

УДК 541.49

МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ НОВЫХ АМБИДЕНТАТНЫХ ЛИГАНДОВ: β-ЕНАМИНОВИНИЛКЕТОНЫ С АННЕЛИРОВАННЫМ 1,2-БЕНЗОТИАЗИН-1,1-ДИОКСИДНЫМ ФРАГМЕНТОМ И АНТИПИРИНОВЫМ ЗАМЕСТИТЕЛЕМ

© 2004 г. А. Д. Гарновский, Е. Л. Анпилова*, А. С. Анцышкина**, А. В. Бичеров, О. Ю. Коршунов, И. С. Васильченко, А. И. Ураев, Б. И. Харисов***, Л. М. Бланко***, Г. Г. Садиков**, А. С. Бурлов, Г. С. Бородкин, В. Г. Залетов, Н. Н. Харабаев, И. Е. Уфлянд*, В. С. Сергиенко***

Научно-исследовательский институт физической и органической химии
Ростовского государственного университета

*Ростовский государственный педагогический университет

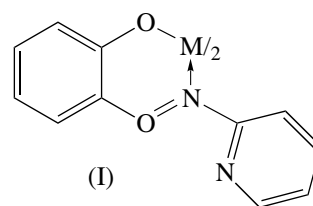
**Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва

***Автономный университет штата Новый Леон, г. Монтеррей, Мексика

Поступила в редакцию 14.07.03 г.

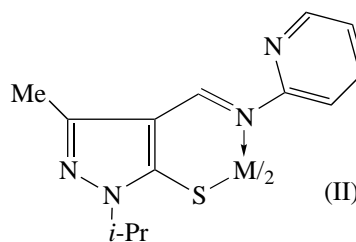
Обобщены данные по конкурентному связыванию лигандов в металлокомплексах с амбидентатными лигандами – основаниями Шиффа и β-аминовинилкетонами. Особое внимание уделено синтезу (химическому и электрохимическому) и изучению строения впервые полученных хелатов гетероциклических енаминокетонов с антипириновым заместителем, образующих тетраэдрические (Cu^{2+} , Zn^{2+}) или октаэдрические (Co^{2+} , Ni^{2+}) структуры.

Амбидентатные лиганды (неорганические и органические соединения с несколькими донорными центрами) занимают важное место в современной координационной химии [1–4]. Среди них особый интерес представляют органические ди- и полидентатные лигандные системы, которые, в зависимости от природы и взаимного расположения нуклеофильных центров, электронной конфигурации комплексообразователей и условий синтеза координационных соединений, могут проявлять различную дентатность. К таким лигандам, в частности, относятся основания Шиффа и β-аминовинилкетонные производные, содержащие при азометиновом атоме азота координационно-активные фрагменты (пиридиновый, хинолиновый, антипириновый) с N- и O-донорными центрами. Методом рентгеноструктурного анализа (РСА) установлено, что атом N пиридинового фрагмента в основном не участвует в хелатной координации с комплексообразователем – I [5], II [6, 7]. Исключения составляют отдельные структуры, в которых наблюдается поворот атома N указанного азинового фрагмента к центральному атому, что приводит к образованию одно- (III) [8] или двухшарпчатых (IV) [9], (V) [10] тетраэдрических полиэдров:



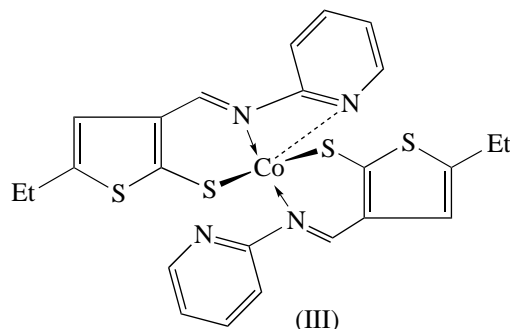
(I)

M = Cu, Ni

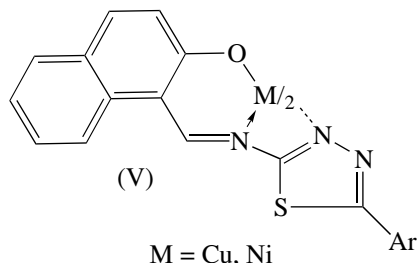
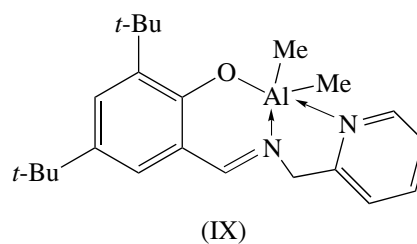
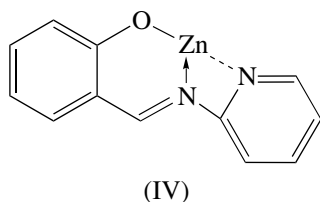


(II)

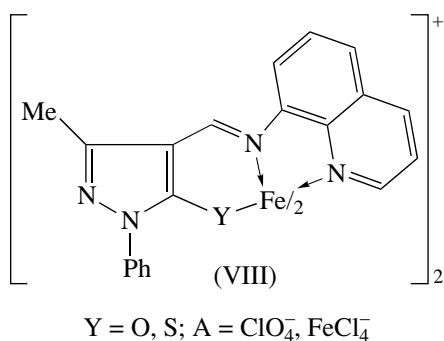
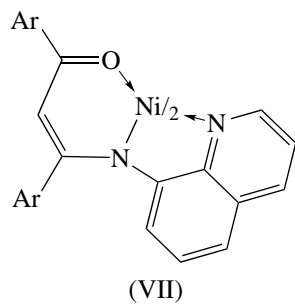
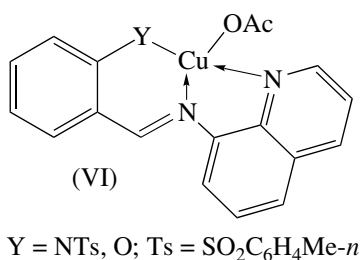
M = Cu, Pd



(III)



Азометины с хинолиновым фрагментом ведут себя как тридентатные лиганды и образуют металлохелаты типов **VI** [11], **VII** [12], **VIII** [13], в которых координирован азиновый заместитель и реализуются дополнительные пятичленные металлоциклы.

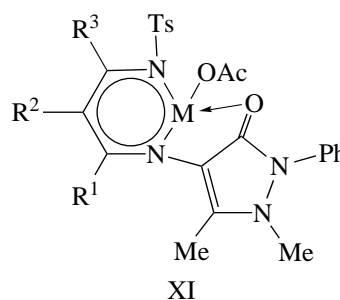
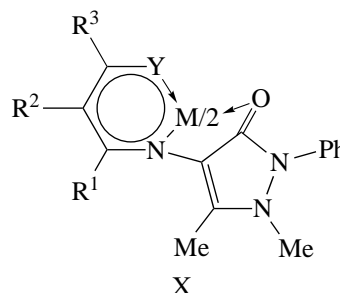


Различие в координации указанных азиновых фрагментов в структурах I–VIII объяснено в рамках правила циклов Л.А. Чугаева [14] – дополнительные четырехчленные металлоциклы, потенциально возможные для комплексов III–V, менее устойчивы, чем пятичленные в комплексах VI–VIII.

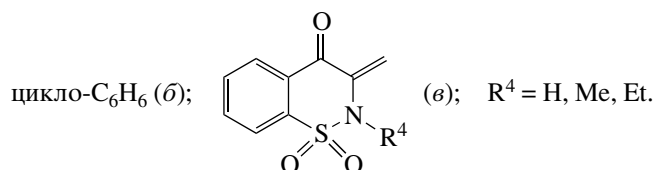
О правильности такого объяснения свидетельствует прямая зависимость дентатности лиганда от размера дополнительного металлоцикла, включающего пиридиновый фрагмент комплекса IX [15].

Вместе с тем рассматриваемый подход имеет исключения. Это относится к строению азометиновых и β-аминовинилкетонатных металлохелатов, содержащих антипириновые фрагменты [16, 17].

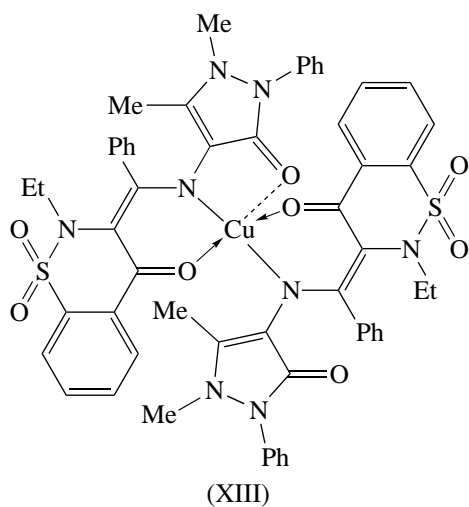
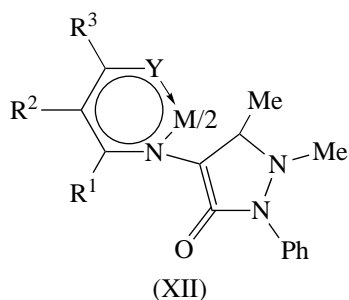
Несмотря на то что при координации кислорода этого фрагмента должен образовываться устойчивый пятичленный дополнительный металлоцикл, возможность реализации гексакоординированных структур типа X зависит от природы R², R³, Y и электронной конфигурации металла.



Y = NTs, O; R¹ = H, Ph; R², R³ = цикло-C₄H₄ (a);



Для комплексов ароматических азометинов ($Y = O$) состава ML_2 (L^- – лиганды, $M = Co, Ni$), полученных химическим и электрохимическим методами [3, 4], характерны октаэдрические структуры типа *Xa*, *Xб* [16, 17]. Это согласуется с данными ИК-спектроскопии: наблюдается понижение частот валентных колебаний связи $C=O$ в комплексах на $40\text{--}50\text{ см}^{-1}$ по сравнению с таковыми в спектрах свободных лигандов ($1600\text{--}1700\text{ см}^{-1}$). Рассматриваемые лиганды ведут себя как тридентатные в хелатах состава $CuLOAc$ (**XI**; $Y = NTs$) [17]. В то же время в ИК-спектрах CuL_2 ($Y = O$) не наблюдается изменений положения частот валентных колебаний карбонильной группы лиганда ($\sim 1640\text{ см}^{-1}$), что позволяет приписать им строение **XII** [17].



В случае хелатов гетероциклических β -аминовинилкетонов ($Y = O$) кроме структур типа *Xв* ($M = Co, Ni$), реализуются тетраэдрические **XII** ($M = Zn$) и **XIII** ($M = Cu$) [18] полиэдры. При этом, как следует из данных РСА, в комплексе **XIII** антипириновые фрагменты по-разному ориентированы центральным атомом и один из атомов кислорода антипиринового заместителя участвует во вторичном взаимодействии. Однако большое расстояние $Cu-O$ (3.41 \AA) не позволяет рассматривать образовавшийся полиэдр как пентакоординированную структуру.

Материал подготовлен при финансовой поддержке Российских фондов Министерства индустрии, науки и технологии (грант № НС-945.2003.3) и фундаментальных исследований (гранты № 01-03-32538, 03-03-32842) и программы “Университеты России” Минобразования Российской Федерации (грант № Е 02-5.0-334).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Comprehensive Coordination Chemistry*. V. 1-7 / Ed. Wilkinson G. Oxford: Pergamon Press, 1987.
2. Гарновский А.Д., Гарновский Д.А., Васильченко И.С. и др. // *Успехи химии*. 1997. Т. 66. № 5. С. 434.
3. Гарновский А.Д., Васильченко И.С., Гарновский Д.А. *Современные аспекты синтеза металлокомплексов. Основные лиганды и методы*. Ростов н/Д: ЛаПО, 2000. 354 с.
4. *Synthetic Coordination and Organometallic Chemistry* / Eds. Garnovskii A.D., Kharisov B.I.. N. Y.–Basel: Marcel Dekker, 2003. 520 p.
5. Castineiras A., Castro J.A., Duran M.L. et al. // *Polyhedron*. 1989. V. 8. P. 2543.
6. Antsyshkina A.S., Poraj-Koshits M.A., Nivorozhkin A.L. et al. // *Inorg. chim. Acta*. 1991. V. 180. № 2. P. 180.
7. Mistryukov A.E., Vasilchenko I.S., Sergienko V.S. et al. // *Mendeleev Comm*. 1992. № 1. P. 30.
8. Школьникова Л.М., Макаревич С.С., Заводник В.Е. и др. // *Химия гетероцикл. соед.* 1976. № 2. С. 115.
9. Васильченко И.С., Анцышкіна А.С., Гарновский Д.А. и др. // *Коорд. химия*. 1994. Т. 20. № 11. С. 824.
10. Nath M., Kumar A., Vashistra S. // *Synth. React. Inorg. Metal.-Org. Chem*. 1999. V. 28. № 10. P. 893.
11. Васильченко И.С., Анцышкіна А.С., Бурлов А.С. и др. // *Журн. неорган. химии*. 1999. Т. 44. № 8. С. 1278.
12. Коршунов О.Ю., Ураев А.И., Щербаков И.Н. и др. // *Журн. неорган. химии*. 2000. Т. 45. № 9. С. 1491.
13. Nivorozhkin A.L., Uraev A.I., Bondarenko G.I. et al. // *Chem. Comm*. 1997. № 14. P. 1711.
14. Васильченко И.С. Дис. ... канд. хим. наук. Ростов н/Д: РГУ, 2000.
15. Cameron P.A., Gibson V.C., Redshaw C. et al. // *Dalton Trans*. 2002. № 3. P. 415.
16. Гарновский А.Д., Бурлов А.С., Юсман Т.А. и др. // *Коорд. химия*. 1995. Т. 21. № 1. С. 62.
17. Гарновский А.Д., Бурлов А.С., Юсман Т.А. и др. // *Коорд. химия*. 1995. Т. 21. № 6. С. 471.
18. Гарновский А.Д., Анпилова Е.Л., Анцышкіна А.С. // Тез. докл. XXI Международной Чугаевской конференции по координационной химии. Киев: Изд-во КНУ, 2003. С. 58.