вихідної сполуки, цільових сполук, дослідження синтезованих іонних сполук, участь в обговоренні результатів, написанні та подачі патенту*).

АНОТАЦІЯ

Пантелеєва О.С. Синтез, будова та властивості сполук поліоксометалатних аніонів Мо та W з похідними пуринового та піперидинового рядів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

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.

Дисертаційна робота присвячена синтезу, дослідженню будови і властивостей сполук поліоксометалат аніонів Мо та W з похідними пуринового та піперидинового рядів. Вперше синтезовано та виділено в індивідуальному виді 16 нових сполук ПОМ з алкалоїдами пуринового ряду та катіоном солі пахікарпіну. Склад і будова одержаних сполук були встановлені методами термогравіметричного аналізу, ІЧ-, УФ-спектроскопії, амперметричного аналізу, іонометричного визначення, молярної електропровідності та РСА. За допомогою прямого рентгеноструктурного аналізу на монокристалі було визначено, що в кристалічних структурах поліоксометалатів з пуринами реалізується особливий спосіб супрамолекулярних зв'язків компонентів, за рахунок аніон-π взаємодій з аксиальних боків гетероароматичної системи. Додатковим фактором, що діє у синергії з аніон-π взаємодіями, є множинні слабкі водневі зв'язки.

Також, було проведено дослідження взаємодії ПОМ з ОК з вільними радикалами та встановлені антирадикальні властивості даних сполук.

Розглянуті надмолекулярні взаємодії у синтезованих супрамолекулах визначають важливе значення для розуміння та прогресу надмолекулярної хімії кристалічних сполук гібридного типу. Тому вивчення нековалентних взаємодій у надмолекулярних системах є значущим аспектом розуміння, проектування та синтезу нових складних та важливих для різних сфер хімії супрамолекул.

Ключові слова: структури Кеггіна, ПОМ, алкалоїди, похідні пуринового ряду, 1,3,7, - триметилксантин, 1,3 - диметилксантин, 3,7 - диметилксантин, пахікарпін гідрогенійодид, синтез, кристалічна структура, органічний катіон.

АННОТАЦИЯ

Пантелеева А.С. Синтез, строение и свойства соединений полиоксометаллатных анионов Mo и W с производными пуринового и пиперидинового рядов. - Квалификационная научная работа на правах рукописи.

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 синтезу, исследованию строения и свойств соединений полиоксоанионов с производными пуринового и пиперидинового рядов. Впервые синтезированы и выделены в индивидуальном виде 16 новых соединений полиоксометаллатов с алкалоидами пуринового ряда и солью пахикарпина. Состав и строение полученных соединений установлены методами термогравиметрического анализа, ИК-, УФ-спектроскопии, амперметричного анализа, ионометрического определения, молярной электропроводности. Для семи соединений структуру установлено с помощью прямого рентгеноструктурного анализа на монокристалле. Также были установлены антирадикальные свойства посредством изучения взаимодействия со свободными радикалами.

Рассмотренные надмолекулярные взаимодействия в синтезированных супрамолекулах определяют важное значение для понимания и прогресса надмолекулярной химии кристаллических соединений гибридных систем.

Ключевые слова: структуры Кеггина, ПОМ, алкалоиды, производные пуринового ряда, 1,3,7, - триметилксантин, 1,3 - диметилксантин, 3,7 - диметилксантин, пахикарпин гидрогенйодид, синтез, кристаллическая структура, органический катион.

SUMMARY

Panteleiva O.S. Synthesis, structure and properties of Mo and W polyoxometalates compounds with purine and piperidine series derivatives. – Qualifying scientific work as a manuscript.

The dissertation in support of candidature for an academic degree of the candidate of chemical sciences in specialty 02.00.01 – inorganic chemistry. – V.I Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of the Ukrainian National Academy of Sciences, Kyiv, 2021.

The thesis paper is devoted to synthesis, research on the structure and properties of compounds of polyoxoanions with derivatives of purine and pyrimidine series. For the first time, 16 new compounds of polyoxometalates with purine alkaloids and pachycarpine salt have been synthesized and isolated individually. The composition and structure of the obtained compounds were established by the methods of thermogravimetric analysis, IR-, UV-spectroscopy, amperometric analysis, ionometric determination, and molar conductivity. For seven compounds, the structure was established by direct X-ray diffraction analysis on a single crystal. Luminescent properties were also established using absorption and radiation spectra; anti-radical properties were established by studying the interaction with free radicals.

The synthesized crystal hydrates of polyoxomolybdates and polyoxometalates (central atoms in the anionic part – P, Si) with cations of purine derivatives (1,3,7 - trimethylxanthine, 3,7 - dimethylxanthine and 1,3 - dimethylxanthin) were investigated by spectroscopic method in UV, which allowed proving the interaction of polyoxometalates with organic nitrogen-containing cations. By means of electrochemical research methods (amperometric titration, potentiometric analysis) it was possible to establish the ratio of the reacting components of the compound and to determine the cation charge. The results obtained were necessary for further studies of this manuscript.

Crystalline hydrate compounds of polyoxometalates (where P is the central atom in the anionic part) with purine alkaloids were recrystallized to obtain the following compounds: $(HCaf.)_3 [PMo_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$, $(HCaf.)_3 [PW_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$, $(HTf)_3 [PMo_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$, $(HTbr)_3 [PMo_{12}O_{40}] \cdot 1,5C_2H_5OH$, $(HTf)_3 [PW_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$, $(HTbr)_3 [PW_{12}O_{40}] \cdot 1,5C_2H_5OH$, which were suitable for further research.

Compounds of polyoxometalates (where Si is the central atom in the anionic part) with purine alkaloids, namely: $(HCaf.)_4 [SiMo_{12}O_{40}] \cdot 3H_2O$, $(HCaf.)_4 [SiW_{12}O_{40}] \cdot 3H_2O$, $(HTf.)_4 [SiMo_{12}O_{40}] \cdot 3H_2O$, $(HTbr.)_4 [SiMo_{12}O_{40}] \cdot 3H_2O$, $(HTf.)_4 [SiW_{12}O_{40}] \cdot 3H_2O$, $(HTbr.)_4 [SiW_{12}O_{40}] \cdot 3H_2O$ were left in this form for further research.

To confirm the qualitative composition of the newly synthesized compounds, IR-spectroscopy was used. Since each of the constituents of the compounds has a characteristic maximum of oscillation, this method is efficient for identifying the composition of parts of salts.

Under the effect of the molar conductivity, preliminary results on the ratio of anionic and cationic particles were confirmed. And it can be noted that both in aqueous and hydro-alcoholic solvents, the studied salts have the same ratio of reacting components.

The thermal behaviour, composition and number of water (alcohol) molecules included in the compounds were determined by the thermogravimetric method and thermal exposures.

X-ray diffraction analysis was performed for four compounds of the Keggin structure with caffeinium and theobrominium.

The results show that caffeinium-cations are a particularly suitable building block for the supramolecular synthesis of anion $\cdots\pi$ interactions. Reducing the number of methyl groups in the structures of other analogues of purine bases (in particular, theobromine) has a double destructive effect – increasing the tendency to hydrogen bonds and weakening the axial interactions. Due to this, the predictability of the structures of caffeinium analogues can be lower.

Three compounds of isopolymolybdates (Lindqvist hexamolybdate and β -octamolybdate anion) with caffeinium were also synthesized, namely: $(\text{HCaf.})_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]\cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $(\text{HCaf.})_2(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{HCaf.})_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$. In crystalline structures, caffeinium cations, despite the similar charges, retain the ability to self-associate that is inherent in neutral caffeinium molecules. Dimers are formed by axial interactions which involve π/π and $\text{CH}\cdots\text{O}$ bonds. This phenomenon can assume great importance in salts of highly charged anions, for which the formation of cationic stacks should be expected. On the other hand, dimers of caffeinium cations are also capable of acting as bridges between POM polyhedra and maintaining supramolecular connectivity that only extends from anion $\cdots\pi\cdots$ anion to anion $\cdots\pi/\pi\cdots$ anion.

In general, the results of a complete X-ray diffraction analysis confirmed the previous research results and established the crystal structure of the synthesized compounds.

Since the components of these compounds show biological activity, the interaction of some synthesized compounds with artificial radicals was studied. The results obtained showed that these compounds have an antiradical effect. Therefore, the new compounds of polyoxometalates with nitrogen-containing organic cations can be used as medication to inhibit free radicals in the pharmaceutical industry and biomedicine. The considered supramolecular interactions in the synthesized supramolecules determine the importance of crystalline compounds of hybrid type for understanding and progress of supramolecular chemistry. Therefore, the study on noncovalent interactions in supramolecular systems is an important aspect of understanding, designing and synthesizing new complex supramolecules which are important for different fields of chemistry.

The research results were used in the preparation of lecture and practical courses for chemistry students of higher educational institutions.

Key words: Keggin structures, POM, alkaloids, purine series derivatives, 1,3,7, - trimethylxanthine, 1,3 - dimethylxanthine, 3,7 - dimethylxanthine, pachycarpine hydrogen iodide, synthesis, crystal structure, organic cation.