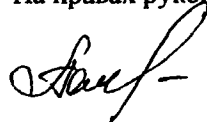


На правах рукописи



ПЕРВУШИНА СВЕТЛАНА АЛЕКСАНДРОВНА

**КОМПЛЕКСЫ СОЛЕЙ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ  
С ТЕТРАГИДРОИЗОХИНОЛИНАМИ,  
КОНДЕНСИРОВАННЫМИ ПО СВЯЗИ 1-2  
N-СОДЕРЖАЩИМИ ГЕТЕРОЦИКЛАМИ**

(02.00.01 – неорганическая химия)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва  
2005

Работа выполнена на кафедре общей химии факультета физико-математических и естественных наук Российского университета дружбы народов

**Научный руководитель:**

доктор химических наук, профессор Давыдов Виктор Владимирович

**Официальные оппоненты:**

доктор химических наук, профессор Сидоров Алексей Анатольевич

доктор химических наук, профессор Харитонов Юрий Яковлевич

**Ведущая организация:**

Московский педагогический государственный университет

Защита диссертации состоится «<sup>7</sup>» июня 2005 г в 15 ч 30 мин на заседании диссертационного совета Д 212 203 11 в Российском университете дружбы народов по адресу 117923, Москва, ул Орджоникидзе, д 3, зал № 2

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Российского университета дружбы народов по адресу 117198, Москва, ул Миклухо-Маклая, д 6

Автореферат разослан «<sup>5</sup>» мая 2005 г

**Ученый секретарь диссертационного совета,**  
кандидат химических наук, доцент



В В Курилкин

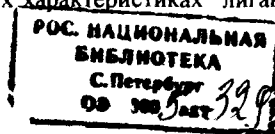
**ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

Предмет исследований и актуальность. Поиск и исследование новых веществ, обладающих фармакологическими и пестицидными свойствами, более эффективных по сравнению с существующими и экологически безопасных, – актуальная проблема органической и фармакологической химии, агрохимии и биохимии. Синтез металлокомплексов таких веществ расширяет сферу их практического применения. С одной стороны, введение органических молекул в состав комплекса позволяет модифицировать их биоактивность и эффективность. С другой стороны, изучение комплексообразования позволяет получить информацию о механизме биоактивности молекул-лигандов. Данная работа посвящена синтезу и изучению комплексных соединений солей Cu(II), Co(II), Zn, Cr(III) и Fe(III) с производными ди- и тетрагидризохинолина, конденсированными по связи 1, 2 N-содержащими гетероциклами: 3-R-5,5-диметил-5,6-дигидро-1,2,4-триазоло[3,4-a]изохинолинами, где R = метил (1), фенил (2), o-нитрофенил (3), 3-(фурил-2)-5,5-диметил-5,6-дигидро-8,9-диметокси-1,2,4-триазоло[3,4-a]изохинолином (4), 5,5-диметил-5,6-дигидротетразоло[5,1-a]изохинолином (5) и 2-(3,3-диметил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолилиден-1)-5,5-диметил-2,3,5,6-тетрагидроимидазо[2,1-a]изохинолин-3-оном (6). Лиганды, используемые в данной работе, являются производными гидрированного изохинолина, триазола, тетразола и имидазола и проявляют биологическую активность. Так, среди производных этих соединений найдены вещества обладающие противомикробной, спазмолитической, гипотензивной, желчегонной, противовоспалительной активностью, а также обладающие пестицидными свойствами. До настоящей работы сведений о таких комплексных соединениях не имелось.

Теоретический интерес к подобным комплексам обусловлен тем, что соединения (1)-(6), относящиеся к гетероциклическими амбидентным лигандам, могут входить в состав комплексов, как в молекулярной, так и в катионной формах, а так же присоединяться к атомам металлов за счет различных электронодонорных центров. Факторы, определяющие состав и строение вышеуказанных комплексов, требуют изучения.

Диссертационная работа выполнена по плану НИР кафедры общей химии РУДН и финансовой поддержке федеральной целевой программы «Интеграция» (проект А0129), Российского фонда фундаментальных исследований (проект 98-03-32689), НТП «Российские университеты – фундаментальные исследования» (гранты №1205 и №991756).

Цель и задачи работы. Целью диссертационной работы является синтез, изучение строения и физико-химических свойств координационных соединений солей Cu(II), Co(II), Zn, Cr(III) и Fe(III) с лигандами (1)-(6). Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи: а) разработать методики синтеза и выделить в кристаллическом состоянии координационные соединения солей Cu(II), Co(II), Zn, Cr(III) и Fe(III) с выбранными лигандами; б) получить монокристаллы комплексов, пригодные для рентгеноструктурного исследования; в) получить набор экспериментальных и теоретических данных о физико-химических характеристиках лигандов и



синтезированных металлокомплексов, на основании которых изучить факторы, определяющие их строение.

**Научная новизна** Разработаны методики синтеза комплексов ряда солей Cu(II), Co(II), Zn, Cr(III) и Fe(III) с лигандами (1)-(6). Выделены в кристаллическом состоянии и охарактеризованы 38 новых комплексных соединений, получены данные об их строении и физико-химических свойствах. Получены монокристаллы 7 соединений\*:  $[\text{CoL}^2_2\text{Cl}_2]$ ;  $[\text{CuL}^3_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ,  $[\text{CoL}^4_2\text{Cl}_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ;  $(\text{HL}^4)_2[\text{FeCl}_4]$ ;  $[\text{CuL}^5\text{Cl}_2]_n$ ,  $(\text{HL}^6)_2[\text{FeCl}_4] \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  и свободного (некоординированного) соединения (6). Методом рентгеноструктурного анализа изучено их строение. Определены спектроскопические характеристики способов координации лигандов в этих соединениях, которые использованы в дальнейшем для изучения металлокомплексов с другими металлами и аналогичными лигандами.

**Практическая значимость** Методики синтеза металлокомплексов могут быть использованы для получения подобных соединений, а предложенные спектроскопические характеристики, определяющие строение металлокомплексов, могут быть использованы для изучения близких по строению соединений. Полученные в работе структурные характеристики соединений имеют фундаментальный справочный характер.

**Апробация работы** Основные результаты работы доложены и обсуждены на XXXVII–XXXVIII Всероссийских научных конференциях по проблемам математики, информатики, физики, химии и методики преподавания естественнонаучных дисциплин (Москва, 2001–2002 г.г.).

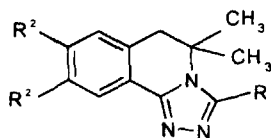
**Публикации** По результатам работы имеется 10 публикаций.

**Структура и объем диссертации** Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов и выводов. Работа изложена на 131 странице машинописного текста, включая 22 рисунка и 23 таблицы. Библиография 128 наименований.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### 1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ И МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

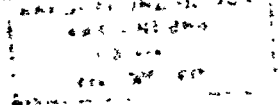
Соединения (1)-(6), используемые в работе в качестве лигандов (схема 1), синтезированы в Институте технической химии Уральского отделения Российской академии наук (г. Пермь) и любезно предоставлены д.х.н., профессором Ю.В. Шкляевым.

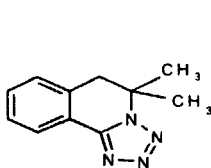


(1)-(4)

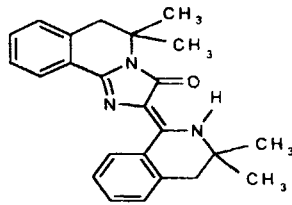
$\text{R}^1$  = метил-(1), фенил-(2), *o*-нитрофенил-(3), фурил-2-(4),  
 $\text{R}^2$  = водород-(1-3), метокси-(4)

\* – Здесь и далее арабскими цифрами в скобках обозначены свободные (некоординированные) соединения (1)-(6), а  $\text{L}^1 - \text{L}^6$  – они же в составе комплексов (лиганды).





5



6

Схема 1

Синтез комплексов в большинстве случаев осуществляли смешиванием раствора 0,3 ммоль лиганда в 2 мл ацетона (ацетонитрила или их смеси) с эквимолярным количеством раствора соответствующей соли в ацетоне (ацетонитриле или их смеси) при перемешивании при комнатной температуре. Образовавшиеся кристаллы комплекса промывали ацетоном и сушили в вакуум-эксикаторе до постоянной массы.

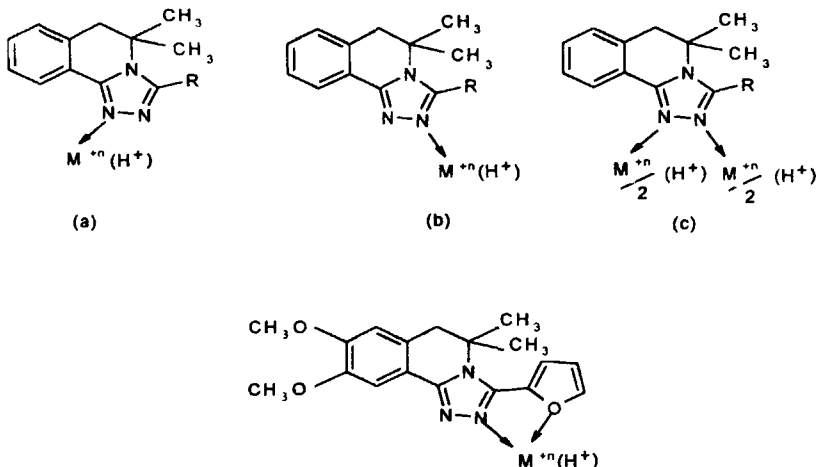
Выделенные металлокомплексы имеют, согласно данным элементного химического анализа, следующий состав:  $\text{CuL}^1_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CuL}^1_2\text{Br}_2$ ,  $\text{CuL}^1_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoL}^1_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CoL}^1_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnL}^1\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuL}^2_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CuL}^2_2\text{Br}_2$ ,  $\text{CuL}^2_2(\text{NO}_3)_2$ ,  $[\text{CoL}^2_2\text{Cl}_2]$ ,  $\text{CoL}^2_2\text{Br}_2$ ,  $\text{CoL}^2_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CrL}^2\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{CuL}^3_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ,  $\text{CuL}^3_2\text{Br}_2$ ,  $\text{CuL}^3_2(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CuL}^3_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoL}^3_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CoL}^3_2\text{Br}_2$ ,  $\text{CoL}^3_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoL}^3_2(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{ZnL}^3\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CrL}^3\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeL}^3\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuL}^4_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CuL}^4_2\text{Br}_2$ ,  $\text{CuL}^4_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ,  $[\text{CoL}^4_2\text{Cl}_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{CoL}^4_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ,  $\text{ZnL}^4\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CrL}^4\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{HL}^4_2)[\text{FeCl}_4]$ ,  $[\text{CuL}^5_2\text{Cl}_2]_n$ ,  $\text{CuL}^5_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoL}^5\text{Cl}_2$ ,  $\text{CoL}^5(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuL}^6\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{HL}^6)[\text{FeCl}_4] \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ . Для изучения строения и физико-химических свойств лигандов (1)–(6) и металлокомплексов использованы методы рентгеноструктурного анализа (РСА)<sup>\*</sup>, ИК и электронной спектроскопии, кристаллооптического фазового анализа а так же квантовохимические расчеты.

## 2. СТРОЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСОВ 3d-МЕТАЛЛОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ 5,5-ДИМЕТИЛ-5,6-ДИГИДРО-1,2,4-ТРИАЗОЛО[3,4-a]ИЗОХИНОЛИНА

Установлено, что соли кобальта(II) и меди(II) образуют с соединениями (1)–(4) комплексы состава  $\text{ML} = 1:2$ , а хлориды хрома(III), железа(III) и цинка (за исключением комплекса  $\text{FeCl}_3$  с (4)) – комплексы состава  $\text{ML} = 1:1$ . Влияния на состав комплексов типа аниона соли и природы заместителя  $\text{R}^1$  в положении 3 молекулы лиганда не обнаружено.

Согласно данным элементного анализа соединения (1)–(4) входят в состав комплексов в молекулярной, а в случае комплекса (4) с  $\text{FeCl}_3$  – в катионной форме. Присоединение молекул лигандов к иону металла или протону может происходить к разным электроно-донорным центрам ((a-d) схема 2)

<sup>\*</sup> Автор выражает глубокую признательность доктору В.С. Сергиенко и кандидату В.И. Соколу (лаборатория кристаллохимии ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН) совместно с которыми выполнены рентгеноструктурные исследования.



(d)  
Схема 2

Квантово-химический расчет моделей молекул (1)–(4) показал, что величины  $\pi$ -зарядов на атомах азота в положениях 1 и 2 практически одинаковы. Это делает координацию молекул лигандов по типу (a) и (b) (схема 2) практически равновероятной.

Для установления строения комплексов и спектроскопических характеристик присоединения лигандов были выращены монокристаллы и выполнен РСА комплексов  $\text{CoCl}_2$  с  $\text{L}^2$  и  $\text{L}^4$  (рис 1, 2),  $\text{CuCl}_2$  с  $\text{L}^3$  (рис 3) и  $\text{FeCl}_3$  с  $\text{L}^4$  (рис 4), а также изучены их ИК и электронные спектры поглощения.

Установлено, что координационный полиэдр атома  $\text{Co(II)}$  в комплексе  $[\text{CoL}^2_2\text{Cl}_2]$  (рис 1) представляет собой тетраэдр, вершины которого образованы двумя атомами хлора и двумя атомами азота в положении 1 триазольных циклов двух монодентатно-концевых лигандов  $\text{L}^2$ , т.е. реализуется координация по типу (a) (схема 2).

Триазольный цикл молекулы  $\text{L}^2$  практически плоский и образует с плоскостью  $\text{C}(1)\text{--C}(8)$  угол  $20^\circ$ . Угол между плоскостью  $\text{C}(13)\text{--C}(18)$  фенольного заместителя в положении 3 и плоскостью триазольного цикла равен  $73,8^\circ$ . Связи  $\text{N}(1)\text{--C}(1)$  и  $\text{N}(2)\text{--C}(1)$  в молекулах лигандов практически выровнены, что свидетельствует о делокализации  $\pi$ -электронной плотности по фрагменту  $\text{N}(1)\text{--C}(1)\text{--N}(2)$ . Атомы  $\text{N}(1)$  и  $\text{N}(3)$  имеют плоскую  $sp^2$ -конфигурацию связей.

Такой же тип координации (a) реализуется в случае комплекса хлорида  $\text{Co(II)}$  с  $\text{L}^4$ , молекула которого отличается от  $\text{L}^2$  заместителем в положении 3 и наличием метоксигрупп в положениях 8 и 9. Комплексное соединение  $[\text{CoL}^4_2\text{Cl}_2]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$  кристаллизуется вместе с сольватными молекулами ацетонитрила (рис 2). Обе независимые молекулы  $\text{L}^4$ , являясь N-монодентатными лигандами, входят в координационную сферу атома  $\text{Co(II)}$  через атом азота в

положении 1, т.е. так же, как и молекулы  $L^2$  в  $[CoL^2_2Cl_2]$ . Атом  $Co(II)$  имеет такое же окружение ( $2N + 2Cl$ ) по вершинам тетраэдра. Геометрические параметры тетраэдров  $CoCl_2N_2$  в комплексах практически совпадают. Однако, несмотря на одинаковый способ координации и тип координационного полиэдра, строение комплексов заметно различается. В отличие от  $[CoL^2_2Cl_2]$ , в комплексе  $[CoL^4_2Cl_2] \cdot CH_3CN$  найдена другая ориентация лигандов относительно плоскостей тетраэдра  $NCoN$  и  $ClCoCl$ .

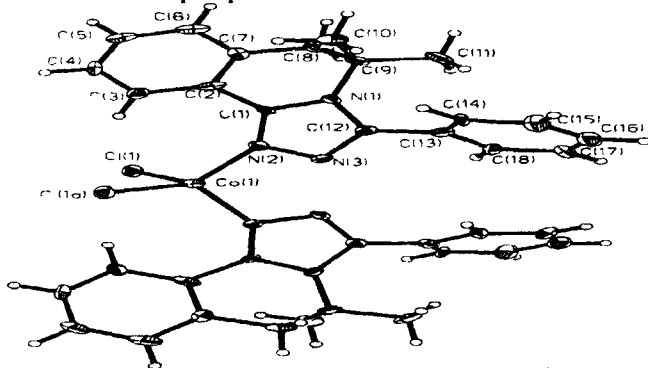


Рис. 1 Строение комплекса  $CoL^2_2Cl_2$

Несмотря на возможность участия в координации атома кислорода фуранового цикла (d, схема 2), такой тип координации не реализуется. Угол между триазольным циклом и плоскостью  $C(1)-C(8)$  равен  $21,5^\circ$ . Сольватные молекулы ацетонитрила, расположенные между цепочками комплексов, участвуют только в ван-дер-ваальсовых контактах.

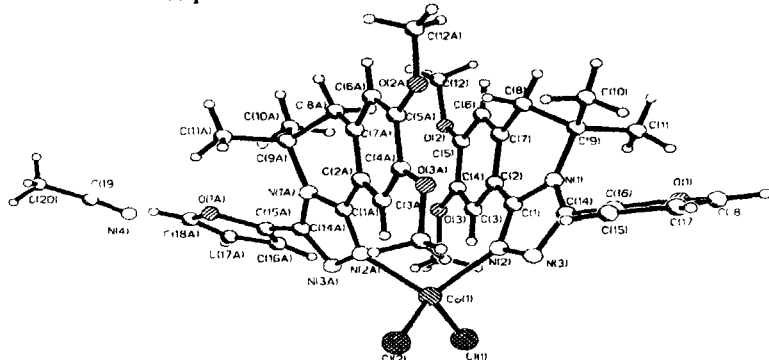


Рис. 2 Строение комплекса  $CoL^4_2Cl_2 \cdot CH_3CN$

Кристаллы комплекса  $[CuL^3_2Cl_2] \cdot 2C_3H_6O$  построены из centrosymmetrical молекул комплекса  $[CuL^3_2Cl_2]$  и сольватных молекул ацетона (рис. 3). Строение комплекса  $[CuL^3_2Cl_2]$  подобно строению описанного в литературе комплекса хлорида  $Cu(II)$  с 3-(*o*-толил)-5,5-диметил-5,6-дигидро-1,2,4-триазоло[3,4-*a*]изохинолином ( $L^7$ ) и существенно отличается от строения комплексов хлорида  $Co(II)$  с  $L^2$  и  $L^4$ . Координационный полиэдр атома  $Cu(II)$

Вместе с тем, замена фенильной группы в  $L^2$  на имеющую больший молекулярный объем нитрофенильную группу в  $L^3$  не приводит к изменению основных геометрических параметров органических лигандов. Наличие более объемной группы  $\text{NO}_2$  почти не вызывает стерических затруднений в молекуле  $L^3$ . Оно приводит лишь к некоторому увеличению экзациклического угла  $\text{C}(12)\text{C}(13)\text{C}(14)$  и небольшому различию ориентации фенильных колец относительно средней плоскости триазолоизохинолинового фрагмента в лигандах  $L^2$  и  $L^3$ . Ацетоновые «мостики» объединяют молекулы комплекса  $[\text{CuL}^1_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  в колонки

Конформация молекул  $L^4$  и  $L^4(A)$  практически одинакова. Некоторые различия заключаются, во-первых, разной степени смещения атомов N(1) и C(9) из плоскости C(1)–C(8). В молекуле  $L^4$  оно несколько больше (0 553 и 0 835 Å), чем в  $L^4(A)$  (0 366 и 0 792 Å). Во-вторых, в молекулах  $L^4$  и  $L^4(A)$  угол поворота фуранового цикла относительно плоскости триазольного фрагмента разный в  $L^4$  - 47°, а в  $L^4(A)$  - 121°. При этом фурановые циклы

повернуты атомами кислорода к метильным заместителям в положении 5. Угол между триазольным циклом, имеющим плоское строение и плоскостью C(1)–C(8) в  $L^4$  и в  $L^4(A)$  равен  $22^\circ$  и  $23^\circ$  соответственно.

Тетраэдрический анион  $FeCl_4^-$  имеет обычную геометрию, расстояния Fe–Cl лежат в пределах 2.163 – 2.183 Å, валентные углы ClFeCl – в интервале  $106.76^\circ - 111.80^\circ$ .

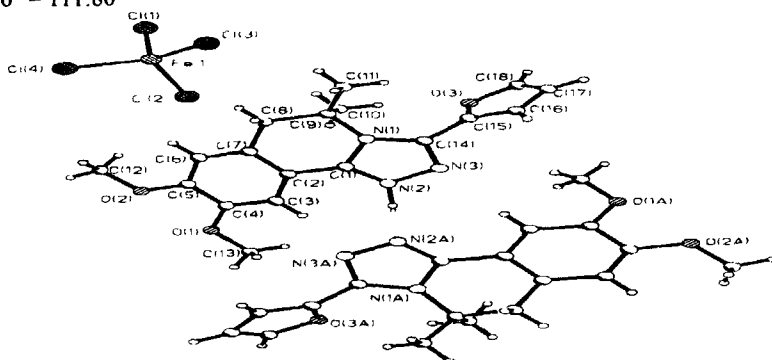


Рис 4 Строение комплекса  $(HL^4)[FeCl_4]$

Вхождение в состав координационной сферы металлов молекул лигандов  $L^1-L^4$  подтверждают данные ЭСП и ИК спектроскопии.

Выше было показано, что присоединение  $L^7$  и  $L^3$  к атому Cu(II) в комплексах  $[CuL^7_2Cl_2] \cdot 2C_3H_6O$  и  $[CuL^3_2Cl_2] \cdot 2C_3H_6O$  происходит через атом азота в положении 2. Это приводит к укорочению связей C=N и сопровождается в ИК спектрах небольшим симбатным высокочастотным сдвигом лигандных полос сложных колебаний  $\nu(C=C + C=N)$  в области  $1610 - 1450 \text{ см}^{-1}$ . Аналогичная картина наблюдается при сравнении спектров  $L^1-L^4$  со спектрами комплексов  $CuL^1_2Cl_2$ ,  $CuL^1_2Br_2$ ,  $CuL^2_2Cl_2$ ,  $CuL^2_2Br_2$ ,  $CuL^3_2Br_2$ ,  $CuL^4_2Cl_2$ ,  $CuL^4_2Br_2$  (табл. 1). На основании этих данных можно предположить, что координация в указанных комплексах вероятнее всего происходит так же, как и в комплексах  $[CuL^7_2Cl_2] \cdot 2C_3H_6O$  и  $[CuL^3_2Cl_2] \cdot 2C_3H_6O$ , т.е. через атом азота в положении 2.

Присоединение молекулы  $L^2$  к атому Co(II) в комплексе  $[CoL^2_2Cl_2]$  и протонирование  $L^4$  в  $(HL^4)[FeCl_4]$ , которые происходят через атом азота в положении 1, приводит к более сложной картине: часть полос  $\nu(C=C + C-N)$  смещается в высоко-, а часть – в низкочастотную область. В ИК спектрах соединений  $CuL^1_2(NO_3)_2 \cdot H_2O$ ,  $CoL^1_2Cl_2$ ,  $CoL^1_2(NO_3)_2 \cdot H_2O$ ,  $ZnL^1_2Cl_2 \cdot H_2O$ ,  $CuL^2_2(NO_3)_2$ ,  $CoL^2_2Br_2$ ,  $CoL^2_2(NO_3)_2 \cdot 0.5H_2O$ ,  $CrL^2Cl_3 \cdot 3H_2O$ ,  $CuL^3_2(NO_3)_2$ ,  $CuL^3_2(ClO_4)_2 \cdot H_2O$ ,  $CoL^3_2Cl_2$ ,  $CoL^3_2Br_2$ ,  $CoL^3_2(NO_3)_2 \cdot 0.5H_2O$ ,  $CoL^3_2(ClO_4)_2$ ,  $ZnL^3Cl_2 \cdot H_2O$ ,  $CrL^3Cl_3 \cdot 3H_2O$ ,  $FeL^3Cl_3 \cdot 2H_2O$ ,  $CuL^4_2(NO_3)_2 \cdot C_3H_6O$ ,  $CH_3CN$ ,  $CoL^4_2(NO_3)_2 \cdot C_3H_6O$ ,  $ZnL^4Cl_2 \cdot 2H_2O$ ,  $CrL^4Cl_3 \cdot 3H_2O$  в области  $1500 - 1400 \text{ см}^{-1}$ , в которой имеются полосы, содержащие наибольший вклад колебаний  $\nu(C=N)$ , часть указанных полос этих комплексов смещается в высоко-, а часть – в низкочастотную область. Подобное смещение полос, с одной стороны, подтверждает

факт вхождения  $L^1-L^4$  в координационную сферу металлов, с другой стороны, однако, не позволяет сделать однозначный вывод о том, какой из атомов азота, в положении 1 или 2, участвует в донорно-акцепторной связи с металлом

В комплексах состава  $M L = 1 \quad 2$  ( $CuL^1_2Cl_2$ ,  $CuL^1_2Br_2$ ,  $CuL^1_2(NO_3)_2 \cdot H_2O$ ,  $CoL^1_2Cl_2$ ,  $CoL^1_2(NO_3)_2 \cdot H_2O$ ,  $CuL^2_2Cl_2$ ,  $CuL^2_2Br_2$ ,  $CuL^2_2(NO_3)_2$ ,  $[CoL^2_2Cl_2]$ ,  $CoL^2_2Br_2$ ,  $CoL^2_2(NO_3)_2 \cdot 0,5H_2O$ ,  $[CuL^3_2Cl_2] \cdot 2C_3H_6O$ ,  $CuL^3_2Br_2$ ,  $CuL^3_2(NO_3)_2$ ,  $CuL^3_2(ClO_4)_2 \cdot H_2O$ ,  $CoL^3_2Cl_2$ ,  $CoL^3_2Br_2$ ,  $CoL^3_2(NO_3)_2 \cdot 0,5H_2O$ ,  $CoL^3_2(ClO_4)_2$ ,  $CuL^4_2Cl_2$ ,  $CuL^4_2Br_2$ ,  $CuL^4_2(NO_3)_2 \cdot C_3H_6O$ ,  $[CoL^4_2Cl_2] \cdot CH_3CN$ ,  $CoL^4_2(NO_3)_2 \cdot C_3H_6O$ ) координационное окружение атома металла составляют атомы азота двух молекул  $L^1-L^4$  и неорганические анионы. Координационную сферу металла в комплексах состава  $M L = 1 \quad 1$  ( $ZnL^1Cl_2 \cdot H_2O$ ,  $CrL^1Cl_3 \cdot 3H_2O$ ,  $ZnL^1Cl_2 \cdot H_2O$ ,  $CrL^1Cl_3 \cdot 3H_2O$ ,  $FeL^1Cl_3 \cdot 2H_2O$ ,  $ZnL^4Cl_2 \cdot 2H_2O$ ,  $CrL^4Cl_3 \cdot 3H_2O$ ) образуют один из атомов азота триазольного фрагмента соответствующего лиганда, неорганические анионы и молекулы воды.

Таблица I

Полосы поглощения в ИК спектрах лигандов  $L^1-L^4$  и их металлокомплексов в области  $1600-1400 \text{ см}^{-1}$  (в таблетках KBr)

Соединения	$\nu, \text{см}^{-1}$
$L^1$	1531 1509 1462 1448 1433 1418
$CuL^1_2Cl_2$	1587 1539 1527 1472 1459 1425
$CuL^1_2Br_2$	1583 1532 1523 1469 1455 1425
$CuL^1_2(NO_3)_2 \cdot H_2O$	1583 1539 1472
$CoL^1_2Cl_2$	1583 1532 1523 1469 1433
$CoL^1_2(NO_3)_2 \cdot H_2O$	1535 1527 1469 1433
$ZnL^1Cl_2 \cdot H_2O$	1583 1547 1522 1475
$L^2$	1587 1559 1542 1522 1472 1462 1445 1403
$CuL^2_2Cl_2$	1587 1548 1528 1476 1465 1425
$CuL^2_2Br_2$	1587 1525 1480 1462
$CuL^2_2(NO_3)_2$	1550 1527 1482 1465
$[CoL^2_2Cl_2]$	1582 1530 1482 1459 1433 1426 1400
$CoL^2_2Br_2$	1580 1520 1476 1462
$CoL^2_2(NO_3)_2 \cdot 0,5H_2O$	1555 1530 1480 1459 1450
$CrL^2Cl_3 \cdot 3H_2O$	1588 1541 1495 1475 1462 1445 1405
$L^3$	1575 1528 1475 1455
$[CuL^3_2Cl_2] \cdot 2C_3H_6O$	1585 1569 1549 1522 1482 1462 1449 1402
$CuL^3_2Br_2$	1589 1562 1541 1529 1479 1459 1402
$CuL^3_2(NO_3)_2$	1582 1569 1542 1531 1482 1460 1399
$CuL^3_2(ClO_4)_2 \cdot H_2O$	1582 1575 1548 1529 1485 1465 1455 1402
$CoL^3_2Cl_2$	1582 1575 1549 1531 1472 1455 1405
$CoL^3_2Br_2$	1582 1549 1524 1472 1460 1403
$CoL^3_2(NO_3)_2 \cdot 0,5H_2O$	1582 1532 1472 1455
$CoL^3_2(ClO_4)_2$	1589 1575 1549 1535 1468 1452 1400
$ZnL^3Cl_2 \cdot H_2O$	1589 1575 1529 1472 1448 1409
$CrL^3Cl_3 \cdot 3H_2O$	1589 1562 1529 1490 1465 1415
$FeL^3Cl_3 \cdot 2H_2O$	1595 1575 1529 1495 1460 1415
$L^4$	1594 1542 1515 1496 1465 1448 1436
$CuL^4_2Cl_2$	1594 1499 1475 1450
$CuL^4_2Br_2$	1594 1499 1468 1450

$\text{CuL}^4_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	1493 1444
$[\text{CoL}^4_2\text{Cl}_2] \text{CH}_3\text{CN}$	1598 1550 1520 1502 1479 1458 1447
$\text{CoL}^4_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	1549 1499 1444
$\text{ZnL}^4\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1587 1545 1534 1499 1468 1452 1422
$\text{CrL}^4\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1515 1492 1465 1437
$(\text{HL}^4_2)[\text{FeCl}_4]$	1593 1532 1517 1492 1468 1452 1442

Вхождение молекул  $\text{L}^1 - \text{L}^4$  в состав внутренней сферы комплексов согласуется также с данными электронной спектроскопии. Так, сравнение ЭСП растворов исходных солей  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{Co(II)}$  со спектрами соответствующих комплексов в одном и том же растворителе показывает, что полосы  $d-d$ -переходов центральных атомов меняются. Это свидетельствует об изменении координационного полиэдра металла, что может быть связано с вхождением в его состав молекул лигандов.

Таблица 2

Полосы поглощения в ЭСП лигандов  $\text{L}^1 - \text{L}^3$  и их металлокомплексов в ацетонитриле

Соединения	$\lambda$ , нм	Соединения	$\lambda$ , нм	Соединения	$\lambda$ , нм
$\text{L}^1$	263	$\text{L}^2$	262	$\text{L}^3$	259
$\text{CuL}^1_2\text{Cl}_2$	265	$\text{CuL}^2_2\text{Cl}_2$	261	$[\text{CuL}^3_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	265
$\text{CuL}^1_2\text{Br}_2$	264	$\text{CuL}^2_2\text{Br}_2$	261	$\text{CuL}^3_2\text{Br}_2$	259
$\text{CuL}^1_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	263	$\text{CuL}^2_2(\text{NO}_3)_2$	261	$\text{CuL}^3_2(\text{NO}_3)_2$	261
$\text{CoL}^1_2\text{Cl}_2$	264	$[\text{CoL}^2_2\text{Cl}_2]$	260	$\text{CuL}^3_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	270
$\text{CoL}^1_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	263	$\text{CoL}^2_2\text{Br}_2$	258	$\text{CoL}^3_2\text{Cl}_2$	260
$\text{ZnL}^1\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	265	$\text{CoL}^2_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	260	$\text{CoL}^3_2\text{Br}_2$	260
		$\text{CrL}^2\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	250	$\text{CoL}^3_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	261
				$\text{CoL}^3_2(\text{ClO}_4)_2$	260
				$\text{ZnL}^3\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	269
				$\text{CrL}^3\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	259
				$\text{FeL}^3\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	269

О присоединении лигандов к металлам свидетельствует также наблюдаемое при комплексообразовании смещение лигандных полос  $\pi-\pi^*$ -переходов (табл. 2).

### 3. СТРОЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСОВ $3d$ -МЕТАЛЛОВ С 5,5-ДИМЕТИЛ-5,6-ДИГИДРОТЕТРАЗОЛО[5,1- $a$ ]ИЗОХИНОЛИНОМ

Согласно квантово-химическому расчету модели соединения (5) (схема 3), в которой исключены атомы, не имеющие  $\pi$ -электронов, величины  $\pi$ -зарядов на атомах N(1), N(2) и N(3) тетразольного фрагмента составляют -0,24, -0,09 и -0,28 соответственно. В этой связи можно было ожидать, что координация молекулы (5) будет происходить монодентатно через атом N(1) или N(3), либо бидентатно через оба эти атома, несущих наибольший отрицательный  $\pi$ -заряд.

Это подтверждается и расчетом энергий атомизации  $\Delta H$  для моделей соединения (5), протонированных по атомам N(1), N(2) и N(3) (соответственно 101 282, 100 927 и 101 406 кДж/моль).

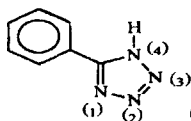


Схема 3

Структура комплекса  $[\text{CuL}^5\text{Cl}_2]_n$  полимерно-цепочечная, (5) присоединяется к атому меди(II) монодентатно через атом азота N(2) в положении 1 тетразольного цикла (рис. 5). Координационный полиэдр атома меди(II) в комплексе сильно искаженный пятивершинник, одну из вершин в котором занимает атом азота N(2), остальные четыре - мостиковые атомы хлора

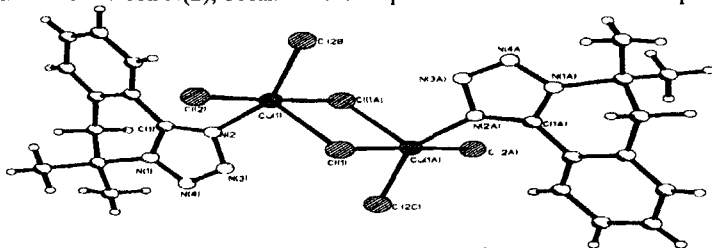


Рис 5. Строение  $[\text{CuL}^5\text{Cl}_2]_n$

В плоском тетразольном цикле локализована лишь одна из двух кратных связей  $\text{N}(3)=\text{N}(4)$   $1.290(6) \text{ \AA}$ , длина которой близка к стандартному значению для двойной связи  $\text{N}=\text{N}$ . По остальным четырем связям  $\pi$ -электронная плотность делокализована формально одинарная  $\text{N}(1)-\text{C}(1)$   $1.336(6) \text{ \AA}$  и формально двойная  $\text{N}(2)-\text{C}(1)$   $1.338(6) \text{ \AA}$  выравнены и близки к стандартным значениям для полуторных связей. Почти одинаковы длины связей  $\text{N}(2)-\text{N}(3)$   $1.357(6)$  и  $\text{N}(1)-\text{N}(4)$   $1.346(6) \text{ \AA}$ .

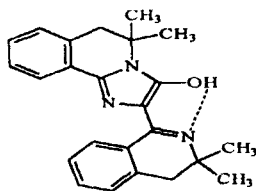
В ИК спектрах соединения (5), имеются полосы поглощения валентных колебаний  $\text{C}-\text{N}$ ,  $\text{N}-\text{N}$ ,  $\text{C}=\text{N}$ ,  $\text{N}=\text{N}$  связей цикла (область валентных колебаний тетразольного кольца  $(1375-1548\text{см}^{-1})$ ). Наблюдаемый при комплексообразовании как высоко-, так и низкочастотный сдвиг связан с перераспределением электронной плотности на атомах гетероцикла в связи с локализацией координационной связи на одном из атомов азота. Характер изменения полос валентных колебаний происходящий при переходе от лиганда к комплексам  $\text{CoL}^5\text{Cl}_2$ ,  $\text{CuL}^5(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CoL}^5(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  не позволяет определить какой именно атом азота тетразольного цикла участвует в комплексообразовании.

Комплексообразование в ЭСП сопровождается батохромным сдвигом полосы  $\pi-\pi^*$ -перехода  $220 \text{ нм}$  (для свободного лиганда в ацетонитриле) на  $6-9 \text{ нм}$ .

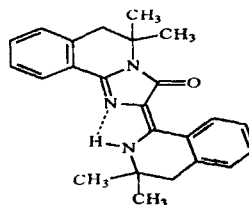
#### 4. СТРОЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСОВ 3d-МЕТАЛЛОВ 2-(3,3-ДИМЕТИЛ-1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОИЗОХИНОЛИДЕН-1)-5,5-ДИМЕТИЛ-2,3,5,6-ТЕТРАГИДРОИМИДАЗО[2,1-a]ИЗОХИНОЛИН-3-ОНА

Учитывая потенциальную возможность существования (6) в форме изомеров (а) - (в), (схема 4) и, соответственно, возможность изменения

**a**

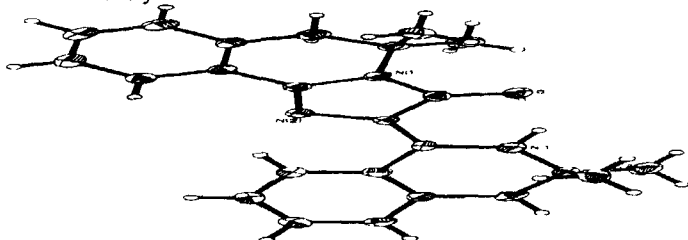


6



B

Строение молекулы (6) показано на рис. 6. В кристалле реализована форма изомера (а) (схема 4). Атом водорода локализован у атома азота N(3) изохинолинового фрагмента. В молекуле имеется BMBC (N(3)–H(1) 0,94(4), N(3)...O(1) 2,698(5), O(1)...H(1) 1,91(4) Å, угол N(3)H(1)O(1) 142(2)°), замыкающая шестичленный H-гетероцикл. Тетрагидроизохинолиновый фрагмент, сопряженный с имидазолоновым циклом, более уплощен, чем изолированный тетрагидроизохинолиновый фрагмент. Из-за стремления к сопряжению гетероциклы в молекуле (6) повернуты друг относительно друга на сравнительно небольшие углы.



Шестичленный N-гетероцикл в структуре соединения (6) практически плоский. Тorsионные углы в молекуле близки к  $0^\circ$  и  $180^\circ$  в пределах  $\pm 10^\circ$ . Распределение  $\pi$ -электронной плотности по связям N-C в двух диметилтетрагидроизохинолиновых фрагментах молекулы неодинаково. Связь N(1)-C(1) 1392(4) Å близка по длине к стандартной одинарной связи N-C( $sp^2$ ), а примыкающая к ней связь N(2)-C(1) 1307(4) Å имидазолонового цикла к двойной N=C( $sp^2$ ). В другом гидроизохинолиновом фрагменте делокализация по аналогичным связям, выражена заметно сильнее. Формально двойная связь C(13)-C(14) 1406(4) Å удлинена, а формально одинарная N(3)-C(14) 1340(4) Å укорочена, то есть они отвечают стандартным значениям полупроводниковых связей C( $sp^2$ )-C( $sp^2$ ) 1360 – 1430 и N(3)-C( $sp^2$ ) 1325 – 1369 Å.

11

нильной связи  $C=O$  1.206(5) Å при отсутствии Н-связей. Остальные длины связей в молекуле близки к стандартным значениям.

Молекула (6) является потенциально полидентатным лигандом. Некоторые возможные способы присоединения (6) в форме изомера (а) к электроноакцепторам  $Z^{n+}$  (ионам металла или  $H^+$ ) представлены на схеме 5.

Выделенные в одних и тех же условиях синтеза координационные соединения  $CuL^6Cl_2 \cdot 2H_2O$  и  $(HL^6)_3[FeCl_4] \cdot C_3H_6O$  имеют различный состав. В комплексе  $CuL^6Cl_2 \cdot 2H_2O$ , согласно данным элементного химического анализа, лиганд (6) находится в молекулярной форме, а комплекс  $(L^6H)_3[FeCl_4] \cdot C_3H_6O$  построен по катионно-анионному типу.

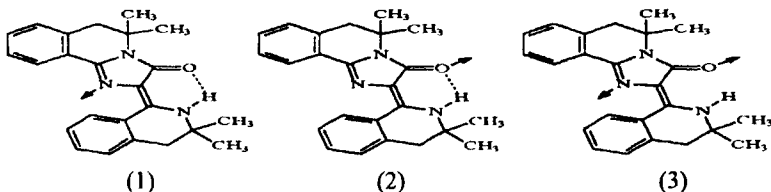


Схема 5

При добавлении к раствору (6) в ацетонитриле, в ЭСП, раствора кислоты наблюдается небольшой гипсохромный сдвиг ДП — от 413 нм до 406 и 397 (пл) нм. При добавлении солей металлов ( $CuCl_2$ ,  $FeCl_3$ ) к раствору  $L^6$ , а также в спектрах комплексов эта ДП преимущественно сохраняет свое положение.

Совокупность рассчитанных и экспериментальных данных свидетельствует в пользу того, что из трех наиболее вероятных вариантов присоединения изомера, а к электроноакцептору предпочтительным является способ (1) (схема 5). Действительно, из сравнения спектров свободного (6) и его комплексов видно, что полоса  $1622\text{ см}^{-1}$ , относящаяся в основном к  $\nu(C=O)$ , при комплексообразовании смещается в высокочастотную область (рис. 7). Вместе с тем известно, что присоединение к атому О группы  $C=O$  протона или иона металла приводит к сдвигу полосы  $\nu(C=O)$  в низкочастотную область. Следовательно, в исследуемых комплексах группа  $C=O$  в координации по типу (2) и (3) (схема 5) не участвует. Присоединение атомов металлов к атому N приводит к высокочастотному сдвигу полос сложных колебаний  $\nu(C=N + C=C)$  в области  $1600 - 1500\text{ см}^{-1}$  (рис. 7). Присутствие воды в комплексе  $CuL^6Cl_2 \cdot 2H_2O$  подтверждается наличием широкой размытой полосы  $\nu(H_2O)$  в области  $3650 - 3200\text{ см}^{-1}$ , перекрывающейся с полосой  $\nu(NH)$ . В ИК-спектрах комплекса  $(HL^6)_3[FeCl_4] \cdot C_3H_6O$  наблюдается широкая полоса  $\nu(NH^+)$  в области  $3500-2800\text{ см}^{-1}$ .

Данные РСА показали, что, комплекс  $(HL^6)_3[FeCl_4] \cdot C_3H_6O$  построен по катионно-анионному типу. В состав комплекса входят кристаллизационные молекулы ацетона (рис. 8). В процессе образования комплекса в катионе  $(HL^6)^+$  по сравнению со свободной молекулой происходят значительные перемены: заметно меняется конформация, длины связей и положение атомов.

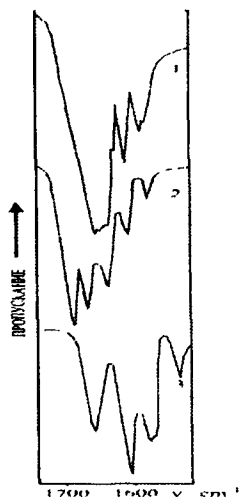


Рис 7 ИК спектры в области 1700–1500 см<sup>-1</sup>  
1) лиганд, 2) CuL<sup>6</sup>Cl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, 3) (HL<sup>6</sup>)-[FeCl<sub>4</sub>]-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O

Тетраздрический анион FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup> при отсутствии межионных ВС, имеет минимальные линейные и угловые искажения

В катионе, по сравнению со свободной молекулой, протонирование привело к существенному изменению длин связей N–C, особенно в месте присоединения протонов

Таким образом, при протонировании делокализация π-электронной плотности затрагивает только две связи N(1)–C(1) и N(2)–C(1). В тетрагидроизохинолиновом фрагменте структуры (HL<sup>6</sup>)-[FeCl<sub>4</sub>]-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O наблюдается смещение атома Н(1) от атома N(3) к О(1) (на 0,45 Å), что приводит к укорочению связи N(3)–C(22) (от 1,340 Å в L<sup>6</sup> к 1,31 Å в комплексе (HL<sup>6</sup>)-[FeCl<sub>4</sub>]-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)

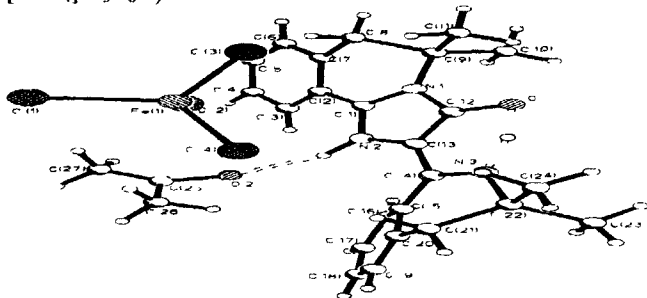


Рис 8 Строение комплекса (HL<sup>6</sup>)-[FeCl<sub>4</sub>]-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O

Следует отметить некоторое удлинение связи O(1)–C(12) (на 0,03 Å) - от 1,251 Å в L<sup>6</sup> до 1,28 Å в комплексе, из-за сближения атомов О(1) и Н(1). Остальные связи в катионе структуры (HL<sup>6</sup>)-[FeCl<sub>4</sub>]-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O близки к стан-

дартным величинам. Таким образом, реальное распределение  $\pi$ -электронной плотности по связям в катионе комплекса нельзя адекватно описать одной структурой. Оно промежуточное между тремя предельными типами  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $v^*$  (схема 6)

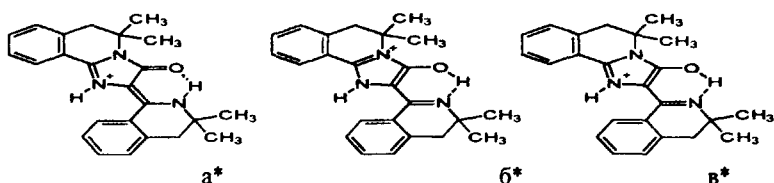


Схема 6

В пустотах между крупными органическими катионами  $(HL^6)^+$  располагаются небольшие анионы  $FeCl_4^-$ ; сольватные молекулы ацетона находятся вблизи центров инверсии. Контакты ацетона с катионом и анионом в структуре отсутствуют.

## ВЫВОДЫ

1 Разработаны методики синтеза координационных соединений солей  $Cr(III)$ ,  $Fe(III)$ ,  $Co(II)$ ,  $Cu(II)$  и  $Zn(II)$  с 3-*R*-5,5-диметил-5,6-дигидро-1,2,4-триазоло[3,4-*a*]изохинолинами, 3-(фурил-2)-5,5-диметил-5,6-дигидро-8,9-диметокси-1,2,4-триазоло[3,4-*a*]изохинолином, 5,5-диметил-5,6-дигидротетразоло[5,1-*a*]изохинолином и 2-(3,3-диметил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолилиден-1)-5,5-диметил-2,3,5,6-тетрагидроимидазо[2,1-*a*]изохинолин-3-оном в неводных растворителях. Синтезировано и выделено в кристаллическом состоянии 38 новых координационных соединений. Получены данные об их строении и физико-химических характеристиках.

2 Получены монокристаллы семи соединений. Методом РСА определены кристаллические и молекулярные структуры комплексов с хлорида  $Co(II)$  с 3-фенил-5,5-диметил-5,6-дигидро-1,2,4-триазоло[3,4-*a*]изохинолином и 3-(фуран-2-ил)-5,5-диметил-5,6-дигидро-8,9-диметокси-1,2,4-триазоло[3,4-*a*]изохинолином, хлорида  $Cu(II)$  с 3-*o*-нитрофенил-5,5-диметил-5,6-дигидро-1,2,4-триазоло[3,4-*a*]изохинолином и 5,5-диметил-5,6-дигидротетразоло[5,1-*a*]изохинолином, хлорида  $Fe(III)$  с 3-(фуран-2-ил)-5,5-диметил-5,6-дигидро-8,9-диметокси-1,2,4-триазоло[3,4-*a*]изохинолином и 2-(3,3-диметил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолилиден-1)-5,5-диметил-2,3,5,6-тетрагидроимидазо[2,1-*a*]изохинолин-3-оном, а также свободного (некоординированного) 2-(3,3-диметил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолилиден-1)-5,5-диметил-2,3,5,6-тетрагидроимидазо[2,1-*a*]изохинолин-3-она. Установлены спектроскопические характеристики данных соединений, которые могут быть использованы для исследования строения координационных соединений изученных лигандов и их структурных аналогов с другими металлами.

3 Установлено, что 3-*R*-5,5-диметил-5,6-дигидро-1,2,4-триазоло[3,4-*a*]изохинолины ( $R$  = метил-, фенил- или *o*-нитрофенио-) образуют металлокомплексы состава  $ML = 1:1$  и  $1:2$ . Указанные лиганды являются моноден-

татными и координированы к атомам металлов через атомы азота в положениях 1 или 2 триазольного цикла молекулы. Показано, что 3-(фуран-2-ил)-5,5-диметил-5,6-дигидро-8,9-диметокси-1,2,4-триазоло[3,4-а]изохинолин может входить в состав комплексов как в молекулярной, так и в ионной формах. Атомы кислорода фуранового цикла и метоксигрупп в донорно-акцепторном взаимодействии с ионами металлов или протоном не участвуют.

4 Установлено, что комплекс хлорида Cu(II) с 5,5-диметил-5,6-дигидротетразоло[5,1-а]изохинолином имеет полимерно-цепочечное строение. Во всех синтезированных комплексах с указанным лигандом молекула лиганда присоединяется к металлу монодентатно через один из атомов азота.

5 Найдено, что 2-(3,3-диметил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолилиден-1)-5,5-диметил-2,3,5,6-тетрагидроимидазо[2,1-а]изохинолин-3-он может входить в состав комплексов и молекулярной, и в ионной формах. Присоединение молекулы лиганда к электроноакцептору ( $M^{n+}$ ,  $H^+$ ) происходит через атом азота имидазольного цикла, атом кислорода карбонильной группы в донорно-акцепторном взаимодействии с электроноакцепторами не участвует.

**Основное содержание диссертационной работы отражено в публикациях:**

1 Сокол В И, Давыдов В В, Меркурьева Н Ю, Васькина (Первушина) С А, Рябов М А, Сергиенко В С, Шкляев Ю В Синтез, строение и свойства комплексов 3-фенил-5,5-диметил-5,6-дигидро-1,2,4-триазоло[3,4-а]изохинолина с хлоридами кобальта(II) и меди(II) // Журнал неорганической химии -2001 - Т 46 - №6 - С 949-954

2 Сокол В И, Давыдов В В, Первушина С А, Меркурьева Н Ю, Сергиенко В С, Шкляев Ю В Синтез и строение комплексов переходных металлов с 3-о-нитрофенил-5,5-диметил-5,6-дигидро-1,2,4-триазоло[3,4-а]изохинолином // Журнал неорганической химии -2003 - Т 48 - №2 - С 263-268

3 Сокол В И, Давыдов В В, Меркурьева Н.Ю, Первушина С А, Рябов М А, Сергиенко В С, Глушков В А, Шкляев Ю В Синтез и строение комплекса хлорида железа(III) с 3-(фуран-2-ил)-5,5-диметил-5,6-дигидро-8,9-диметокси-1,2,4-триазоло[3,4-а]изохинолином // Журнал неорганической химии -2003 - Т 48 - №2 - С 269-275

4 Сокол В.И, Давыдов В В, Меркурьева Н Ю, Сергиенко В С, Первушина С А, Шкляев Ю В, Глушков В А Синтез и спектроскопическое исследование комплексов переходных металлов с 3-(фуран-2-ил)-5,5-диметил-5,6-дигидро-8,9-диметокси-1,2,4-триазоло[3,4-а]изохинолином (L) Кристаллическая структура  $[CoL_2Cl_2]CH_3CN$  // Журнал неорганической химии - 2003 - Т 48 - №8 - С 1266-1274

5 Сокол В.И, Давыдов В В., Меркурьева Н Ю, Сергиенко В С, Первушина С А, Шкляев Ю В Комплекс хлорида меди(II) с 5,5-диметил-5,6-дигидротетразоло[5,1-а]изохинолином // Журнал неорганической химии - 2003 - Т 48 - №6. - С 885-890

6 Сокол В.И, Давыдов В В, Меркурьева Н Ю, Рябов М А, Сергиенко В С, Первушина С А, Шкляев Ю В Синтез и спектроскопическое исследо-

вание комплексов 2-(3,3-диметил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолилиден-1)-5,5-диметил-2,3,5,6-тетрагидроимидазо [2,1-*a*]изохинолин-3-она (I) с хлоридами железа(III) и меди(II) // Координационная химия –2003 – Т 29 – №11 – С 872–879

7 Сокол В И., Давыдов В В, Меркурьева Н Ю, Рябов М.А, Сергиенко В С, Первушина С А, Шкляев Ю В Кристаллическая структура комплекса хлорида железа(III) с 2-(3,3-диметил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолилиден-1)-5,5-диметил-2,3,5,6-тетрагидроимидазо[2,1-*a*]изохинолин-3-оном // в печати ЖНХ

8 Первушина С.А, Меркурьева Н Ю, Давыдов В В., Сокол В И, Шкляев Ю В, Рябов М.А. Комплексообразование солей металлов с 3-*R*-5,5-диметил-5,6-дигидро-1,2,4-триазоло[3,4-*a*]изохинолинами Тезисы докладов XXXVII Всероссийской научной конференции по проблемам математики, информатики, физики, химии и методики преподавания естественнонаучных дисциплин М. Изд-во РУДН, 2001 – С 29

9 Первушина С А, Меркурьева Н Ю, Давыдов В В, Сокол В И, Сергиенко В С, Шкляев Ю.В Синтез и физико-химические свойства комплексов переходных металлов с 3-*o*-нитрофенил-5,5-диметил-5,6-дигидро-1,2,4-триазоло[3,4-*a*]изохинолином Тезисы докладов XXXVII Всероссийской научной конференции по проблемам математики, информатики, физики, химии и методики преподавания естественнонаучных дисциплин М Изд-во РУДН, 2001 – С 30.

10 Первушина С А, Меркурьева Н Ю, Давыдов В В., Сокол В И., Сергиенко В С, Шкляев Ю В, Рябов М А Комплексы солей переходных металлов с анелированными производными 1,2,3,4-тетрагидроизохинолина Тезисы докладов XXXVIII Всероссийской научной конференции по проблемам математики, информатики, физики, химии и методики преподавания естественнонаучных дисциплин. М Изд-во РУДН, 2002 – С.10

**Комплексы солей некоторых металлов с тетрагидроизохинолинами, конденсированными по связи 1-2 N-содержащими гетероциклами**

Синтезированы 38 новых координационных соединений солей Co(II), Cu(II), Zn, Cr(III) и Fe(III) со 3-R-5,5-диметил-5,6-дигидро-1,2,4-триазоло[3,4-a]изохинолинами, где R= метил, фенил, о-нитрофенил, 3-(фурил-2)-5,5-диметил-5,6-дигидро-8,9-диметокси-1,2,4-триазоло[3,4-a]изохинолином, 5,5-диметил-5,6-дигидротетразоло[5,1-a]изохинолином (5) и 2-(3,3-диметил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолилиден-1)-5,5-диметил-2,3,5,6-тетрагидроимидазо[2,1-a]изохинолин-3-оном. Методами ИК и электронной спектроскопии, рентгеноструктурного, элементного и кристаллооптического фазового анализа изучено строение и физико-химические характеристики полученных металлокомплексов и свободных лигандов.

Svetlana A. Pervushina (Russia)

**Complexes compounds of several metals salts containing tetrahydroisoquinolines condense according the 1-2 N bonding heterosickles**

Some 60 new complex compounds of Co(II), Cu(II), Zn, Cr(III) and Fe(III) 3-R-5,5-dimethyl-5,6-dihydro-1,2,4-triazolo[3,4-a]isoquinoline, где R= methyl, phenyl, o-nitrophenyl, 3-(furyl-2)-5,5-dimethyl-5,6-dihydro-8,9-dimethoxy-1,2,4-triazolo[3,4-a]isoquinoline, 5,5-dimethyl-5,6-dihydrotetrazolo[5,1-a]isoquinoline и 2-(3,3-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinolyliiden-1)-5,5-dimethyl-2,3,5,6-tetrahydroimidazo[2,1-a]isoquinoline-3-one. with were synthesized The structure and physical-chemical properties of the synthesized complexes have been studied by methods of IR, electronic spectroscopy, X-ray structure, element and crystal-optical analyses

Р - 82 13

РНБ Русский фонд

2006-4

5272

Подписано в печать 3. 05. 05. Формат 60×84/16.  
Тираж 100 экз. Усл. печ. л. 11. 1. Заказ 4/3 .

---

Типография Издательства РУДН  
117923, ГСП-1, г. Москва, ул. Орджоникидзе, д. 3