

На правах рукописи

БОРИСОВА НАТАЛИЯ ЕВГЕНЬЕВНА

**СИНТЕЗ ПОЛИДЕНТАТНЫХ ОСНОВАНИЙ ШИФФА НА ОСНОВЕ
4-ЗАМЕЩЕННЫХ ФЕНОЛОВ И ИХ КОМПЛЕКСОВ**

02.00.01-неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук**

МОСКВА – 2003

Работа выполнена в Институте общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова РАН
и на Химическом факультете Московского Государственного Университета
им. М. В. Ломоносова.

Научные руководители: член-корреспондент РАН, профессор
Еременко Игорь Леонидович
кандидат химических наук
Решетова Марина Дмитриевна

Официальные оппоненты: член-корреспондент РАН, профессор
Антипин Михаил Ювенальевич,
доктор химических наук, профессор
Варгафтик Михаил Натанович

Ведущая организация: Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН

Защита диссертации состоится «23» декабря 2003г в 11 часов на заседании диссертационного совета К 002.021.01 в Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН.

Автореферат разослан «21» ноября 2003г.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Л. И. Очертянова

2005-Н
19101

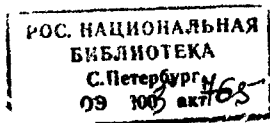
Общая характеристика работы

Актуальность темы. Гомо- и гетероядерные комплексы переходных металлов, содержащие два или несколько металлических ионов в полости одного полидентатного лиганда в непосредственной близости друг к другу, привлекают большое внимание как модели активных центров металлосодержащих белков, как молекулярные магнетики и потенциальные компоненты гомогенных каталитических систем. В качестве лигандов в таких комплексах чаще всего используют расширенные порфирины, а также макроциклические основания Шиффа, образующиеся при [2+2]-конденсации различных дикарбонильных производных с диаминами. Наиболее доступны гомобиядерные комплексы симметричного строения, которые относительно легко получают методами прямой темплатной сборки. К настоящему времени достаточно подробно исследованы комплексы переходных металлов с макроциклическими лигандами на основе 4-замещенных 2,6-диформилфенолов. Значительно менее изучены гетеробиядерные комплексы с двумя различными ионами, но, как показывают теоретические расчёты и анализ возможных областей применения, именно они представляют наибольший интерес. Использование прямого темплатного метода для их синтеза невозможно. Для получения таких комплексов необходимы полидентатные лиганды несимметричного строения, содержащие различные по своей природе донорные центры для эффективного связывания разных металлов. Разработка новых подходов и комбинированных методов синтеза таких лигандов и их комплексов является весьма актуальной и сложной задачей.

Цель работы. Разработка новых подходов и методов синтеза новых полидентатных ациклических и макроциклических оснований Шиффа, а также их комплексов с переходными металлами и детальное изучение полученных веществ с помощью экспериментальных (ЯМР, РСА, ИК-спектроскопия и масс-спектрометрия) и теоретических (квантово-химические расчеты) методов.

Научная новизна. В результате проведенного исследования:

1. Методами темплатного синтеза, пофрагментной сборки и комбинированными методами синтезирована серия новых полидентатных оснований Шиффа, в том числе:



- макроциклические основания Шиффа на основе диформильных производных 4-алкилфенолов;
- ациклические основания Шиффа на основе диформильных производных 4-алкилфенолов и 2,3-диаминомалеодинитрила;
- макроциклические основания Шиффа несимметричного строения с жёстким и мягким координационными узлами.

2. Получена большая серия моно- и биядерных комплексов переходных металлов с указанными выше лигандами и исследованы их строение и некоторые свойства.

3. Методом функционала плотности исследован механизм аномальной конденсации 2,6-диформилфенола с о-фенилендиамином.

Практическая значимость работы. Разработанные в диссертации новые подходы к синтезу ациклических и макроциклических полидентатных лигандов и комплексов, а также новые препаративные методы их получения могут быть применены в синтезе большой группы родственных соединений, в том числе новых би- и полиядерных комплексов, обладающих высокой растворимостью в средах низкой полярности, что является важным при изучении каталитической активности соединений этого типа в гомогенных условиях, а также их оптических и электрокаталитических свойств.

На защиту выносятся следующие положения:

- синтез новых макроциклических оснований Шиффа на основе диформильных производных 4-алкилфенолов, изучение строения полученных продуктов методами ЯМР-, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии, рентгеноструктурного анализа; изучение возможного механизма реакции;
- синтез ациклических оснований Шиффа на основе диформильных производных 4-алкилфенолов и 2,3-диаминомалеодинитрила, изучение строения полученных продуктов методами ЯМР-, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии; теоретическое изучение структуры продукта методом функционала плотности;
- синтез гомоби- и моноядерных комплексов никеля(II), кобальта(III), меди(II), палладия(II) и марганца(II) введением ионов металла в полость

синтезированного в работе макроциклического основания Шиффа; изучение строения полученных продуктов методами ЯМР-, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии; РСА; теоретическое изучение структуры комплексов методом функционала плотности;

– взаимодействие 2,6-бис(3-аминопропиламинокарбонил)пиридина с дикарбонильными соединениями в присутствии ионов бария, изучение строения полученных продуктов методом ^{13}C -ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии.

Апробация работы. Материалы диссертации были представлены на III Всероссийской конференции «Новые достижения ЯМР в структурных исследованиях» (Казань, 2000 г.), Гумбольтовской конференции «Biomedical sciences» (Москва, 2001 г.), 10^{о^м} Международном Симпозиуме по комплексам металлов с макромолекулами IUPAC (Москва, 2003 г.), 21^{о^м} Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Киев, 2003 г.).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 2 статьи и тезисы 6 докладов на Российских и Международных конференциях.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка литературы и приложения. Общий объем диссертации 138 страниц, в том числе 23 рисунка и 24 таблицы. Список цитируемой литературы включает 167 источников.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы, выбор объектов и целей исследования.

I. Литературный обзор

В обзоре обобщены и проанализированы сведения об основных методах синтеза макроциклических оснований Шиффа и их комплексов на основе 2,6-диформил-4-замещённых фенолов, 2,6-диформилпиридинов, 2,5-диформил-фуранов, -тиофенов и -пирролов. Глава отражает состояние химии макроциклических оснований Шиффа за период с 1975г по настоящее время. Основное внимание сосредоточено на анализе литературных источников за последние десять лет.

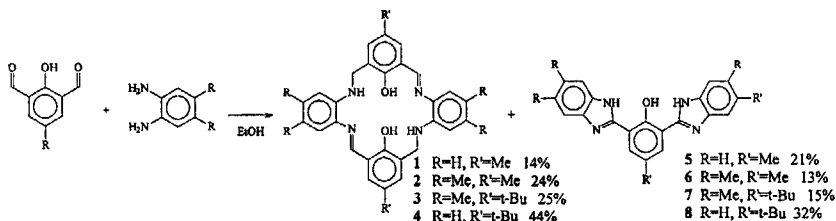
II. Экспериментальная часть

В главе приведены методики синтеза новых соединений с данными химического анализа, и спектральными данными, а также описаны приборы, используемые для проведения физико-химических исследований. Элементный анализ на определение содержания С, Н и N проводили на анализаторе фирмы «Carlo Erba»¹. ИК-спектры регистрировали на приборах “Specord M-80” и UR-2. Исследования ЯМР проводили на приборе “Bruker DPX-300”. Масс-спектры MALDI-TOF были зарегистрированы на приборе Reflex 3 “Bruker”. Масс-спектры ESI с магнитным детектированием были зарегистрированы на приборе LCQ “Finigan-MAT”². Дифракционные эксперименты выполнены³ на автоматическом четырёхкружном дифрактометре Simens R3/PC и на автоматическом дифрактометре Bruker AXS SMART 1000.

III. Обсуждение результатов

III.1. Конденсация производных о-фенилендиамина с 4-алкил-2,6-диформилфенолами.

Подробное изучение взаимодействия 2,6-диформил-4-метилфенола и 2,6-диформил-4-трет-бутилфенола с 1,2-диаминобензолом и 1,2-диамино-4,5-диметилбензолом в отсутствие кислотного катализатора показало, что эти реакции протекают аномально и дают два типа продуктов: макроциклические основания Шиффа 1-4 и 2,6-бис-(бензимидазолил)фенолы 5-8.



Увеличение количества о-фенилендиамина, изменение растворителя, введение в реакцию дополнительных восстановителей (гидрохинона и аскорбиновой кислоты) не изменяет соотношение продуктов 4 и 8, а присутствие

¹ Элементный анализ выполнен в лабораториях элементного анализа МГУ и ИНЭОС РАН.

² Масс-спектрометрическое исследование было проведено М.В. Серебряковой (ИБМХ РАН) и к.х.н. Б.Г. Кямелем (ИОХ РАН).

³ Рентгеноструктурные исследования выполнены к х н Г.Г. Александровым в Центре структурных исследований (ИНЭОС РАН)

в реакционной среде окислителя (Йода) приводит с количественным выходом к **8**.

Совокупность этих и литературных данных не оставляет сомнения в том, что на первой стадии образуется [1+1]-основание Шиффа **9**, которое далее подвергается диспропорционированию. Две молекулы возникающего N-(2-гидрокси-3-формилбензил)-1,2-диаминобензола **10** конденсируются, приводя к макроциклу **11** (схема 1).

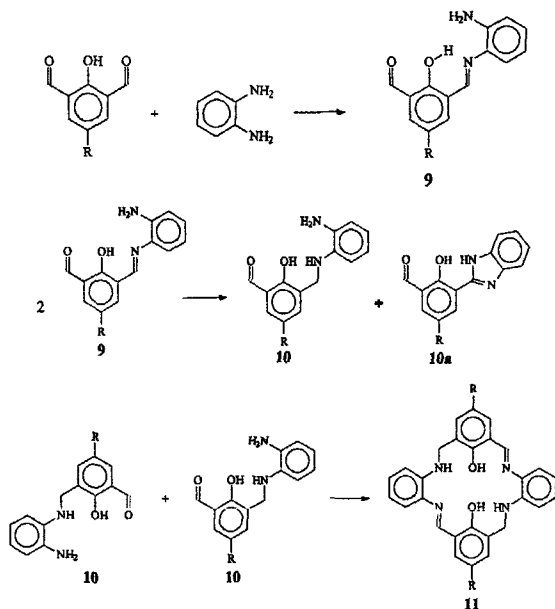
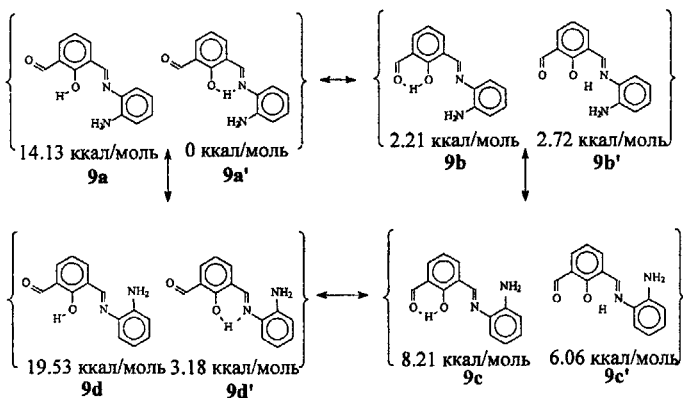


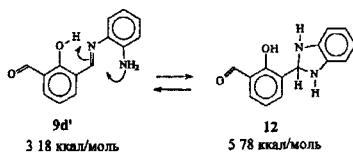
Схема 1.

Теоретическое моделирование рассмотренной последовательности стадий для 2,6-диформилфенола подтверждает предложенную схему. Для этой цели был использован метод функционала плотности с использованием неэмпирически построенного обобщенного градиентного приближения и функционала PBE (Perdew-Burke-Ernzerhoff) и трехэкспонентный базис с добавлением поляризованных функций TZ2P.

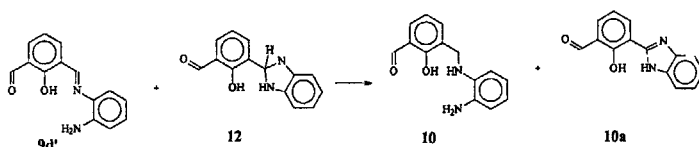
Расчёты показали, что образующееся на первой стадии основание Шиффа **9** (R = H) может существовать в виде четырех конформеров.



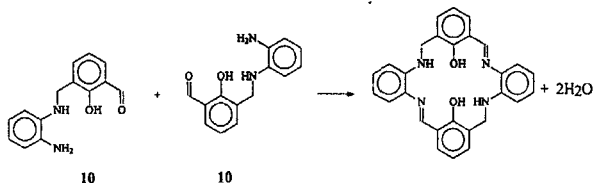
В конформере **9d'** расстояние между атомом азота аминогруппы и атомом углерода иминогруппы (3,5 Å), благоприятно для внутримолекулярной циклизации. Процесс характеризуется ранним переходным состоянием и достаточно высоким активационным барьером 21,9 ккал/моль.



Бензимидазолин **12** легко окисляется до бензимидазола **10a**, восстанавливая при этом **9d'** до диамина **10**, что, по данным расчета, сопровождается выигрышем энергии 27.3 ккал/моль.



Финальная стадия конденсации двух молекул **10** даёт небольшой выигрыш в энтальпии (-0.12 ккал/моль), но благоприятна по энтропии, ΔG° этой реакции составляет -9.15 ккал/моль.



Предложенная полная схема процесса с ключевым интермедиатом **12** правильно описывает все экспериментальные факты и открывает путь для управления процессом, что было далее использовано нами в ряде случаев.

При комнатной температуре в спектре ЯМР- ^1H **4** присутствуют два отдельных сигнала равной интенсивности от протонов групп NH и OH. Этот факт однозначно доказывает, что в растворе два из внутрициклических протонов связаны с кислородами, а два других – с атомами азота. Результаты экспериментов наблюдения ЯЭО показали, что в растворе происходит достаточно быстрый обмен между протонами NH и OH.

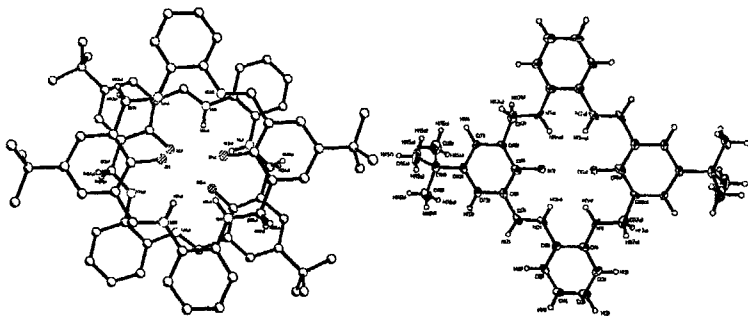


Рис. 1. Строение **4** в кристалле по данным РСА.

В кристалле две плоские кристаллографически независимые молекулы симметрии C_{2h} образуют стопки. В чередующихся слоях (расстояния между слоями равно $c/2=3.45 \text{ \AA}$) молекулы повернуты относительно друг друга на 60° , что минимизирует пространственные взаимодействия между трет-бутильными группами соседних молекул (рис. 1). По всей видимости, плоская структура макроцикла в какой-то степени стабилизируется в результате стэкинг-взаимодействия молекул в кристалле. Длины связей C-N в обоих фрагментах обоих кристаллографически независимых молекул, по данным РСА, близки между собой (изменяются в интервале $1.35\text{-}1.41(1) \text{ \AA}$).

Теоретическое исследование **4** показало, что глобальному минимуму на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) соответствует структура **4a** (рис. 2), где четкая локализация двух внутрициклических протонов на атомах кислорода фенольных групп, участвующих в образовании водородных связей с атомами азота азометиновых фрагментов $\text{CH}=\text{N}$, аналогична найденной для вещества в

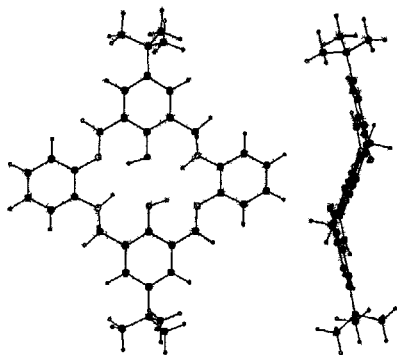


Рис. 2. Строение 4а по данным расчёта.

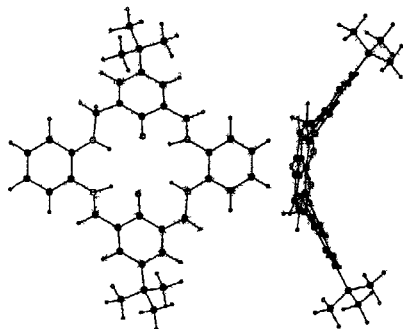


Рис. 3. Строение 4b по данным расчёта. (соответственно). Макроцикл в 4b неплоский и имеет конформацию ванны. Небольшая разность энергий структур 4а и 4b позволяет предполагать, что миграция внутрициклических протонов, обнаруженная для 4 в растворе методом ЯМР, протекает через интермедиат 4b.

Строение 2,6-бис(2-бензимидазолил)-4-фенолов в растворе исследовано методом ЯМР. В спектрах ПМР этих соединений сигналы ОН- и NH-групп наблюдаются в виде одного широкого пика в области около 14 мд. Такое положение сигнала, а также его ширина (около 1 мд) показывает, что подвижные протоны находятся в обмене не только друг с другом, но и с водой, содержащейся в растворителе. Дополнительным подтверждением быстрого обмена является попарная эквивалентность протонов бензимидазольных колец, дающих спектр АА'ВВ'. Наличие широких пиков в ИК-спектре также подтверждает это. Широкие сильные полосы в области 3100 см^{-1} (валентные

растворе. Наблюдается ярко выраженное различие длин связей $\text{CH}=\text{N}$ ($1,303\text{ \AA}$) и CH_2-NH ($1,460\text{ \AA}$). Макроцикл в изолированной молекуле имеет конформацию лестничной ступеньки.

Локальному минимуму на ППЭ, лежащему на $2,63\text{ ккал/моль}$ выше по энергии, отвечает структура 4b (рис. 3), имеющая строение, близкое к цвиттер-ионному, что проявляется в изменении распределения электронной плотности по сравнению с 4а. Все четыре внутрициклических протона в ней локализованы на атомах азота. Длины связей $\text{CH}=\text{N}$ и CH_2-NH несколько выравниваются по сравнению с 4а ($1,329\text{ \AA}$ и $1,463\text{ \AA}$

колебания ОН-группы) и поглощение ν_{NH} (3300 см^{-1}) были зарегистрированы в КВг.

Молекула **8** (рис. 4) имеет по данным РСА три плоских фрагмента, двугранный угол между плоскостями бензимидазолов равен 4.7° , а они в свою очередь образуют с плоскостью фенольного кольца двугранные углы 4.2 и 7.5° соответственно. В молекуле присутствуют две внутримолекулярные водородные связи, которые также способствуют сохранению планарности бензимидазольных и фенольных колец. Присутствие этих связей стабилизирует несимметричное расположение обоих

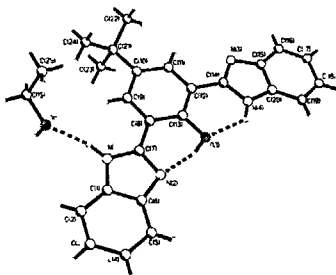
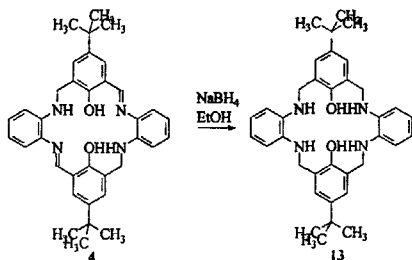


Рис. 4. Строение **8** в кристалле по данным РСА.

гетероциклов в молекуле: протонированные атомы азота бензимидазольных фрагментов ориентированы в разные стороны. Наличие водородной связи с сольватной молекулой спирта приводит к образованию в кристалле цепочек водородно-связанных молекул $\dots\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{H}\dots\text{8}\dots\text{H}-\text{OC}_2\text{H}_5$.

2,6-Бис(2-бензимидазоллил)-4-алкилфенолы представляют собой новый класс лигандов для синтеза комплексов с переходными металлами.

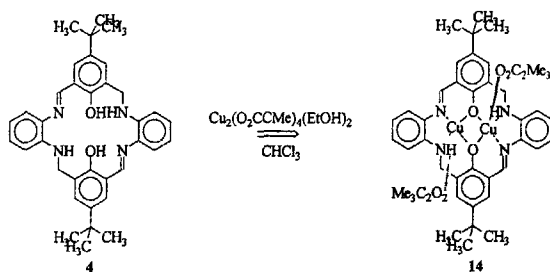
Макроциклические основания Шиффа **1-4** легко восстанавливаются до макроциклических тетрааминов, которые весьма перспективны как лиганды ввиду их высокой гидролитической устойчивости, что выгодно отличает их в этом отношении от исходных оснований Шиффа (так, при восстановлении **4** образуется **13** с выходом 93%).



III.2. Синтез комплексов переходных металлов с макроциклическим основанием Шиффа 4.

Макроциклическое основание Шиффа 4 легко взаимодействует с солями переходных металлов (Cu(II), Ni(II), Co(II), Pd(II), Mn(III)), образуя моно- и биядерные комплексы. Строение полученных веществ изучено с помощью экспериментальных (ЯМР, РСА, ИК-спектроскопия и масс-спектрометрия) и теоретических (квантово-химические расчеты) методов.

Зелёный биядерный комплекс меди(II) 14 с количественным выходом образуется при взаимодействии триметилацетата меди(II) с 4. Он обладает значительной растворимостью в полярных органических растворителях.



Структура комплекса 14 установлена методом РСА (рис. 5). Макроциклический лиганд в 14 находится в кристаллографическом центре

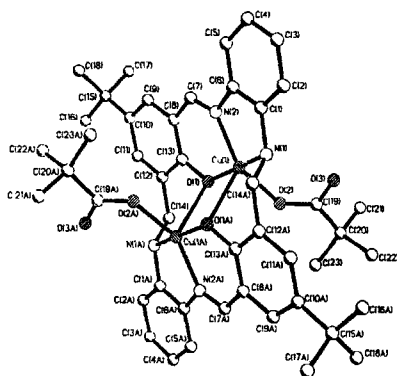


Рис. 5. Структура комплекса 14 на основании данных РСА.

симметрии, в его полости расположены два атома меди на расстоянии 3.159(1) Å, связанные с двумя мостиковыми атомами кислорода фенольных групп макроцикла. Тетрагонально-пирамидальная координация атомов меди в 14 искажена столь сильно, что в данной структуре ее можно рассматривать как тригонально-бипирамидальную с атомами N(1) и O(1) в апикальных позициях и O(1a) O(2) и N(2) в экваториальной плоскости. В соответствии с этим апикальная связь

Cu-O(1) имеет длину 1.896 Å и существенно короче экваториальной Cu-O(1a) (2.278 Å). Пивалатные группы находятся в транс-положении друг к другу относительно плоскости центрального Cu₂O₂-фрагмента. Формально в комплексе можно выделить три плоских фрагмента – центральный Cu₂O₂ и две половинки макроцикла, что приводит к «ступенчатому» строению комплекса.

Теоретическое исследование методом функционала плотности структуры изолированной молекулы **14** показало что, на её ППЭ присутствуют два минимума, отвечающие синглетному состоянию **14a** и триплетному состоянию **14b**, которое лежит на 6,2 ккал/моль выше по энергии. Геометрия синглетного комплекса, полученная в расчёте, сильно отличается от найденной для него в кристалле. Геометрия триплетного комплекса **14b** (рис. 6) сходна с наблюдаемой в кристалле.

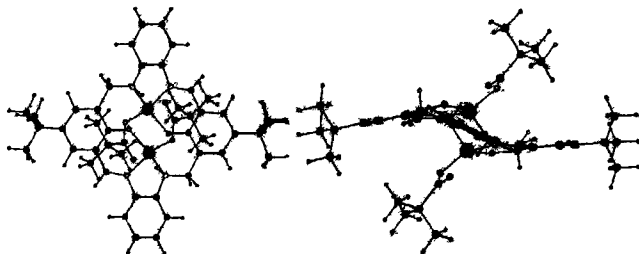
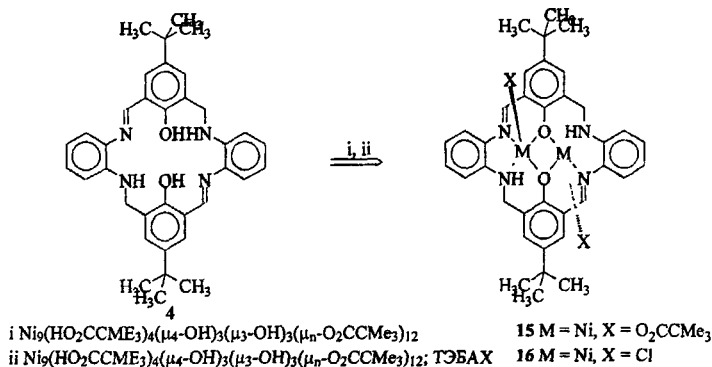


Рис. 6. Структура изолированной молекулы **14b** по данным расчёта.

По данным расчёта молекула имеет centrosymmetrichную структуру, оба атома металла находятся в тетрагонально-пирамидальном окружении из атомов кислорода и азота макроцикла в базальных положениях и атомом кислорода триметилацетатного противоиона в апикальной позиции. Расстояние между атомами металла составляет 3.429 Å, а сами они выведены из базальных плоскостей на 0.956 Å. Макроциклический лиганд имеет конформацию лестничной ступеньки, угол между плоскостями фенольных и о-фенилендиаминовых колец составляет 140°, что согласуется с данными эксперимента.

Для растворов **14** не удаётся получить разрешенных спектров ЯМР вследствие парамагнитных уширений. Такое поведение типично для других ранее описанных биядерных комплексов меди(II) с макроциклическими основаниями Шиффа.

Комплекс **15** образуется при реакции **4** с триметилацетатом никеля(II) в ацетонитриле с выходом 52%. При проведении этой реакции в хлороформе в присутствии хлорида триэтилбензиламмония (ТЭБАХ) с выходом 25% выделяется комплекс **16** в результате *in situ* обмена противоионов в комплексе **15**.



Теоретическое исследование комплекса **16** дало исключительно интересный

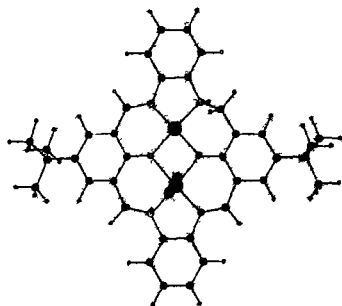


Рис. 7. Структура комплекса **16a** по данным расчёта.

результат. Глобальному минимуму ППЭ соответствует триплетное состояние **16a** (рис. 7), в котором атомы никеля не эквивалентны. Они находятся в двух симметричных полостях макроциклического лиганда на расстоянии 2.91 Å друг от друга. Один атом никеля имеет плоско-квадратное окружение из двух атомов кислорода в *cis*-положении и двух атомов азота (иминный и аминный). Другой атом

металла имеет октаэдрическое окружение, состоящие из двух атомов кислорода и двух атомов азота лиганда, а в апикальных позициях находятся два атома хлора на расстоянии примерно 2.5 Å. В целом макроциклический лиганд имеет конформацию чаши, а плоскости фенольных колец образуют угол около 135°. К сожалению, на этом этапе нам не удалось получить монокристалл, пригодный для РСА, но исследования в этом направлении продолжаются.

В синглетном комплексе **16b**, лежащем на 18.89 ккал/моль выше по энергии (рис. 8), атомы никеля также не эквивалентны, при этом один из атомов никеля

находится в искаженно-октаэдрическом окружении, а другой – в искаженном пентагонально-пирамидальном окружении.

Анализ распределения электронной плотности в 14 и 16 показывает, что

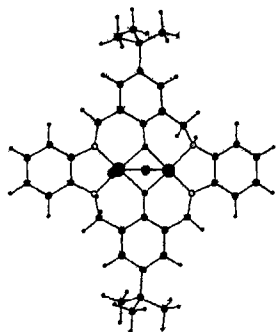
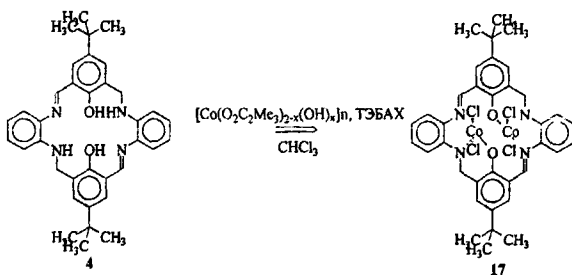


Рис. 8. Структура комплекса 16b по данным расчёта.

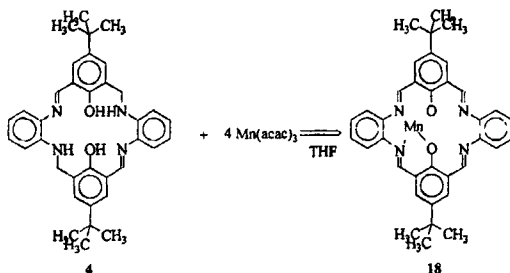
положительный заряд ионов металла существенно делокализован в лиганде, который таким образом выполняет роль электронного резервуара по отношению к атомам металла.

Для получения биядерного комплекса кобальта(III) была использована методика (R. Dreos et al. *Inorg. Chim. Acta*, 2003, 349, 239). Для обмена триметилацетатных

противоионов в реакцию вносили ТЭБАХ. В результате с выходом 64% выделен комплекс трехвалентного кобальта 17, содержащий хлоридные противоions.

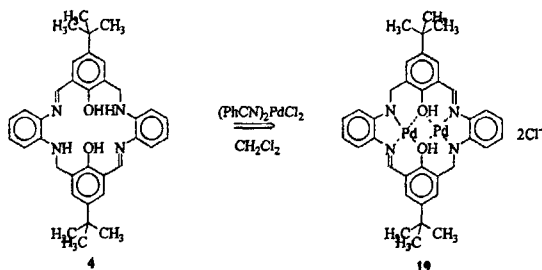


При взаимодействии ацетилацетоната марганца(III) с 4 в абсолютном дегазированном тетрагидрофуране (ТГФ) с выходом 39% получен моноядерный комплекс сопряженного антиароматического макроцикла 18.



В данной реакции ионы марганца(III) выступают в качестве мягкого окислителя, и в процессе реакции происходит дегидрирование исходного макроциклического лиганда.

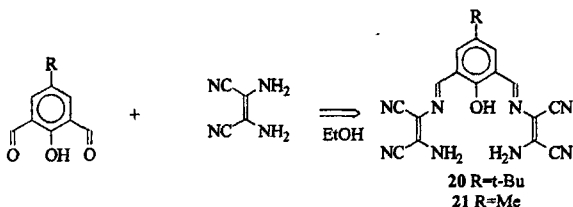
При взаимодействии дихлорида бис(бензонитрил)палладия с **4** при комнатной температуре с выходом 71% образуется диамагнитный биядерный комплекс **19**, строение которого однозначно подтверждается спектрами ЯМР.



Согласно данным ЯМР-¹H комплекс имеет симметричное строение с двумя эквивалентными атомами металла. Резонансные сигналы ¹H смещены в слабое поле по сравнению со спектром лиганда. Присутствие сигнала OH-группы при 13.65 м.д. и отсутствие сигнала NH-протонов, равно как наличие в ИК-спектре полосы ν_{OH} при 3200 см⁻¹ и отсутствие полосы ν_{NH} показывают, что, в отличие от других комплексов, палладий предпочитает связываться с более мягкими атомами азота, но не кислорода, которые остаются протонированными.

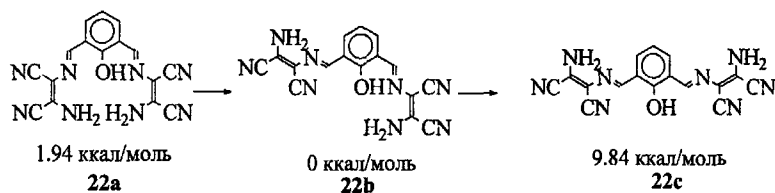
III.3. Конденсация 4-алкил-2,6-диформилфенолов с 2,3-диаминомалеодинитрилом и получение комплексов новых полидентатных оснований Шиффа **20**.

Реакции 2,6-диформил-4-алкилфенолов с 2,3-диаминомалеодинитрилом в отсутствие ионов металлов независимо от соотношения реагентов приводит к образованию ациклических продуктов [1+2] конденсации **20** и **21** с выходом до 75%.



В результате проведённого исследования установлено, что диамины, в которых аминогруппы включены в цепь прямого полярного сопряжения, ведут себя аномально в реакциях конденсации с дикарбонильными соединениями в отличие от алифатических диаминов, изученных ранее. Это даёт возможность собирать укрупнённые блоки для последующего синтеза лигандов несимметричного строения на основе таких диаминов. Продукты [1+2] конденсации в подобных реакциях в индивидуальном виде до сих пор выделить не удавалось.

Теоретическое исследование модельного соединения **22** показало, что на его ППЭ существует три минимума. Термодинамически наиболее выгоден *цис,транс*-конформер **22b**. *Цис,цис*-конформер **22a** лежит выше по энергии на 1.94 ккал/моль. Наименее устойчив *транс,транс*-конформер **22c**. В соответствии с этим для **20** и **21** можно ожидать сосуществования в растворе *цис,транс*- и *цис,цис*-конформеров.

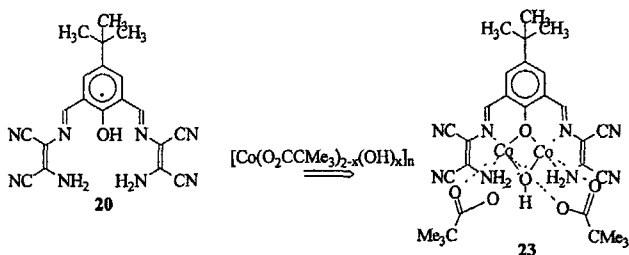


Основания Шиффа **20** и **21** могут выступать в качестве пентадентатных лигандов и образовывать биядерные комплексы с различными переходными металлами. Изучение структуры **22** показало, что во внутреннюю полость этого соединения могут быть включены один или два катиона переходных металлов (одинаковых или разных). Благодаря наличию у этого соединения нитрильных групп возможно построение супрамолекулярных структур на его основе.

Сочетание использованных квантово-химических расчётов высокого уровня с экспериментальными методами установления строения молекулы даёт возможность более полно исследовать структуру сложных комплексов и получать сведения о механизмах реакций, что и было успешно использовано в данной работе. Квантово-химические расчёты использовались не только с целью более чёткой интерпретации результатов, но в ряде случаев также на

предварительном этапе с целью прогнозирования результатов эксперимента и его целенаправленного планирования.

Реакция двух эквивалентов триметилацетата кобальта(II) с **20** в этилацетате при комнатной температуре приводит к образованию биядерного комплекса **23** с выходом 76%.



По данным теоретического исследования комплекса **23** глобальному минимуму на его ППЭ отвечает триплетный комплекс **23a** (рис. 9). Атомы металла находятся в октаэдрическом окружении, образованном атомами азота лиганда (иминный и аминный) в цис-позициях, и фенольного атома кислорода, а

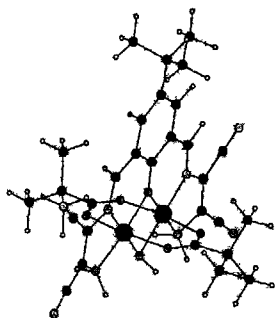


Рис. 9. Структура комплекса **23a** по данным расчёта.

также координированной гидроксигруппы в базальной плоскости. В апикальных позициях в транс-положении друг к другу находятся два атома кислорода триметилацетатных противоионов, которые в данном случае выступают как бидентатно-мостиковые лиганды.

Локальный минимум синглетного комплекса **23b** лежит на 16,48 ккал/моль выше по энергии.

После перекристаллизации **23** из ДМФА два мостиковых бидентатных триметилацетатных лиганда отщепляются от двух молекул **23** в виде молекул триметилуксусной кислоты за счет депротонирования двух групп NH_2 , и образуется тетраядерный комплекс **24** с выходом 80% в виде черно-фиолетовых кристаллов.

Структура этого комплекса установлена методом РСА (рис. 10). Она построена из нейтральных тетраядерных комплексов и сольватных молекул

По данным теоретического исследования структуры комплекса **25**, на ППЭ существует два минимума, отвечающие триплетному и синглетному состояниям молекулы. Триплетный комплекс **25a** (рис. 11) имеет симметричное строение. Органический лиганд сильно искажён. Атомы металла находятся в октаэдрическом окружении, образованном атомами азота лиганда (иминный и аминный) в *цис*-позициях и фенольного атома кислорода, а также координированной гидроксигруппы в базальной плоскости. В апикальных позициях в *транс*-положении друг к другу находятся два атома кислорода триметилацетатных противоионов, которые в данном случае выступают как бидентатно-мостиковые лиганды.

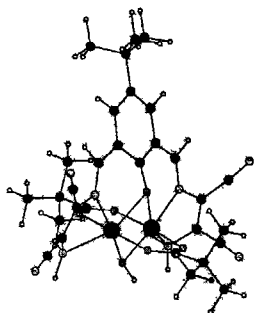
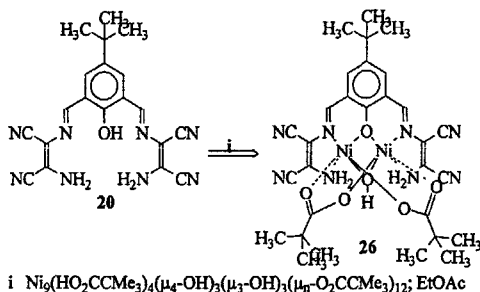


Рис. 11. Структура комплекса **25a** по данным расчёта.

Локальный минимум синглетного комплекса **25b** лежит на 5.95 ккал/моль выше по энергии.

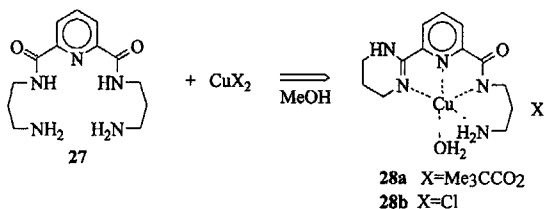
При взаимодействии **20** с триметилацетатом никеля(II) в этилацетате при комнатной температуре образуется комплекс **26** с выходом 34%.



III.4. Синтез несимметричных лигандов и их комплексов.

Полидентатный лиганд **27**, образующийся с количественным выходом при взаимодействии диметилового эфира 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты с 1,3-диаминопропаном, взятым в большом избытке (S. Brooker et al. *Polyhedron*, 1999, **18**, 679), интересен как возможный предшественник в синтезе несимметричных макроциклических оснований Шиффа. При реакции **27** с одним или двумя

эквивалентами триметилацетата меди(II) в метаноле происходит внутримолекулярная циклизация и образуются моноядерные комплексы соответствующего тетрагидропиримидина **28a** и **28b**.



Структура **28b** по данным РСА построена из комплексных катионов (рис. 12)

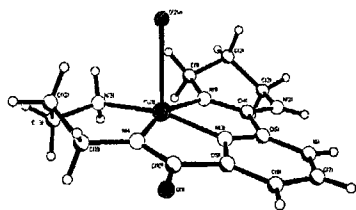
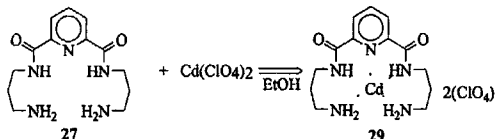


Рис. 12. Структура катиона **28b** по данным РСА.

и анионов хлора, связанных в кристалле водородными связями и межкатионными взаимодействиями. Атом меди имеет искаженную квадратно-пирамидальную координацию с четырьмя атомами азота в основании пирамиды макроциклического лиганда (межатомные расстояния Cu-N лежат в интервале

1.955(7)-2.017(8) Å) и молекулой воды в апикальной позиции (расстояние Cu-O составляет 2.482(8) Å). Атом меди и атом кислорода молекулы воды удалены от плоскости четырёх атомов азота основания пирамиды на 0.16 Å и 2.61 Å соответственно.

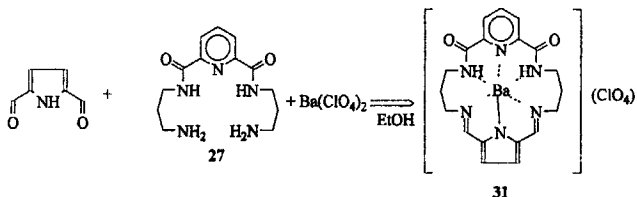
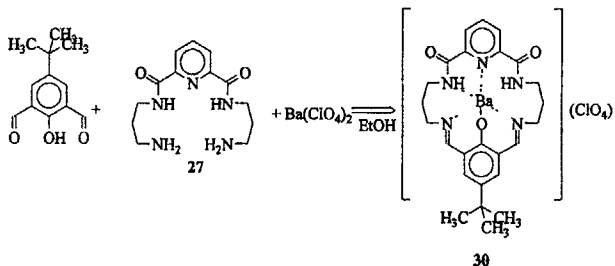
При конденсации **27** с 2,6-диформил-4-*трет*-бутилфенолом в присутствии перхлората кадмия в качестве единственного продукта с выходом 63% образуется моноядерный комплекс **29**, который практически нерастворим, а поэтому сразу же удаляется из сферы реакции и не вступает в дальнейшие превращения.



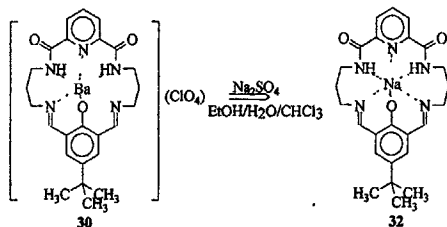
Конденсацию с образованием макроцикла несимметричного строения удалось провести в присутствии иона бария. При взаимодействии **27** с 2,6-

диформил-4-трет-бутилфенолом в спирте при кипячении в присутствии перхлората бария образуется бариевый комплекс **30** с выходом 90%. 2,5-Диформилпиррол в аналогичных условиях образует с **27** комплекс **31** с выходом 48%.

Таким образом, наиболее оптимальный подход при сборке несимметричных лигандов включает сочетание бестемплатной конденсации на первом этапе с темплатным синтезом на втором.



При обработке суспензии **30** в спирте водным раствором сульфата натрия происходит замена иона бария и образуется натриевая соль несимметричного макроциклического основания Шиффа **32**. Макроциклический лиганд ведет себя по отношению к иону натрия подобно краун-эфиру или криптанду.



Полученные бариевые и натриевый комплексы новых макроциклических полидентатных лигандов несимметричного строения открывают интересные возможности для получения гетеробиядерных комплексов переходных металлов.

Выводы.

1. Разработан новый подход к селективному синтезу макроциклических оснований Шиффа из 2,6-диформил-4-алкилфенолов с использованием ароматических диаминов.
2. Получены новые типы полидентатных лигандов: 2,6-бис(бензимидазол-2-ил)-4-алкилфенолов и 2,6-бис(1,2-дициано-1-аминовинилимино)-4-алкилфенолов.
3. Синтезирована серия гомоби- и моноядерных комплексов никеля(II), кобальта(III), меди(II), палладия(II), марганца(II) новых макроциклических и ациклических лигандов, изучено строение полученных продуктов.
4. Разработан комбинированный подход к направленному синтезу несимметричных макроциклических оснований Шиффа, содержащих мягкий и жёсткий координационные центры на основе 2,6-бис(3-аминопропил-аминокарбонил)пиридина и дикарбонильных соединений, и их комплексов.
5. Изучены структуры полученных соединений методом функционала плотности и проведено сравнение данных теоретического исследования с данными экспериментов в растворе (ЯМР) и монокристалле (РСА).
6. Исследован механизм конденсации 2,6-диформилфенола с о-фенилендиамином методом функционала плотности.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Ю.А.Устынюк, Н.Е.Борисова, В.М.Носова, М.Д.Решетова, С.С.Талисманов, С.Е.Нефедов, Г.Г.Александров, И.Л.Еременко, И.И.Моисеев "Биядерные и полядерные комплексы переходных металлов с макроциклическими лигандами. 2. Новое макроциклическое основание Шиффа в реакции-4-трет.бутил-2,6-диформилфенола с 1,2-диаминобензолом. Синтез, структурное, спектральное и теоретическое исследование" // *Изв. АН, Сер. хим.*, 2002, 454-463.
2. N.E.Borisova, Yu.A.Ustyuyuk, M.D.Reshetova, G.G.Aleksandrov, I.L.Eremenko, I.I.Moiseev "New polydentate Schiff bases in the reaction of 2,6-diformyl-4-alkylphenols with 2,3-diaminomaleodinitrile and their cobalt complexes" // *Mendeleev Commun.*, 2003, №5, 202-204.

3. Borisova N.E., Nosova V.M., Reshetova M.D., Ustynyuk Yu.A. "Macrocyclic Schiff base from 1,3-diformyl-5-t.butyl-2-hydroxybenzene and o-phenylenediamine" // Abstracts. "New attainment of NMR for structural researches" Kazan, 2000, p. 87.
4. A.Yu.Chernyadyev, N.E.Borisova "Chemical models of active sites of metalloenzymes. New approaches to the synthesis of transition metal complexes with macrocyclic Schiff bases" // Abstracts. Humboldtian Conference Biomedical Science 2001, Moscow, p. 18.
5. N.E.Borisova, Yu.A.Ustynyuk, M.D.Reshetova, G.G.Alexandrov, I.L.Eremenko, I.I.Moiseev "New macrocyclic Schiff-bases from 2,6-diformyl-4-alkylphenols and their complexes. Synthesis and structure" // Abstracts. The 10th IUPAC Symposium on Macromolecules Metal Complexes, 2003, Moscow, p. 61.
6. N.E.Borisova, Yu.A.Ustynyuk, M.D.Reshetova, G.G.Alexandrov, I.L.Eremenko, I.I.Moiseev "New complexes of polydentate unsymmetrical Schiff-bases. Synthesis and structure" // Abstracts. The 10th IUPAC Symposium on Macromolecules Metal Complexes, 2003, Moscow, p. 99.
7. Н.Е.Борисова, Ю.А.Устынюк, М.Д.Решетова, Г.Г.Александров, И.Л.Еременко, И.И.Моисеев "Новые комплексы несимметричных макроциклических оснований Шиффа. Синтез и свойства" // Тезисы докладов. XXI Международная Чугаевская конференция по координационной химии. 2003, Киев, с. 206.
8. Н.Е.Борисова, Ю.А.Устынюк, М.Д.Решетова, Г.Г.Александров, И.Л.Еременко, И.И.Моисеев "Новые макроциклические основания Шиффа из 2,6-диформил-4-алкилфенолов и их комплексы" // Тезисы докладов. XXI Международная Чугаевская конференция по координационной химии. 2003, Киев, с. 207.



Vertical text on the left margin, possibly bleed-through from the reverse side of the page.



Принято к исполнению 21/11/2003
Исполнено 21/11/2003

Заказ № 443
Тираж: 140 экз

ООО «НАКРА ПРИНТ» ИНН 7727185283
Москва, Балаклавский пр-т, 20-2-93
(095) 318-40-68
www.autoreferat.ru

2005-H
19101

19101