

На правах рукописи



Сеникова Евгения Васильевна

**КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
2-(2-ГЕТАРИЛ)-ИНДАНИОНОВ-1,3 И 2-(2-ПИРИДИЛ)-3-ТИОИНДАНОНА-1**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Ростов-на-Дону

2006

Работа выполнена в отделе химии координационных соединений НИИ физической и органической химии Ростовского государственного университета.

Научный руководитель: доктор химических наук, академик РАЕН,
профессор
Гарновский Александр Дмитриевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, член-корр. РАЕН,
профессор РГПУ
Уфлянд Игорь Ефимович

кандидат химических наук, доцент ДГТУ
Хохлов Андрей Владимирович

Ведущая организация: Кубанский государственный университет

Защита диссертации состоится «21» декабря 2006 года в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 212.208.14 в НИИ физической и органической химии РГУ по адресу: 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Ставки, 194/2, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке РГУ (ул. Пушкинская, 148).

Автореферат разослан «11» ноября 2006 года

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор химических наук, профессор

Садеков

Садеков И.Д.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Ациклические и циклические азометиновые производные, содержащие координационно-активную C=N-связь, являются важнейшими объектами современной химии комплексных соединений. К этим лигатирующими системам относятся основания Шиффа, β -аминовинилкетоны, β -аминовинилимины алифатического, ароматического и гетероциклического рядов.

Интерес к комплексам азометинов вызван возможностью широкого варьирования тонкого строения их лигандной системы (молекулярный дизайн). При этом изменяются сочетания донорных центров-атомов (N, O, S, Se, Te), природы аннелированных к металлоциклам фрагментов (ароматических или гетероциклических) и заместителей при N-атоме азометиновой связи (стерео- или координационно активных).

Подбор лигатирующих азометиновых соединений с учетом электронной конфигурации металлов, варьирование условий получения позволяют вести направленный синтез комплексов с управляемыми способами локализации координационной связи, стереохимией и практически полезными свойствами. К последним относятся металлокомплексы содержащие люминесцирующие соединения (OLED – organic light-emitting devices), магнитоактивные материалы (молекулярные магнетики), красители и пигменты, эффективные присадки к смазочным маслам.

К циклическим азометиновым лигандам относятся амино(гидрокси-, меркарто)фенилпроизводные азольного и азинового рядов, содержащие аналогичные ациклическим азометинам шестичленные хелатирующие фрагменты. Подобными этим лигатирующими соединениям являются производные, полученные модификацией положения 2 гетарильных систем индандионовыми заместителями. Несмотря на то, что 2-(2-гетарил)-индандионы-1,3 известны достаточно давно, их строение и комплексообразующие свойства практически не изучены. Поэтому представленная диссертация посвящена синтезу и исследованию строения 2-(2-гетарил)-индандионов-1,3, их тиоаналогов и металлокомплексов данных гетероароматических лигандных систем.

Цель работы. Целью настоящей диссертационной работы были синтез, изучение физико-химических свойств и строения 2-(2-гетарил)-индандионов-1,3, их тиоизомеров и координационных соединений, полученных на основе этих лигатирующих соединений. Поставленная цель включает решение следующих задач:

1. Разработку оптимальных методов получения 2-[2-пиридинил(бензазолил)]-индандионов-1,3 и их тиоаналогов.

2. Синтез на основе указанных лигандов металлокомплексов хелатного и молекулярного типов.
3. Установление методами ИК, ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа и квантовой химии преимущественных таутомерных форм этих лигатирующих систем.
4. Изучение структуры и установление способов локализации координационной связи в металлокомплексах 2-(2-гетарил)-индандионов-1.3 и их тиоаналогов.

Научная новизна. Предложен новый подход к синтезу 2-(2-пиридинил)-индандиона-1.3, основанный на взаимодействии N-оксида пиридина с индандионом-1.3

При изучении методами гетероядерной ЯМР-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа и квантовой химии впервые установлено, что 2-(2-гетарил)-индандионы-1.3 в отличие от 2-гетарил-о-гидроксифенильных производных существуют преимущественно в дикетонной таутомерной форме.

Синтезированы ранее неописанные хелатные (состав – ML_2 , LH – лиганды) и молекулярные ($(\text{LH})_2\text{MCl}_2$) комплексы 2-[2-пиридинил(бензазолил)]-индандионов-1.3.

На основе новой жестко-мягкой лигандной системы 2-(2-пиридинил)-3-тиоиндандиона-1 впервые получены хелаты с N,O (Zn) и N,S (Ni, Hg, Pd) – координацией, а также молекулярный комплекс (S-Pd – координация) с мягкой (PdCl_2) кислотой Пирсона. Показано, что способы локализации координационной связи согласуются с принципом ЖМКО.

Практическая ценность диссертационной работы. Результаты диссертационной работы могут быть использованы для оптимизации превративных методов получения новых производных 2-(2-гетарил)-индандионов-1.3 и их халькогеновых аналогов, представляющих интерес для органической и координационной химии. Они полезны для развития проблем конкурентной координации, нестандартного металло связывания хелатирующих лигандов и стабилизации нехарактерных для свободных лигандных систем таутомеров при комплексообразовании.

Полученные в ходе выполнения настоящей диссертации данные могут быть полезны при проведении исследований и включены в специальные курсы лекций по координационной химии для студентов, аспирантов и научных сотрудников университетов, химических вузов Минобразования России и институтов Российской Академии наук.

Апробация работы и публикации. Основные результаты работы были представлены на следующих конференциях:

- Международной конференции по химии биологической активности синтетических и природных соединений. Азотсодержащие гетероциклы, 2006, Черноголовка;

- 2-ой ежегодной научной конференции студентов и аспирантов базовых кафедр Южного научного центра РАН, 2006, Ростов-на-Дону;
- VIII Международной конференции по магнитному резонансу (спектроскопия, томография и экология), 2006, Ростов-на-Дону;
- XVIII Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов, 2006, Москва.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 8 научных работ: 4 статьи в Российских химических журналах и 4 тезиса докладов Международных и Российских конференций.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы. Материал изложен на 107 страницах, содержит 4 схемы, 20 таблиц и 6 рисунков. Список литературы включает 121 библиографическое наименование.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе (литературный обзор) диссертации обобщены сведения о строении, тautомерии, люминесцентных и комплексообразующих свойствах 2-гидроксифенилпроизводных азолов и азинов.

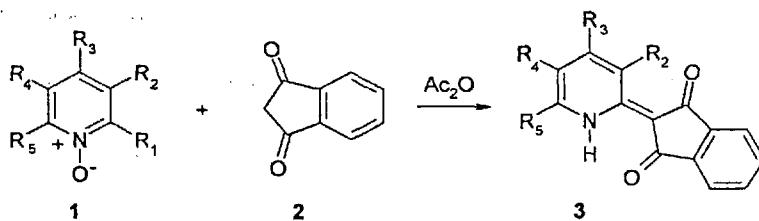
Вторая глава (экспериментальная часть) посвящена изложению методик синтеза лигандных систем и комплексов, на их основе, а также описанию использованных физико-химических методов.

Третья глава содержит результаты собственных исследований автора.

1. 2-(2-Пиридинил)-инданцион-1,3: строение, тautомерия, квантово-химические расчеты и комплексообразование

Ранее для получения 2-(2-пиридинил)-инданциона-1,3 (3) использовали метод сплавления 2-метилпиридинина с фталевым ангидридом в течении 72 часов, при температуре 278 °С, причем выход конечного продукта не превышал 52%.

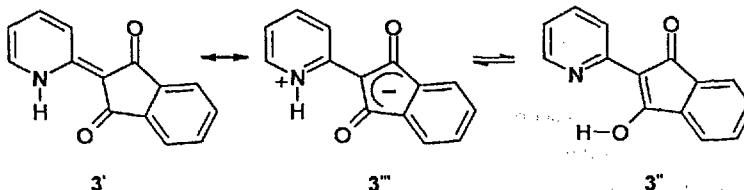
Нами разработан более доступный метод синтеза 2-(2-пиридинил)-инданциона-1,3 (3) путем взаимодействия N-оксидов производных пиридинина (1) с инданционом (2) в среде уксусного ангидрида, позволяющий получать соединение (3) с выходом более 80%.



- a: $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{R}_5 = \text{H}$;
- b: $\text{R}_1 = \text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{R}_5 = \text{H}$; $\text{R}_2 = \text{CH}_3$;
- c: $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_4 = \text{R}_5 = \text{H}$; $\text{R}_3 = \text{CH}_3$;
- d: $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{R}_5 = \text{H}$; $\text{R}_4 = \text{CH}_3$;
- e: $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{H}$; $\text{R}_5 = \text{CH}_3$.

Новый подход открывает возможности для получения разнообразных соединений, содержащих 2-гетарильные и индандионовые фрагменты – ранее неописанных амбидентатных лигандов.

Для лиганда (3) возможна реализация двух таутомерных структур – дикетонной ($3'$, NH) и монокетогидроксильной ($3''$, OH).



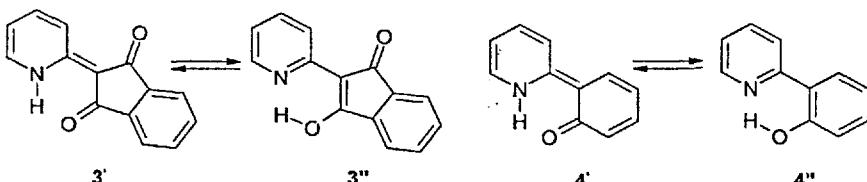
Кроме указанных, не исключено участие в равновесии цвITTER-ионной структуры ($3'''$). Данные ИК-спектров свидетельствуют, что реализуется преимущественно дикетоизомер ($3'$) ($\nu_{\text{CO}} = 1662.8 \text{ cm}^{-1}$, интенсивность 0.181).

Исследование соединения (3) методом спектроскопии ^1H ЯМР показало, что в растворе (DMSO-d_6) реализуется цвITTER-ионная NH-форма ($3''$). Так, для соединения (3) CH-N ($\delta = 8.28 \text{ м.д.}$) протон пиридинового кольца представляет собой триплет, который при дейтерировании превращается в дублет. Сигналы четырех протонов индандионового фрагмента вследствие делокализации отрицательного заряда между атомами кислорода и фенильного кольца трансформируются в синглет ($\delta = 7.48 \text{ м.д.}$).

Неэмпирическими методами квантовой химии* (RHF SCF в базисе 6-31 G**) выполнено сравнительное исследование полученной в данной работе N_2O – хелатирующющей

* Автор благодарен за помощь в проведении квантово-химических расчетов докт. хим. наук, профессору Харабаеву И.Н. (РГСУ, г. Ростов-на-Дону).

донорной молекулы 2-(2-пиридинил)-индандиона-1,3 (3) с N_O – аналогом 2-(2-гидроксифенил)-пиридином (4). А именно, проведены квантово-химические расчеты и сопоставлены между собой полученные результаты для возможных таутомерных форм (3', 3'') и (4', 4'').



В таблице 1 приведены результаты расчетов полной энергии молекул (3) и (4) в двух таутомерных формах (3'', 4'' – N...H–O) и (3', 4' – N–H...O), причем за ноль принята полная энергия монокетогидроксильной таутомерной формы молекул (3'') и (4'').

Таблица 1. Относительная полная энергия в ккал/моль для таутомерных форм молекул (3) и (4) (метод RHF SCF (6-31G**), за ноль принята полная энергия монокетогидроксильной формы молекул (3'') и (4'')).

	(N...H–O)	(N–H...O)
3	0.0	- 2.9
4	0.0	+ 15.6

Согласно полученным результатам дикетонная таутомерная форма (3') (N–H...O) является предпочтительной для донорной молекулы (3).

В отличие от (3) для соединения (4) по результатам квантово-химических расчетов более выгодной является таутомерная форма (4'') (N...H–O), что подтверждено известными рентгеноструктурными данными.

Прямое доказательство реализации дикетонной таутомерной формы (3') в кристаллической фазе получено методом рентгеноструктурного анализа** (рисунок 1).

** Автор благодарен за проведение рентгеноструктурных исследований докт. хим. наук В.С. Сергиенко, канд. хим. наук А.С. Анцышкиной и канд. хим. наук Г.Г. Садикову (ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва)

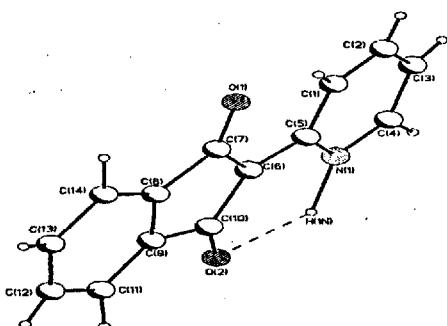


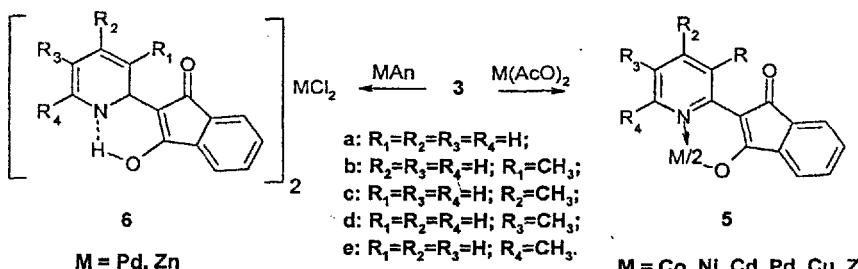
Рисунок 1. Строение молекулы соединения (3)

По данным РСА в плоской молекуле (3) атом водорода локализован на атоме азота и участвует во внутримолекулярной водородной связи $\text{N}(1)\text{-H}(1n)\dots\text{O}(2)$: $\text{N}(1)\text{-H}(1n) 0.92(5)$, $\text{H}(1n)\dots\text{O}(2) 1.98(5)$, $\text{N}(1)\dots\text{O}(2) 2.732 \text{ \AA}$, угол $\text{N}(1)\text{H}(1n)\text{O}(2) 137(4)^\circ$. Дикетонная форма строения молекулы (3) находит подтверждение и в реализации расстояний $\text{C}(7)\text{-O}(1) 1.245(4)$, $\text{C}(10)\text{-O}(2) 1.232(4) \text{ \AA}$, характерных для кратной связи $\text{C=O} 1.22 \text{ \AA}$.

Следует отметить хорошее согласие между результатами рентгеноструктурного анализа и квантово-химических расчетов тautомера (3'). Так, основной геометрический параметр хелатирующего центра лигандной системы, а именно, межатомное расстояние $r(\text{N}\dots\text{O})$ как по результатам РСА, так и по результатам квантово-химических расчетов тautомера (3') составляет 2.732 \AA .

Несмотря на то, что 2-(2-гетарил)-индандионы-1,3 известны давно их комплексообразующие свойства практически не изучены. В связи с этим нами были синтезированы и структурно охарактеризованы два типа комплексных соединений – металлохелаты и молекулярные комплексы.

Металлохелаты (5) получены методами непосредственного взаимодействия реагентов (лигандов типа (3) – LH) и ацетатов металлов (Co, Ni, Cd, Pd, Cu, Zn). Синтез молекулярного комплекса (6: M = Zn) осуществлен указанным методом в результате реакции между лигандом и хлоридом цинка. Аналогичный палладиевый комплекс (6: M = Pd) был получен методом обмена лигандов – взаимодействием бензонитрильного комплекса хлорида палладия с 2-(2-пиридил)-индандионом-1,3 (3).



ИК-спектры, полученных комплексных соединений, позволяют предположить реализацию обоих типов координационных соединений: например, в структуре хелатов (**5a**, $\text{M} = \text{Zn}$) ν_{CO} повышается (1671.8 cm^{-1} , интенсивность 3.660), тогда как в молекулярном комплексе (**6**: $\text{M} = \text{Zn}$) указанная частота понижается (1655 cm^{-1} , интенсивность 6.99), по сравнению с лигандом (1662 cm^{-1}). Указанные изменения в ИК-спектрах объясняются тем, что в хелатах одна из $\text{C}=\text{O}$ -групп остается некоординированной, тогда как в молекулярных комплексах металло связывание протекает по карбонильному фрагменту. Очевидно, что в комплексах типа (**6**) реализуется нехарактерная для (**3**) монокетогидроксильная тautомерная форма (**3''**). Различны и ЯМР ^1H спектры хелатного (**5a**) и молекулярного (**6a**) комплексов цинка. В первом исчезает протонный сигнал NH-фрагмента, во втором он сохраняется.

Прямые доказательства реализации хелатных структур типа (**5**) были получены на основании данных рентгеноструктурного анализа цинкового комплекса 2-(2-пиридинил)-индандиона-1,3 (**5a**, рисунок 2).

При перекристаллизации комплекса цинка типа (**5a**) из диметилсульфоксида выделены кристаллы, содержащие дополнительно координированную молекулу растворителя ZnL_2 (ДМСО, L-депротонированная молекула **3a**).

Как и следовало ожидать, исходя из принципа ЖМКО, молекула ДМСО связана с жесткой кислотой – цинком через жесткий атом кислорода.

В молекуле (**5a**: $\text{M} = \text{Zn}$, рисунок 2) атом Zn находится в окружении из пяти атомов. Полиэдр можно представить как тетрагональную пирамиду с сильно тетраэдрически деформированным основанием из двух атомов N (оба по $2.052(5) \text{ \AA}$) и двух атомов O (среди 2.040 \AA) лигандов и атома O молекулы ДМСО в апикальной вершине на незначительно увеличенном расстоянии $2.082(4) \text{ \AA}$.

Доказано, что при координации с цинком в лиганде происходит некоторое перераспределение длин связей в пользу монокетогидроксильной формы. Длина связей C(10)-O(2) 1.291(8), C(10A)-O(2A) 1.261(7) возрастает, а C(7)-O(1) 1.22(1), C(7A)-O(1A) 1.227(8) \AA остается характерной для кратной связи.

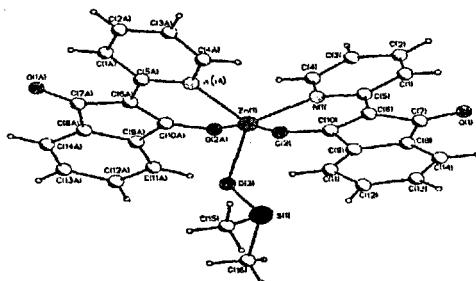
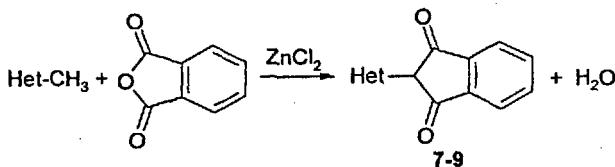


Рисунок 2. Строение молекулы соединения (5a)

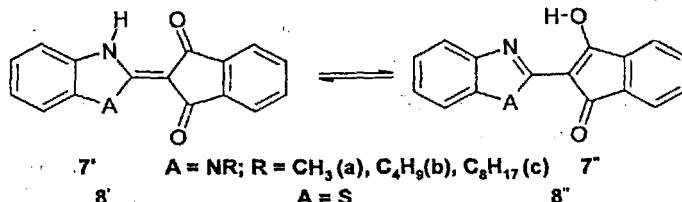
В ВКС никеля типа (5a) ^1H ЯМР исследование свидетельствует о парамагнетизме никелевого комплекса (5a; M = Ni), что позволяет присвоить ему тетраэдрическое или октаэдрическое (при координации двух молекул растворителя) строение.

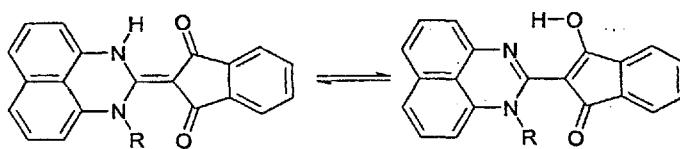
2. 2-[2-бензимидазолил(бензтиазолил, перимидил)]-инданцион-1,3 и его металлокомплексы

В отличии от 2-(2-пиридинил)-инданиона-1,3 (3) лигатирующие соединения (7-9) были синтезированы в результате взаимодействия 2-метилпроизводных бензимидазола, бензтиазола и перимидина с фталевым ангидридом.



В соединениях типа (7-9) может реализовываться равновесие тautомеров:

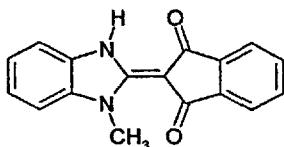
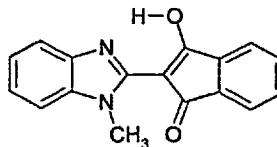
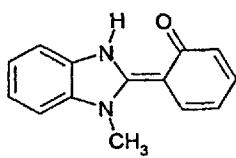
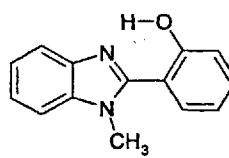


**9'****R = H, CH₃****9''**

Положение и вид сигналов в спектрах ЯМР ¹H и ¹³C свидетельствуют о полной симметрии индандионового фрагмента (7-9) и позволяют считать, что равновесие смещено влево к дикетонной форме (7', 8' и 9').

Сигналы в спектрах ЯМР ¹H четырех протонов индандионового фрагмента данных соединений проявляются в виде спиновой системы AA'BB', а в спектрах ЯМР ¹³C наблюдается всего 5 сигналов (усреднение химсдвигов карбонильного сигнала C=O и C—O—H обусловлено быстрым химическим обменом протона между двумя кислородными атомами).

Полученные данные согласуются с результатами квантово-химических расчетов (RHF SCF в базисе 6-31 G**). Сопоставлены между собой полученные результаты для возможных таутомерных форм молекул (7) и (10).

**7'****7''****10'****10''**

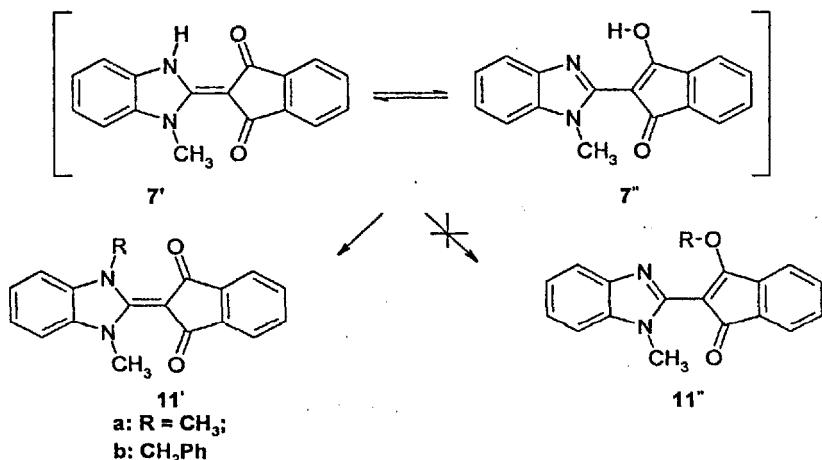
В таблице 2 приведены результаты расчетов полной энергии молекул (7) и (10) в двух таутомерных формах (7'', 10'' – N...H—O) и (7', 10' – N—H...O), причем за ноль принята полная энергия монокетогидроксильной таутомерной формы молекул (7'') и (10'').

Таблица 2. Относительная полная энергия в ккал/моль для тautомерных форм молекул (7) и (10) (метод RHF SCF (6-31G**). за ноль принята полная энергия монокетогидроксильной тautомерной формы молекул (7'') и (10'')).

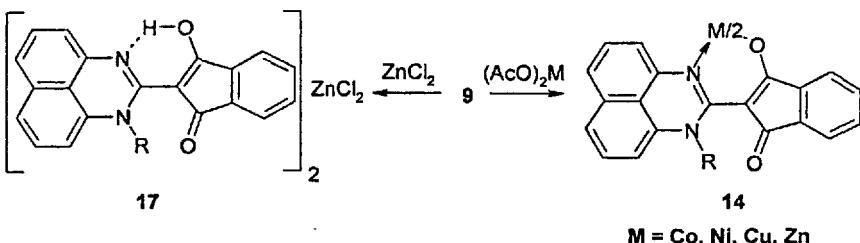
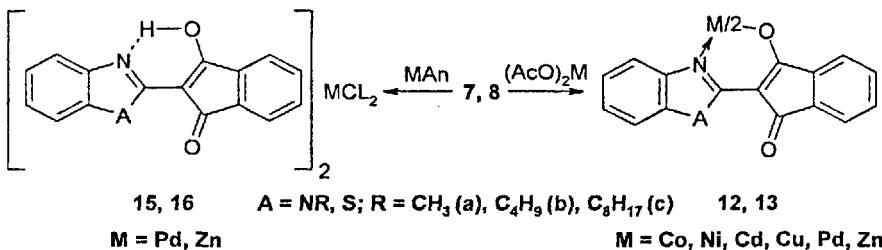
	(N...H-O)	(N-H...O)
7	0.0	- 9.3
10	0.0	+ 13.8

Сравнительные квантово-химические расчеты молекул (7) и (10) показали, что для ипданционовых производных азолов дикетонная тautомерная форма (N-H...O) является более предпочтительной, в то время как для 2-гидроксифенилпроизводных более выгодна гидрокси-tautомерная форма (N...H-O).

Для подтверждения экспериментальных и теоретических данных нами была проведена реакция алкилирования (K_2CO_3 , ацетон, AlkHal) соединения (7a). На основании данных ЯМР 1H и ^{13}C спектроскопии доказано, что реакция протекает по атому азота бензимидазольного фрагмента, а не по кислороду гидроксильной группы, что подтверждает дикетонное строение (7). Так, если в качестве алкилирующего агента выступает CH_3J , то по данным ЯМР 1H и ^{13}C спектроскопии реализуется симметричная структура (11a').

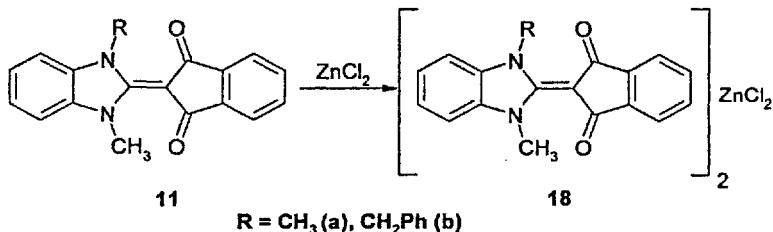


В зависимости от условий синтеза и использованных солей металлов на основе (7-9) было получено два типа комплексов: хелаты (12-14) состава ML_2 и молекулярные комплексы (15-17) – $(HL)_2MCl_2$.



Их различное строение подтверждают ИК-спектры: в то время как в хелатах частота валентных колебаний не координированной C=O – группы повышается по сравнению с лигандом, координация по карбонильной группе в молекулярном комплексе приводит к понижению указанной частоты.

В случае фиксированной формы (11a-b) синтезированы молекулярные комплексы (18a-b). ИК-спектры, полученных соединений, не противоречат предположению о реализации данного вида координационных соединений: так в (18a-b) ν_{CO} понижается (1620 и 1617.35 cm^{-1}), по сравнению с лигандом (1662.59 и 1666.67 cm^{-1} , R = CH₃, CH₂Ph, соответственно).



По данным РСА в элементарной ячейке хелата (12b: M = Zn) содержатся три типа практически одинаковых, но кристаллохимически не эквивалентных комплексных молекулы ZnL₂ – 12b', 12b'', 12b''' (рисунки 3-5).

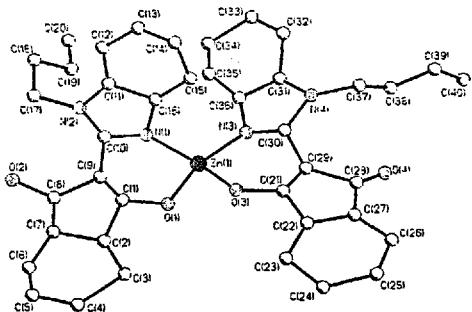


Рисунок 3. Строение молекулы соединения (12b').

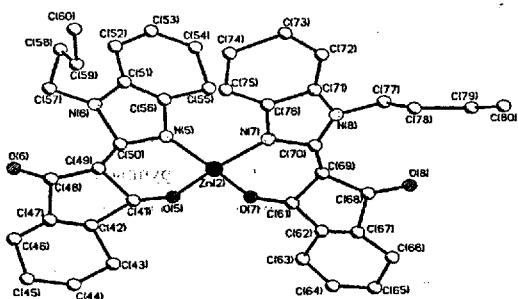


Рисунок 4. Строение молекулы соединения (12b'').

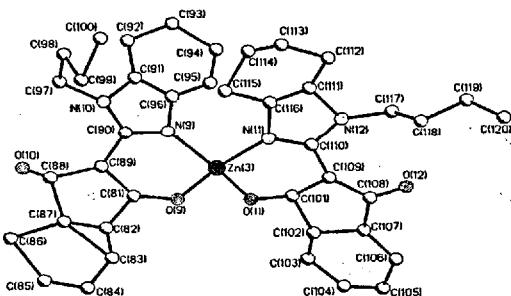
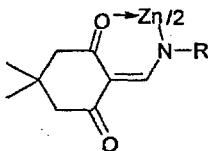


Рисунок 5. Строение молекулы соединения (12b''').

Структура кристаллов комплекса (12b) островная, молекулярная. Соединение принадлежит к триклинной сингонии, параметры элементарной ячейки: $a = 15.143$, $b = 16.896$, $c = 20.822 \text{ \AA}$, $\alpha = 74.93^\circ$, $\beta = 78.53^\circ$, $\gamma = 83.32^\circ$.

Лиганды L координируют атом Zn хелатно с образованием шестичленных металлоциклов (внутрихелатные углы OZnN $93^\circ - 95^\circ$). Центральный атом Zn в каждом из комплексов находится в тетраэдрическом окружении из двух атомов азота ($Zn-N_{\text{(срдн.)}} 1.99 \text{ \AA}$) и двух атомов кислорода ($Zn-O_{\text{(срдн.)}} 1.95 \text{ \AA}$). Двугранный угол между фрагментами OZnN двух лигандов в молекуле ZnL_2 близок к 90° . Наличие хелатных углов в координационном окружении атомов Zn приводит к существенному искажению остальных валентных углов в координационном полиздре ($113^\circ - 124^\circ$). При координации с металлом лиганды L формируют достаточно плоскую систему из пяти (включая металлоцикл) сопряженных циклов. Однако в каждом из лигандов наблюдается некоторый перегиб по линии O...N, соответствующие двугранные углы $8^\circ - 17^\circ$. Плоскости лигандов L (без участия атомов Zn) в молекулах ZnL_2 располагаются под углом $\sim 70^\circ$. Между лигандами в составе каждого комплекса наблюдается некоторое различие в строении бутильных углеводородных цепочек: одни из них (связанные с атомами N(2), N(6), N(10)) существуют в конформации близкой к гош-транс, другие (связанные с атомами N(4), N(8), N(12)) в конформации транс-транс (соответствующие торсионные углы: $43^\circ, 158.8^\circ; 51^\circ, 166^\circ; 85^\circ, 169^\circ$ и $156^\circ, 178^\circ; 148^\circ, 172^\circ; 167^\circ, 176^\circ$).

Ранее были исследованы динамические превращения цинковых комплексов на основе иминов 2-формилдимедона (19) и обнаружено, что в растворах протекает процесс инверсии тетраэдрической конфигурации исключительно по механизму диагонального твиста без разрыва-образования связи Zn – O ($\Delta G^\ddagger = 11.8 \text{ ккал/моль}^{-1}$ при $T = -55^\circ\text{C}$).



19

$R = i\text{-Pr}, CH_2Ph, Ar$

Изучение температурной зависимости спектров ЯМР ^1H комплексов (12b: M = Zn) в дейтеротолуоле показало, что уже при комнатной температуре сигналы σ -протонов индандионового фрагмента представляют собой два уширенных сигнала, которые при понижении температуры трансформируются в два дублета (-50°C), а при повышении

температуры (+ 90 °C) превращаются в уширенный синглэт (рисунок 6). Такое спектральное поведение комплексов (**12b**: M = Zn) можно объяснить наличием процесса разрыва-образования связи Zn – O (разрыв связи → поворот инданционового фрагмента → образование связи атома Zn с другим атомом кислорода). Расчет активационных параметров процесса переключения координации дал следующие значения: $\Delta S^\ddagger = -26.4 \pm 1.5$ кал/мольК, $\Delta H^\ddagger = 8.2 \pm 0.47$ ккал/моль, $\Delta G^\ddagger = 16.0 \pm 0.03$ ккал/моль, $k_{298} = 10.6 \text{ c}^{-1}$. Следует отметить довольно высокое отрицательное значение энтропии активации, хотя для предложенного пути переключения координации вероятнее всего следовало бы ожидать небольшой положительной величины.

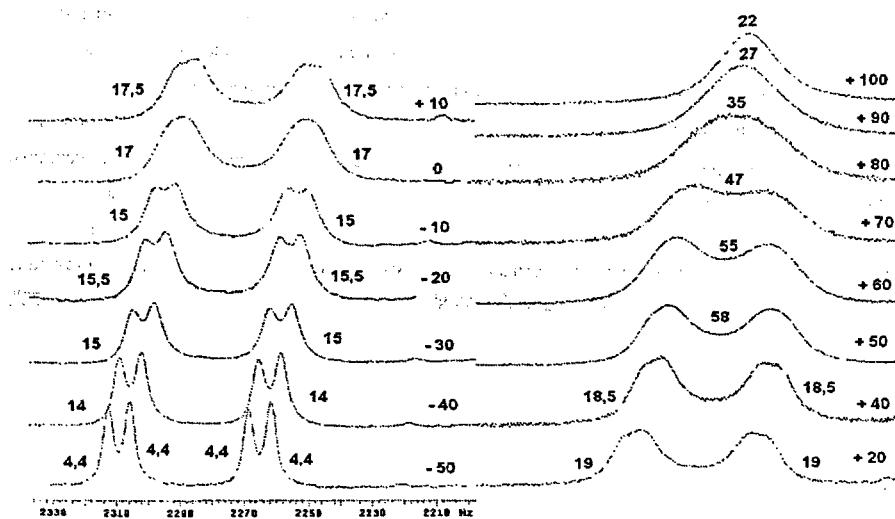
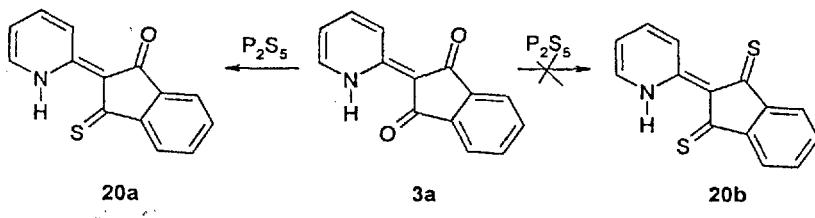


Рисунок 6. Спектры температурной зависимости соединения (**12b**, M = Zn).

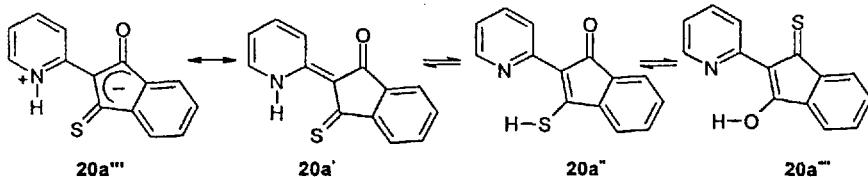
Таким образом, при переходе от шестичленного димедонового к пятичленному инданционовому фрагменту существенно облегчает механизм разрыва-образования связи цинк-кислород.

3. 2-(2-Пиридинил)-3-тиоинданон-1 и его комплексные соединения

Тиолирование 2-(2-пиридинил)-инданиона-1.3 (**3a**) приводит к 2-(2-пиридинил)-3-тиоинданону-1 (**20a**). Изменение условий реакции (варьирование времени реакции, соотношения реагентов и растворителя) не приводит к дизамещенному продукту (**20b**).



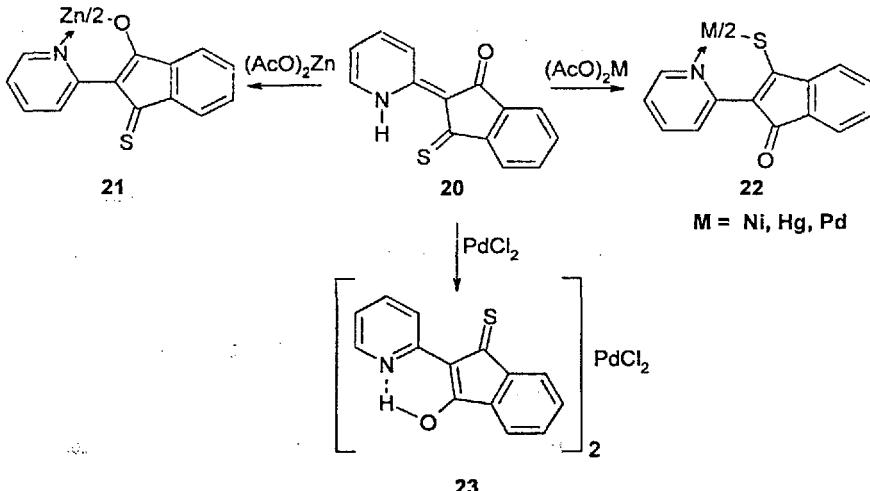
Для соединения (20а) возможна реализация трех таутомерных форм:



Исследование соединения (20а) методом спектроскопии 1H ЯМР показало, что в растворе ($CDCl_3$) реализуется NH-форма (20а'). Так, для (20а) $CH-N$ ($\delta = 9.18$ м.д.) протон пиридинового кольца представляет собой дублет, который при дейтерировании превращается в синглэт. NH-протон представляет собой уширенный синглэт в области 17.25 м.д.

Наличие в лигатирующей молекуле (20а) двух центров координации (жесткого атома кислорода и мягкого атома серы), согласно принципа жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО), способствует различному способу металло связывания, например, жестких ($(AcO)_2Zn$), мягких ($(AcO)_2Hg$, $(AcO)_2Pd$, $(C_6H_5CN)_2PdCl_2$) и промежуточных ($(AcO)_2Ni$) кислот Пирсона. Эта ситуация подтверждена экспериментально. Так, в ИК-спектрах хелата (21) Zn связан с жестким атомом кислорода, о чем свидетельствует понижение $\nu_{C=O}$ (1646.66 cm^{-1}) по сравнению с лигандром (1660.02 cm^{-1}). Как мягкие, так и промежуточная кислоты координированы по атому серы, что согласуется с повышением частот валентных колебаний CO-группы в ИК-спектрах их комплексов (22: $1673.33 \text{ cm}^{-1} - Hg^{2+}$, $1667.67 \text{ cm}^{-1} - Pd^{2+}$, $1680.01 \text{ cm}^{-1} - Ni^{2+}$). S-Ni-координация в хелате (22: $M = Ni$) подтверждена данными EXAFS-спектроскопии, межатомное расстояние $Ni-S$ 2.28 \AA . Комплекс диамагнитный и, следовательно, имеет плоскую конфигурацию.

Возможность использования соединения (20а) в качестве новой модели мягко-жесткого лиганда наблюдается и на примере молекулярного комплекса (23) с мягкой ($PdCl_2$) кислотой Пирсона. В ИК-спектрах этого комплекса наблюдается повышение $\nu_{C=O} = 1675.33 \text{ cm}^{-1}$ по сравнению с лигандром, что свидетельствует о координации палладия по атому серы и стабилизации нехарактерной для 2-(2-пиридинил)-3-тиоинданона-1 таутомерной формы (20а'').

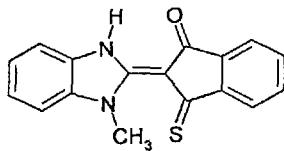


В пользу мягко-жестких свойств лиганда (20) свидетельствуют и данные квантово-химических расчетов. В качестве акцепторных – (жесткого и мягкого) центров выбраны металлы комплексообразователи Be(II) и Hg(II), соответственно. Согласно принципу ЖМКО следует ожидать, что для тетракоординированных бис-хелатных комплексов Be(II) на основе донорной молекулы (20а), наиболее выгодной окажется структура комплекса с координационным узлом BeN_2O_2 (жестко-жесткое взаимодействие), а для комплекса Hg(II) – более выгодна структура хелата с координационным узлом HgN_2S_2 (мягко-мягкое взаимодействие).

Квантово-химические расчеты (полуэмпирический метод PM3) тетракоординированных бис-хелатных комплексов Be(II) и Hg(II) на основе донорной молекулы (20а) для различных структурных моделей комплекса с координационным узлом состава: MN_2O_2 , $\text{M}_2\text{N}_2\text{OS}$, MN_2S_2 показали (таблица 3), что, действительно, наиболее выгодными, судя по значению полной энергии молекул являются структуры с координационными узлами BeN_2O_2 и HgN_2S_2 , соответственно.

Аналогичный результат получен и при сравнительном квантово-химическом исследовании тетракоординированных бис-хелатных комплексов Be(II) и Hg(II) на основе другой полифункциональной донорной молекулы 2-(2-бензимидазолил)-3-тионинданона-1 (24) с теми же вариантами конкурентной координации при образовании комплексов ML_2 с координационным узлом MN_2O_2 , MN_2OS или MN_2S_2 . По результатам квантово-химических расчетов (таблица 3) наиболее выгодными оказались структуры комплексов с жестко-

жестким взаимодействием – Be(II) + (20a) и координационным узлом BeN₂O₂ и мягко-мягким взаимодействием – Hg(II) + (20a) и координационным узлом HgN₂S₂.



24

Таблица 3. Относительная полная энергия молекул в ккал/моль для комплексов ML₂ (M = Be(II), Hg(II)) на основе донорных молекул (20a) и (24)), полученные методом PM3 (за ноль принята энергия комплекса с координационным узлом MN₂O₂).

M(II)	LH	ML ₂		
		MN ₂ O ₂	MN ₂ OS	MN ₂ S ₂
Be	20	0.0	+14.2	+ 22.1
Hg	20	0.0	- 16.2	- 34.3
Be	24	0.0	+ 14.7	+24.2
Hg	24	0.0	- 15.4	- 30.6

Таким образом, экспериментальные данные и результаты квантово-химических расчетов возможных моделей жестко-жесткого, мягко-мягкого и смешанного типов взаимодействий подтвердило возможность использования принципа ЖМКО для объяснения конкурентной координации донорных центров 2-(2-пиридинил)-3-тиоинданона-1.

Выходы

1. Разработаны препаративные методы синтеза 2-(2-гетарил)-индандионов-1,3 и 2-(2-пиридинил)-3-тиоиндандиона-1, включающие новые методики получения 2-(2-пиридинил)-индандиона-1,3 и его 3-монотиоаналога. Получено 14 лигатирующих соединений.
2. Методами непосредственного взаимодействия реагентов и обмена лигандов впервые синтезировано и охарактеризовано 70 хелатных и молекулярных комплексов d-металлов.
3. На основании данных ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии, рентгеноструктурного анализа и квантово-химических расчетов доказано преимущественное существование 2-(2-гетарил)-индандионов-1,3 и 2-(2-пиридинил)-3-тиоиндандиона-1 в дикетонной и тиокетонной тautомерных формах. Показано, что на положение указанных тautомерных равновесий не влияет природа гетарильных и индандионовых фрагментов.
4. Строение комплексных соединений, включающее способ локализации координационной связи, доказано методами ИК-, ^1H ЯМР-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.
5. Экспериментально (синтез, ИК-спектроскопия) и квантово-химическими расчетами показано, что 2-(2-гетарил)-3-тиоиндандионы-1 являются удачной моделью для обсуждения и объяснения с позиции принципа ЖМКО мягко-жесткой конкурентной координации в ряду хелатных и молекулярных комплексов O,S-амбидентатных лигандных систем.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Е.В. Сенникова, И.Г. Бородкина, А.С. Анцышкина, Г.Г. Садиков, А.В. Бичеров, О.Ю. Коршунов, Г.С. Бородкин, М.С. Коробов, В.С. Сергиенко, Н.Н. Харабаев, А.Д. Гарновский. «Синтез и физико-химическое исследование 2-(2-пиридинил)-индандиона-1,3 и комплексов цинка(II) и никеля(II) на его основе». // Журн. неорган. химии. 2006. Т. 51. № 10. С. 1646-1650.
2. О.Ю. Коршунов, Е.В. Сенникова, А.В. Бичеров, Г.С. Бородкин, Н.Н. Харабаев, А.Д. Гарновский. «2-(2-Пиридинил)-индандион-1,3 – новый амбидентатный лиганд». // Известия ВУЗов. Северо-Кавказский регион. 2006. № 3. С. 29-31.
3. Е.В. Сенникова, О.Ю. Коршунов, А.В. Бичеров, Г.С. Бородкин, Н.Н. Харабаев, А.Д. Гарновский. «Синтез, таутомерия и комплексообразующие свойства новых лигандных систем 3-гидрокси-2-(бензимидазолил)-инданон-1». // Известия ВУЗов. Северо-Кавказский регион. 2006. № 3. С. 31-33.
4. А.В. Метелица, А.С. Бурлов, С.О. Безуглый, Е.В. Сенникова, И.Г. Бородкина, В.П. Рыбалкин, Д.В. Брень, В.А. Брень, А.Д. Гарновский. «Люминесцирующие цинковые комплексы гетарилигидроксиазометинов и их циклических аналогов». // Известия ВУЗов. Северо-Кавказский регион. Приложение. 2006. № 7. С. 54-58.
5. Е.В. Сенникова, О.Ю. Коршунов, А.В. Бичеров, Г.С. Бородкин, Н.Н. Харабаев, А.Д. Гарновский. «Новые 3-гидрокси-2-(бензимидазолил)-инданоны-1. Синтез, таутомерия и комплексообразование». // Тез. докл. Международной конференции по химии биологической активности синтетических и природных соединений. Азотсодержащие гетероциклы. Черноголовка, 2006. С. 239-240.
6. Е.В. Сенникова, А.В. Бичеров, О.Ю. Коршунов, Г.С. Бородкин, Н.Н. Харабаев, А.Д. Гарновский. «Синтез, таутомерия и комплексообразование 2-(2-пиридинил)-индандиона-1,3». // Тез. докл. 2-ой ежегодной научной конференции студентов и аспирантов базовых кафедр Южного научного центра РАН. Ростов-на-Дону, 2006. С. 102.
7. Е.В. Сенникова, О.Ю. Коршунов, И.Г. Бородкина, А.В. Бичеров, Г.С. Бородкин, М.С. Коробов, Н.Н. Харабаев, А.С. Анцышкина, Г.Г. Садиков, В.С. Сергиенко, А.Д. Гарновский. «Гетарилиндандионы и их металлокомплексы». // Тез. докл. VIII Международной конференции по магнитному резонансу. Ростов-на-Дону, 2006. С. 95.
8. А.С. Бурлов, Е.В. Сенникова, К.А. Лысенко, А.С. Анцышкина, Г.Г. Садиков, Ю.В. Кощенко, С.А. Николаевский, И.С. Васильчёнко, Д.А. Гарновский, А.И. Ураев, В.С. Сергиенко, А.Д. Гарновский. «Палладиевые комплексы шиффовых оснований и их гетероаналогов». // Тез. докл. XVIII Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологиям платиновых металлов. Москва, 2006. С. 51-52.

Издательство ООО «ЦВВР». Лицензия № 65-36 от 05.08.99 г.
Сдано в набор 14.11.06 г. Подписано в печать 14.11.06 г. Формат 60*84 1/16
Заказ № 771. Бумага офсетная. Гарнитура «Таймс».
Оперативная печать. Тираж 100 экз. Печ. Лист 1,00. Усл.печ.л. 1,00.
Типография: Издательско-полиграфический комплекс «Биос» РГУ
344091, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 28/2, корп. 5 «В», тел (863) 247-80-51
Лицензия на полиграфическую деятельность № 65-125 от 09.02.98 г.

