


На правах рукописи



**Сенникова Евгения Васильевна**

**КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ  
2-(2-ГЕТАРИЛ)-ИИДАНДИОНОВ-1.3 И 2-(2-ПИРИДИЛ)-3-ТИОИИДАНОНА-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. Стачки, 194/2, конференц-зал.

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

Автореферат разослан «17» 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 лигирующим системам относятся основания Шиффа,  $\beta$ -аминовинилкетоны,  $\beta$ -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 лигирующих 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 металлосодержащие 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-, меркапто)фенилпроизводные азольного и азинового рядов, содержащие аналогичные ациклическим азометинам шестичленные хелатирующие фрагменты. Подобными этим лигирующим 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 тиопроизводных и координационных соединений, полученных на основе этих лигирующих соединений. Поставленная цель включает решение следующих задач:

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

2. Синтез на основе указанных лигандов металлокомплексов хелатного и молекулярного типов.
3. Установление методами ИК,  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  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-пиридил)-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 не описанные хелатные (состав –  $\text{ML}_2$ ,  $\text{LH}$  – лиганды) и молекулярные  $(\text{LH})_2\text{MCl}_2$  комплексы 2-[2-пиридил(бензозолил)]-индандионов-1.3.

На основе новой жестко-мягкой лигандной системы 2-(2-пиридил)-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  $(\text{PdCl}_2)$  кислотой Пирсона. Показано, что способы локализации координационной связи согласуются с принципом ЖМКО.

**Практическая ценность диссертационной работы.** Результаты диссертационной работы могут быть использованы для оптимизации препаративных 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 металлосвязывания 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 Минобрнауки 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, таутомерии, люминесцентных и комплексобразующих свойствах 2-гидроксифенилпроизводных азолов и азинов.

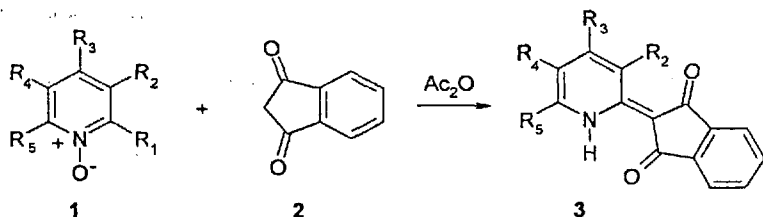
Вторая глава (экспериментальная часть) посвящена изложению методик синтеза лигандных систем и комплексов на их основе, а также описанию использованных физико-химических методов.

Третья глава содержит результаты собственных исследований автора.

### 1. 2-(2-Пиридил)-индандион-1.3: строение, таутомерия, квантово-химические расчеты и комплексобразование

Ранее для получения 2-(2-пиридил)-индандиона-1.3 (3) использовали метод сплавления 2-метилпиридина с фталевым ангидридом в течение 72 часов, при температуре 278 °С, причем выход конечного продукта не превышал 52%.

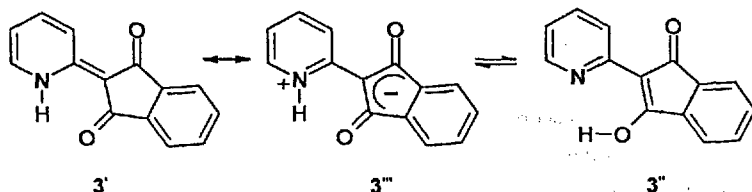
Нами разработан более доступный метод синтеза 2-(2-пиридил)-индандиона-1.3 (3) путем взаимодействия N-оксидов производных пиридина (1) с индандионом (2) в среде уксусного ангидрида, позволяющий получать соединение (3) с выходом более 80%.



- 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).



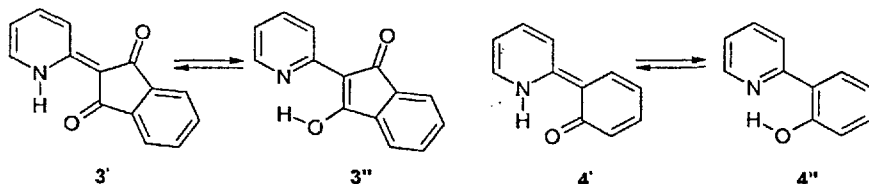
Кроме указанных, не исключено участие в равновесии цвиттер-ионной структуры ( $3'''$ ). Данные ИК-спектров свидетельствуют, что реализуется преимущественно дикетонизомер ( $3'$ ) ( $\nu_{\text{CO}} = 1662.8 \text{ см}^{-1}$ , интенсивность 0.181).

Исследование соединения (3) методом спектроскопии  $^1\text{H}$  ЯМР показало, что в растворе ( $\text{DMSO-d}_6$ ) реализуется цвиттер-ионная NH-форма ( $3'''$ ). Так, для соединения (3) CH-N ( $\delta = 8.28$  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 ( $\delta = 7.48$  м.д.).

Неэмпирическими методами квантовой химии\* (RHF SCF в базисе 6-31 G\*\*) выполнено сравнительное исследование полученной в данной работе  $\text{N}_2\text{O}$  – хелатирующей

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

донорной молекулы 2-(2-пиридил)-индандиона-1,3 (3) с  $N_2O$  – 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'' –  $N \dots H-O$ ) и (3', 4' –  $N-H \dots O$ ), 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'')).

	( $N \dots H-O$ )	( $N-H \dots O$ )
3	0.0	- 2.9
4	0.0	+ 15.6

Согласно полученным результатам дикетонная таутомерная форма (3') ( $N-H \dots O$ ) является предпочтительной для донорной молекулы (3).

В отличие от (3) для соединения (4) по результатам квантово-химических расчетов более выгодной является таутомерная форма (4'') ( $N \dots H-O$ ), 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)

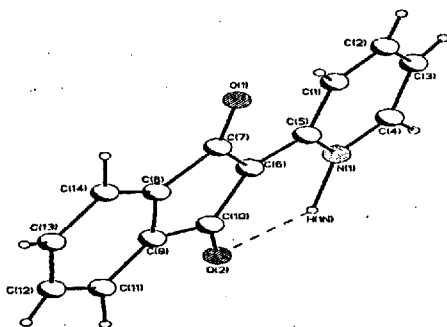


Рисунок 1. Строение молекулы соединения (3)

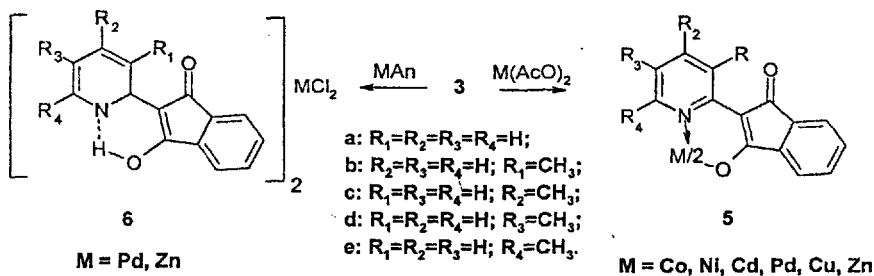
По данным РСА в плоской молекуле (3) атом водорода локализован на атоме азота и участвует во внутримолекулярной водородной связи  $N(1)-H(1n) \cdots O(2)$ :  $N(1)-H(1n)$  0.92(5),  $H(1n) \cdots O(2)$  1.98(5),  $N(1) \cdots O(2)$  2.732 Å, угол  $N(1)H(1n)O(2)$  137(4)°. Дикетонная форма строения молекулы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

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

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 палладисвый 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, M = Zn)  $\nu_{\text{CO}}$  повышается ( $1671.8 \text{ см}^{-1}$ , интенсивность 3.660), тогда как в молекулярном комплексе (6: M = Zn) указанная частота понижается ( $1655 \text{ см}^{-1}$ , интенсивность 6.99), по сравнению с лигандом ( $1662 \text{ см}^{-1}$ ). Указанные изменения в ИК-спектрах объясняются тем, что в хелатах одна из C=O-групп остается некоординированной, тогда как в молекулярных комплексах металлов связывание протекает по карбонильному фрагменту. Очевидно, что в комплексах типа (6) реализуется нехарактерная для (3) монокетогидроксильная таутомерная форма (3''). Различны и ЯМР  $^1\text{H}$  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-пиридил)-индандиона-1.3 (5a, рисунок 2).

При перекристаллизации комплекса цинка типа (5a) из диметилсульфоксида выделены кристаллы, содержащие дополнительно координированную молекулу растворителя  $\text{ZnL}_2$  (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: M = Zn, рисунок 2) атом Zn находится в окружении из пяти атомов. Полиэдр можно представить как тетрагонольную пирамиду с сильно тетраэдрически деформированным основанием из двух атомов N (оба по  $2.052(5) \text{ \AA}$ ) и двух атомов O (средн.  $2.040 \text{ \AA}$ ) 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)  $1.227(8) \text{ \AA}$  остается характерной для кратной связи.

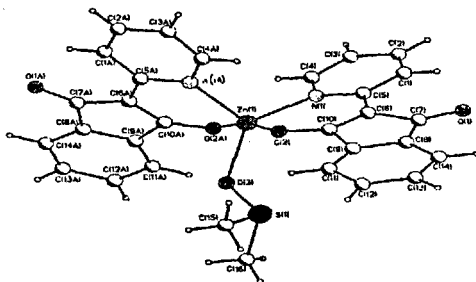
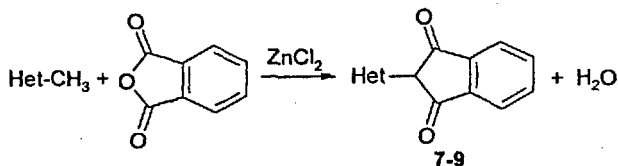


Рисунок 2. Структура молекулы соединения (5a)

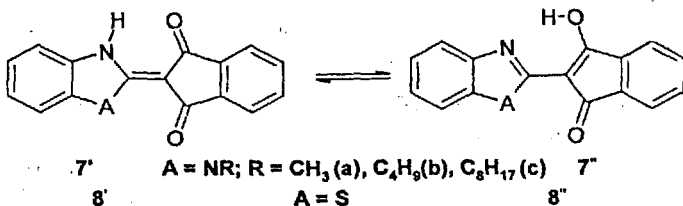
В ВКС никеля типа (5a)  $^1\text{H}$  ЯМР исследование свидетельствует о парамагнетизме никелевого комплекса (5a:  $\text{M} = \text{Ni}$ ), что позволяет приписать ему тетраэдрическое или октаэдрическое (при координации двух молекул растворителя) строение.

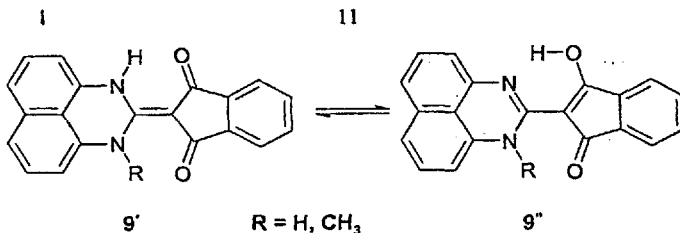
## 2. 2-[2-бензимидазолил(бензтиазолил, перимидил)]-индандион-1,3 и его металлокомплексы

В отличие от 2-(2-пиридил)-индандиона-1,3 (3) лигирующие 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 таутомеров:

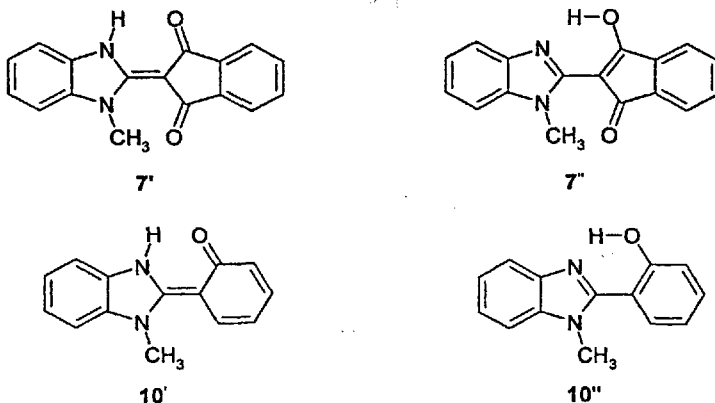




Положение и вид сигналов в спектрах ЯМР  $^1H$  и  $^{13}C$  свидетельствуют о полной симметрии индандионового фрагмента (7-9) и позволяют считать, что равновесие смещено влево к дикетонной форме ( $7'$ ,  $8'$  и  $9'$ ).

Сигналы в спектрах ЯМР  $^1H$  четырех протонов индандионового фрагмента данных соединений проявляются в виде спиновой системы AA'BB', а в спектрах ЯМР  $^{13}C$  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).



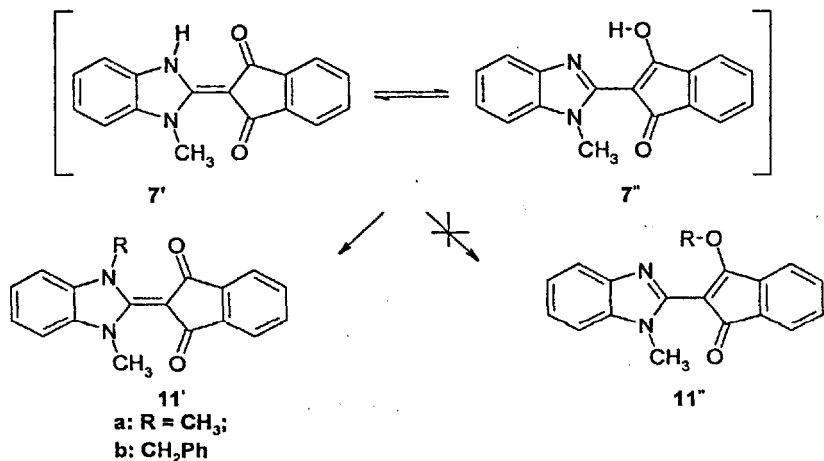
В таблице 2 приведены результаты расчетов полной энергии молекул (7) и (10) в двух таутомерных формах ( $7'', 10'' - N \cdots H-O$ ) и ( $7', 10' - N-H \cdots O$ ), причем за ноль принята полная энергия монокетогидроксильной таутомерной формы молекул ( $7''$ ) и ( $10''$ ).

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

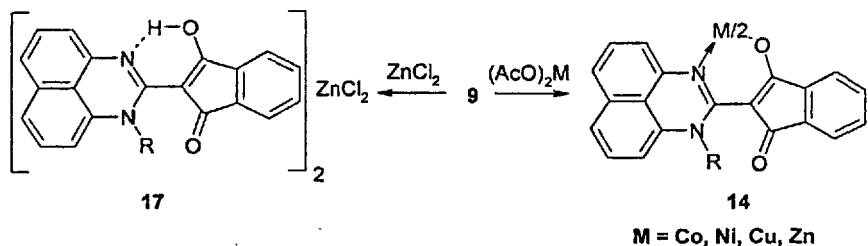
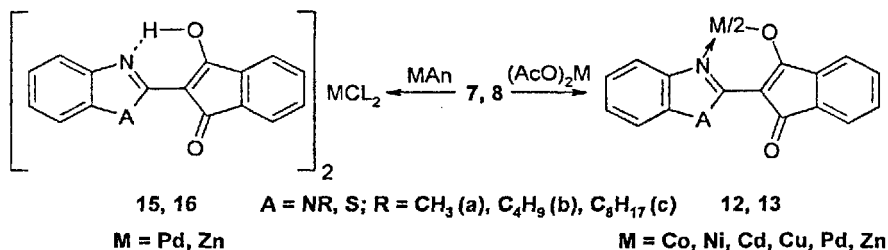
	(N...H-O)	(N-H...O)
7	0.0	- 9.3
10	0.0	+ 13.8

Сравнительные квантово-химические расчеты молекул (7) и (10) показали, что для индандионовых производных азолов дикетонная таутомерная форма (N-H...O) является более предпочтительной, в то время как для 2-гидроксифенилпроизводных более выгодна гидрокси-таутомерная 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  $CH_3I$ , то по данным ЯМР  $^1H$  и  $^{13}C$  спектроскопии реализуется симметричная структура (11a').

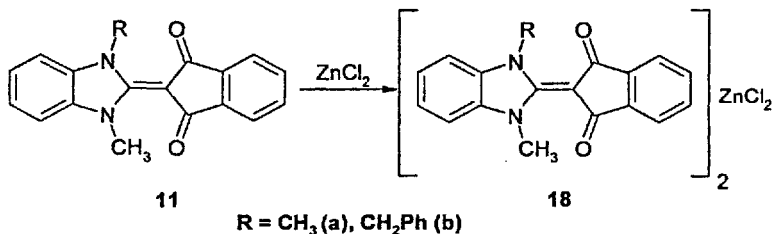


В зависимости от условий синтеза и использованных солей металлов на основе (7-9) было получено два типа комплексов: хелаты (12-14) состава  $ML_2$  и молекулярные комплексы (15-17) –  $(HL)_2MCl_2$ .



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)  $\nu_{CO}$  понижается (1620 и 1617.35 см<sup>-1</sup>), по сравнению с лигандом (1662.59 и 1666.67 см<sup>-1</sup>, R = CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Ph, соответственно).



По данным РСА в элементарной ячейке хелата (12b: M = Zn) содержатся три типа практически одинаковых, но кристаллохимически не эквивалентных комплексных молекулы ZnL<sub>2</sub> – 12b', 12b'', 12b''' (рисунки 3-5).

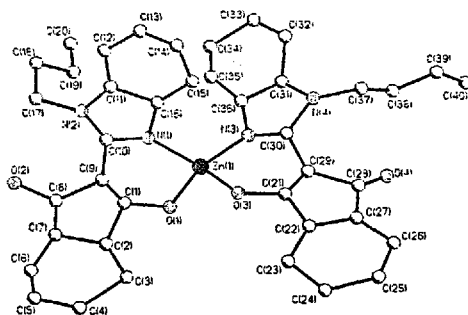


Рисунок 3. Строение молекулы соединения (12b').

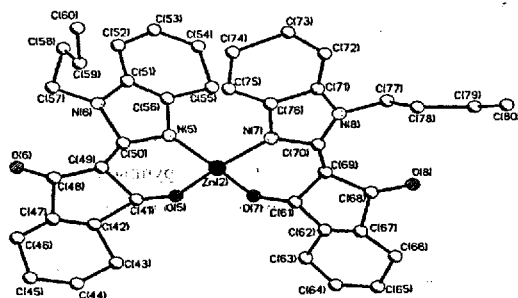


Рисунок 4. Строение молекулы соединения (12b'').

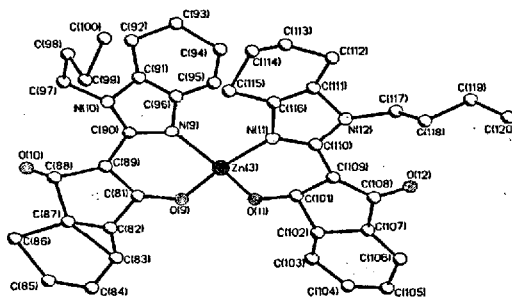
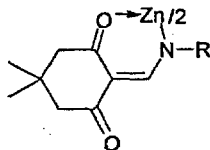


Рисунок 5. Строение молекулы соединения (12b''').

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

Лиганды L координируют атом Zn хелатно с образованием шестичленных металлоциклов (внутрихелатные углы  $\text{OZnN } 93^\circ - 95^\circ$ ). Центральный атом Zn в каждом из комплексов находится в тетраэдрическом окружении из двух атомов азота ( $\text{Zn-N}_{(\text{средн.})}$ , 1.99 Å) и двух атомов кислорода ( $\text{Zn-O}_{(\text{средн.})}$ , 1.95 Å). Двугранный угол между фрагментами  $\text{OZnN}$  двух лигандов в молекуле  $\text{ZnL}_2$  близок к  $90^\circ$ . Наличие хелатных углов в координационном окружении атомов Zn приводит к существенному искажению остальных валентных углов в координационном полиэдре ( $113^\circ - 124^\circ$ ). 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  $\text{O} \dots \text{N}$ , соответствующие двугранные углы  $8^\circ - 17^\circ$ . Плоскости лигандов L (без участия атомов Zn) в молекулах  $\text{ZnL}_2$  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 дигонального твиста без разрыва-образования связи  $\text{Zn} - \text{O}$  ( $\Delta G^\ddagger = 11.8$  ккал моль $^{-1}$  при  $T = -55^\circ\text{C}$ ).



19

$R = i\text{-Pr}, \text{CH}_2\text{Ph}, \text{Ar}$

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

температуры ( $+90^{\circ}\text{C}$ ) превращаются в уширенный синглет (рисунок 6). Такое спектральное поведение комплексов (**12b**:  $\text{M} = \text{Zn}$ ) можно объяснить наличием процесса ратрыва-образования связи  $\text{Zn} - \text{O}$  (разрыв связи  $\rightarrow$  поворот индандионового фрагмента  $\rightarrow$  образование связи атома  $\text{Zn}$  с другим атомом кислорода). Расчет активационных параметров процесса переключения координации дал следующие значения:  $\Delta S^{\ddagger} = -26.4 \pm 1.5$  кал/моль К,  $\Delta H^{\ddagger} = 8.2 \pm 0.47$  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.

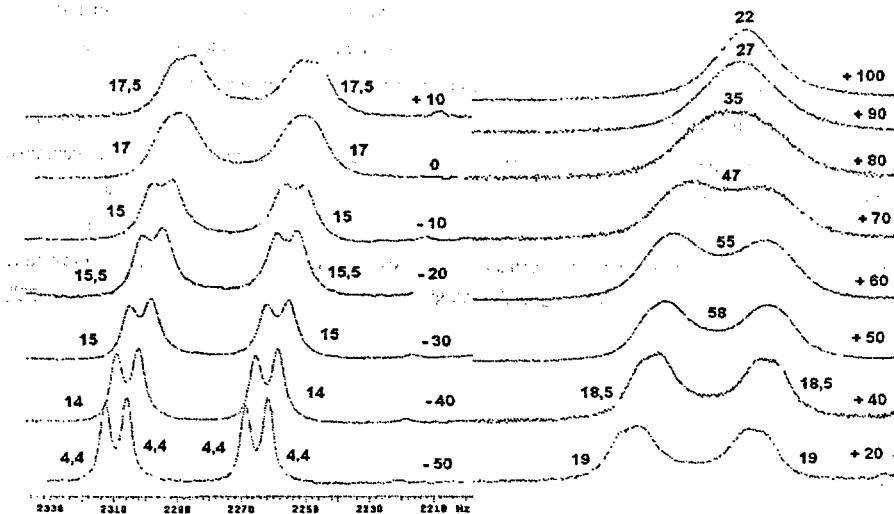


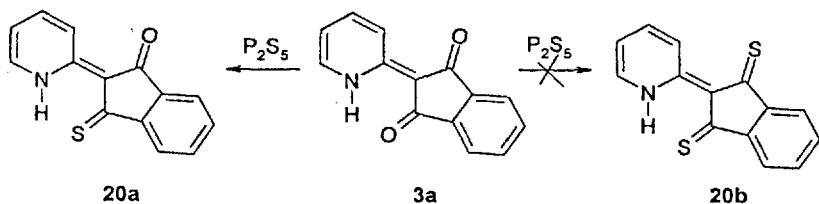
Рисунок 6. Спектры температурной зависимости соединения (**12b**,  $\text{M} = \text{Zn}$ ).

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

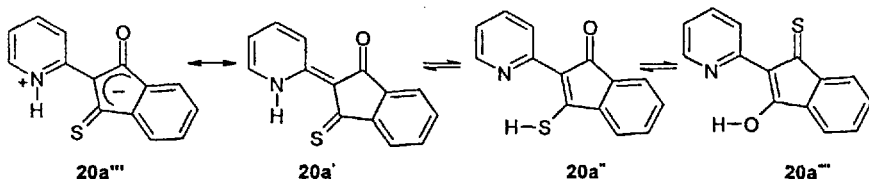
### 3. 2-(2-пиридил)-3-тиоинданон-1 и его комплексные соединения

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





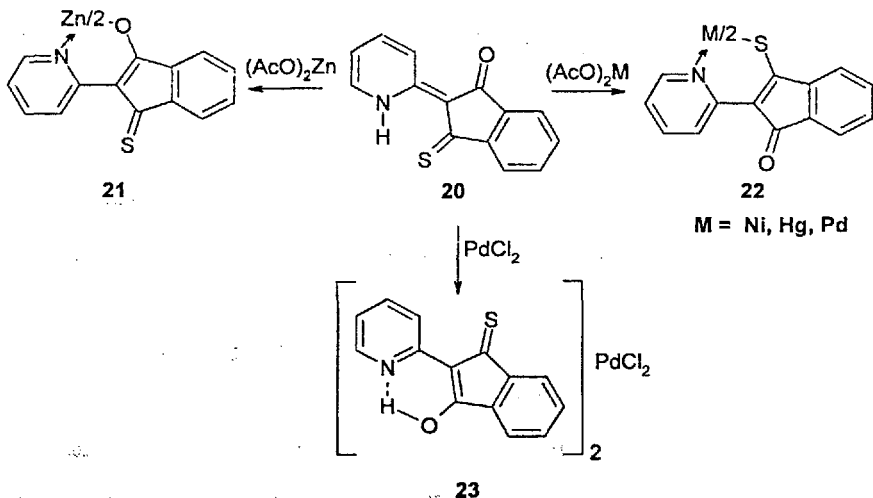
Для соединения (20a) возможна реализация трех таутомерных форм:



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

Наличие в лигирующей молекуле (20a) двух центров координации (жесткого атома кислорода и мягкого атома серы), согласно принципа жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО), способствует различному способу металлотесвязывания, 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  $\nu_{C=O}$  ( $1646.66\text{ см}^{-1}$ ) по сравнению с лигандом ( $1660.02\text{ см}^{-1}$ ). Как мягкие, так и промежуточные кислоты координированы по атому серы, что согласуется с повышением частот валентных колебаний  $CO$ -группы в ИК-спектрах их комплексов (22:  $1673.33\text{ см}^{-1} - Hg^{2+}$ ,  $1667.67\text{ см}^{-1} - Pd^{2+}$ ,  $1680.01\text{ см}^{-1} - Ni^{2+}$ ). S-Ni-координация в хелате (22:  $M = Ni$ ) подтверждена данными EXAFS-спектроскопии, межатомное расстояние Ni-S  $2.28\text{ \AA}$ . Комплекс диамагнитный и, следовательно, имеет плоскую конфигурацию.

Возможность использования соединения (20a) 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  $\nu_{C=O} = 1675.33\text{ см}^{-1}$  по сравнению с лигандом, что свидетельствует о координации палладия по атому серы и стабилизации нехарактерной для 2-(2-пиридил)-3-тиоинданона-1 таутомерной формы (20a'').

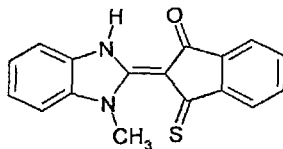


В пользу мягко-жестких свойств лиганда (20) свидетельствуют и данные квантово-химических расчетов. В качестве акцепторных – (жесткого и мягкого) центров выбраны металлы комплексообразователи Be(II) и Hg(II), соответственно. Согласно принципу ЖМКО следует ожидать, что для тетракоординированных бис-хелатных комплексов Be(II) на основе донорной молекулы (20а), наиболее выгодной окажется структура комплекса с координационным узлом BeN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (жестко-жесткое взаимодействие), а для комплекса Hg(II) – более выгодна структура хелата с координационным узлом HgN<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (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<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, M<sub>2</sub>N<sub>2</sub>OS, MN<sub>2</sub>S<sub>2</sub> показали (таблица 3), что, действительно, наиболее выгодными, судя по значению полной энергии молекул являются структуры с координационными узлами BeN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и HgN<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, 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<sub>2</sub> с координационным узлом MN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, MN<sub>2</sub>OS или MN<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. По результатам квантово-химических расчетов (таблица 3) наиболее выгодными оказались структуры комплексов с жестко-

жестким взаимодействием – Be(II) + (20a) и координационным узлом BeN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и мягко-мягким взаимодействием – Hg(II) + (20a) и координационным узлом HgN<sub>2</sub>S<sub>2</sub>.



24

Таблица 3. Относительная полная энергия молекул в ккал/моль для комплексов ML<sub>2</sub> (M = Be(II), Hg(II) на основе донорных молекул (20a) и (24)), полученные методом РМЗ (за ноль принята энергия комплекса с координационным узлом MN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

M(II)	LH	ML <sub>2</sub>		
		MN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	MN <sub>2</sub> OS	MN <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
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-пиридил)-3-тиоинданона-1.

## Выводы

1. Разработаны препаративные методы синтеза 2-(2-гетарил)-индандионов-1.3 и 2-(2-пиридил)-3-тиоинданона-1, включающие новые методики получения 2-(2-пиридил)-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  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  спектроскопии, рентгеноструктурного анализа и квантово-химических расчетов доказано преимущественное существование 2-(2-гетарил)-индандионов-1.3 и 2-(2-пиридил)-3-тиоинданона-1 в дикетонной и тиокетонной таутомерных формах. Показано, что на положение указанных таутомерных равновесий не влияет природа гетарильных и индандионовых фрагментов.
4. Строение комплексных соединений, включающее способ локализации координационной связи, доказано методами ИК-,  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.
5. Экспериментально (синтез, ИК-спектроскопия) и квантово-химическими расчетами показано, что 2-(2-гетарил)-3-тиоинданоны-1 являются удачной моделью для обсуждения и объяснения с позиции принципа ЖМКО мягко-жесткой конкурентной координации в ряду хелатных и молекулярных комплексов  $\text{O}_2\text{S}$ -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-пиридил)-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-Пиридил)-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 гетарилгидроксиазометинов 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-пиридил)-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. Кощненко, С.А. Николаевский, И.С. Васильченко, 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 технологии платиновых металлов*. Москва, 2006. С. 51-52.

Издательство ООО «ЦВВР». Лицензия ЛР № 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.



