

На правах рукописи

МОРДОВИНА НАТАЛЬЯ ИГОРЕВНА

**СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
МЕТАЛЛОВ III ГРУППЫ
С ПРОИЗВОДНЫМИ ПИРИДОПИРИМИДИНА**

(02.00.01 - неорганическая химия)

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва-2004

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

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор Б.Е.Зайцев

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор Ю.Я. Харитонов
доктор химических наук, профессор В.В. Фомичев

Ведущая организация:

Московский педагогический государственный университет

Защита состоится «15» июня 2004г. в 15 час. 30 мин. на заседании Диссертационного совета Д.212.203.11 в Российском университете дружбы народов по адресу: 117302, Москва, ул. Орджоникидзе, 3, зал № 2.

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

Автореферат разослан «11» мая 2004г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук, доцент



В.В.КУРИЛКИН

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы. Эффективность применения координационных соединений в фармакологии, в биологии, в аналитической химии, в катализе в определенной степени зависит от состояния исследования комплексов, содержащих новые лиганды с важнейшими функциональными группами, а также фрагменты, входящие в состав биологически активных соединений.

Известна роль координационных соединений элементов III В группы во многих областях теоретической и прикладной химии. Производные пиридо[1,2-а]пиримидина обладают широким спектром биологической активности, например, антимикробными и психотропными свойствами, и содержат гетероциклический (пиридиновый) атом азота и такие заместители как гидроксильную, amino- и карбонильную группы. Производные пиридо[1,2-а]пиримидина способны к таутомерным и кислотно-основным превращениям и являются перспективными новыми лигандами, в определенной степени аналогичными производным хинолина, в частности 8-гидроксихинолина. Характерным отличием пиридопиримидинов по сравнению с хинолинами является наличие перидициклического атома азота.

Исследования по изучению комплексообразования пиридопиримидинов с металлами и установлению взаимосвязи их электронного и пространственного строения с физико-химическими свойствами в литературе практически отсутствуют за исключением нескольких работ, выполненных на кафедре общей химии РУДН

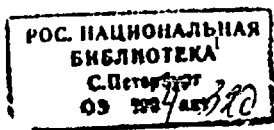
Исходя из вышесказанного, изучение координационных соединений металлов с пиридопиримидинами является актуальной проблемой.

Постановка задачи и цели исследования. Анализ литературных данных показал, что в последние десятилетия наблюдается повышенный интерес к изучению строения и свойств некоторых пиридопиримидинов, содержащих гидроксильные и аминогруппы. Однако координационные соединения металлов с этими лигандами практически не изучены. Исходя из этого, *целью* настоящей работы явилась разработка методик синтеза координационных соединений металлов III В группы с производными пиридо[1,2-а]пиримидина и установление закономерностей, связывающих физико-химические свойства полученных комплексов с особенностями их электронного и пространственного строения.

Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

а) разработать методики синтеза и выделить координационные

* В руководстве работой принимала участие к.х.н. доцент Ковальчукова О.В.



соединения; б) получить набор физико-химических данных выделенных комплексов; в) установить связь между их свойствами и строением.

В работе были использованы химические, физические и физико-химические методы исследования: химический, кристаллооптический, рентгеноструктурный анализы; ИК и электронная спектроскопия; квантово-химические расчеты.

Научная новизна. Разработаны методики синтеза координационных соединений металлов III В группы с производными пиридо[1,2-а]пиримидина, содержащими гидроксильные и аминогруппы в качестве заместителей, по которым выделено и идентифицировано 20 новых соединений и 2 кислотосоль. Получена совокупность экспериментальных и расчетных характеристик исходных органических соединений и синтезированных комплексов рентгеноструктурными, спектроскопическими, квантово-химическими методами. Установлены закономерности, связывающие полученные в работе физико-химические свойства и особенности строения металлокомплексов. Показано, что тип комплекса определяется числом и положением функциональных групп заместителей в пиридопиримидиновой системе. В зависимости от условий синтеза лиганды входят во внутреннюю сферу координационного соединения в нейтральной или анионной форме соответствующего таутомера. Определены константы образования ряда металлокомплексов. Выделены монокристаллы некоторых органических молекул, использованных в качестве лигандов, и определены их молекулярные и кристаллические структуры.

Научное и прикладное значение. Теоретические, экспериментальные результаты и выводы вносят определенный вклад в координационную химию элементов III В группы и металлокомплексов производных пиридо[1,2-а]пиримидина. Они могут использоваться для исследования родственных соединений и для разработки эффективных методик в аналитической химии. Результаты работы войдут в справочники и соответствующие обзоры. Полученные данные используются в лекционных и практических курсах РУДН (на кафедрах общей, неорганической и органической химии), в Московском педагогическом государственном университете, а также могут быть использованы в Институте общей и неорганической химии РАН им. Н.С. Курнакова, НИИ Фармакологии РАМН.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены и обсуждены на XX Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Ростов-на-Дону, 2001 г.), III Национальной кристаллохимической конференции (Черноголовка, 2003 г.), XXXV, XXXVIII и XXXIX Всероссийских научных конференциях по проблемам - физики, химии, математики, информатики и методики преподавания (Москва, 1999, 2002 и 2003г.г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 8 работ.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, трех глав обсуждения результатов, выводов и списка литературы. Диссертация изложена на 205 страницах машинописного текста, включая 60 рисунков и 45 таблиц. Библиография 122 наименования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными веществами в синтезе комплексных соединений были гексагидраты хлоридов и нитратов скандия(Ш), иттрия(Ш), лантана(Ш) и празеодима(Ш) марки «х.ч.». В качестве лигандов использованы 2,4-диметил-9-гидроксипиридо[1,2-а]пиримидиний перхлорат ($\text{HL}^{\text{I}}\text{ClO}_4$); 2,4-диметил-3-хлор-9-гидроксипиридо [1,2-а] пиримидиний перхлорат ($\text{HL}^{\text{II}}\text{ClO}_4$); 2,4-диметил-3-хлорпиридо[1,2-а]пиримидиний перхлорат ($\text{L}^{\text{III}}\text{ClO}_4$); 2-метил-9-гидроксипиридо[1,2-а]пиримидин-4-он (HL^{IV}); 2-метил-8-нитро-9-гидроксипиридо[1,2-а]пиримидин-4-он (HL^{V}); 2-метил-8-амино-9-гидроксипиридо[1,2-а]пиримидин-4-он (HL^{VI}); 2-метил-3-гидроксипиридо[1,2-а]пиримидин-4-он (HL^{VII}); 2-метил-3-аминопиридо[1,2-а]пиримидин-4-он (L^{IX}) (табл.1), любезно предоставленные старшим научным сотрудником НИИ Фармакологии РАМН к.х.н. Никитиным С.В.

Таблица 1.

Производные пиридо[1,2-а]пиримидина, используемые в работе

Формула лиганда	R ₁	R ₂	L	Формула лиганда	R ₁	R ₂	R ₃	L
	ОН	Н	$\text{HL}^{\text{I}}\text{ClO}_4$		ОН	Н	Н	HL^{IV}
	ОН	Cl	$\text{HL}^{\text{II}}\text{ClO}_4$		ОН	Cl	Н	HL^{V}
	Н	Cl	$\text{L}^{\text{III}}\text{ClO}_4$		ОН	Н	NO ₂	HL^{VI}
					ОН	Н	NH ₂	HL^{VII}
				Н	ОН	Н	HL^{VIII}	
				Н	NH ₂	Н	L^{IX}	

Синтез комплексных соединений проводился из нейтральных или щелочных (рН=8) этанольных растворов. Из подкисленных растворов лигандов выделены цвиттер-ионная протонированная форма $\text{H}(\text{HL}^{\text{V}})_2\text{ClO}_4$, а также ацидосоли $(\text{HL}^{\text{IX}})^+\text{Cl}^-$ и $(\text{HL}^{\text{IX}})^+\text{NO}_3^-$.

Химический анализ на металлы проводился гравиметрическим методом (весовая форма — M_2O_3) и -комплексометрическим титрованием; на азот, углерод, водород и хлор — микрометодами. Формулы выделенных соединений приведены в табл. 2.

Таблица 2.

Состав синтезированных комплексных соединений и солей

№	Формулы	№	Формулы
I	$\text{Sc}(\text{L}^{\text{I}}\text{ClO}_4)_2\text{NO}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$	XII	$\text{Sc}(\text{L}^{\text{V}}\text{Cl}_2) \times 3\text{H}_2\text{O}$
II	$\text{Y}(\text{L}^{\text{I}}\text{ClO}_4)(\text{NO}_3)_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$	XIII	$\text{La}(\text{L}^{\text{V}}\text{Cl}_2) \times 5\text{H}_2\text{O}$
III	$\text{La}(\text{L}^{\text{I}}\text{ClO}_4)(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$	XIV	$\text{Pr}(\text{L}^{\text{V}}\text{Cl}_2) \times 5\text{H}_2\text{O}$
IV	$\text{Sc}(\text{L}^{\text{II}}\text{ClO}_4)_2\text{NO}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$	XV	$\text{La}(\text{L}^{\text{VI}}\text{Cl}_2) \times 7\text{H}_2\text{O}$
V	$\text{Sc}(\text{L}^{\text{II}}\text{ClO}_4)_2\text{Cl} \times 3\text{H}_2\text{O}$	XVI	$\text{Sc}(\text{L}^{\text{VII}}\text{NO}_3)_2 \times 5\text{H}_2\text{O}$
VI	$\text{Y}(\text{L}^{\text{II}}\text{ClO}_4)(\text{NO}_3)_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$	XVII	$\text{Sc}(\text{L}^{\text{VIII}}\text{Cl}_2) \times 3\text{H}_2\text{O}$
VII	$\text{La}(\text{L}^{\text{II}}\text{ClO}_4)(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$	XVIII	$\text{La}(\text{L}^{\text{VIII}}\text{Cl}_2) \times 6\text{H}_2\text{O}$
VIII	$\text{Sc}(\text{L}^{\text{III}}\text{ClO}_4\text{Cl}_2) \times 4\text{H}_2\text{O}$	XIX	$\text{La}(\text{L}^{\text{IX}}\text{Cl}_2) \times 5\text{H}_2\text{O}$
IX	$\text{La}(\text{L}^{\text{III}}\text{ClO}_4\text{Cl}_2) \times 6\text{H}_2\text{O}$	XX	$\text{Pr}(\text{L}^{\text{IX}}\text{Cl}_2) \times 3\text{H}_2\text{O}$
X	$\text{Sc}(\text{L}^{\text{IV}}\text{Cl}_2) \times 8\text{H}_2\text{O}$	XXI	$(\text{HL}^{\text{IX}})^+\text{Cl}^-$
XI	$\text{La}(\text{L}^{\text{IV}}\text{Cl}_2) \times 8\text{H}_2\text{O}$	XXII	$(\text{HL}^{\text{IX}})^+\text{NO}_3^-$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

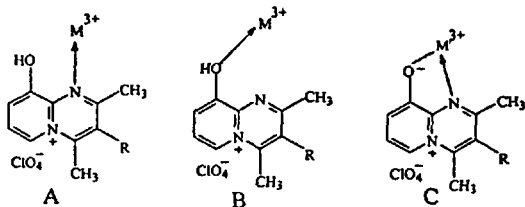
Элементы III В группы - Sc(III), Y(III), La(III) и Pr(III) - заметно различаются величинами их ионных потенциалов (отношение заряда к ионному радиусу), а также средними значениями суммы трех потенциалов ионизации. Эти параметры, а также природа органического лиганда и характер неорганического аниона исходной соли обуславливают состав внутренней сферы и стабильность координационных соединений.

Исходя из строения и свойств используемых в работе производных пиридопиримидина, целесообразно разделить их на три группы:

1. Соединения, содержащие пиридо[1,2-а]пиримидиниевые катионы. Особенностью этого типа молекул является их существование в виде прочных ионных пар L^+ClO_4^- ($\text{HL}^{\text{I}}\text{ClO}_4$, $\text{HL}^{\text{II}}\text{ClO}_4$, $\text{L}^{\text{III}}\text{ClO}_4$).
2. Пиридопиримидины, содержащие гидроксильную группу в пиридиновом кольце и карбонильную группу в пиримидиновом кольце ($\text{HL}^{\text{IV}} - \text{HL}^{\text{VII}}$).
3. Лиганды, содержащие гидроксильную или аминогруппу в пиримидиновом кольце в орто-положении к карбонильной группе (HL^{VIII} , L^{IX}).

*Координационные соединения Sc(III), Y(III) и La(III)
с производными перхлората пиридоπ,2-а/пиримидиния
($\text{HL}^{\text{I}}\text{ClO}_4$, $\text{HL}^{\text{II}}\text{ClO}_4$, $\text{L}^{\text{III}}\text{ClO}_4$)*

Исходя из полифункциональности исходных молекул HL_iClO_4 , $\text{HL}^{\text{II}}\text{ClO}_4$ как лигандов, следует ожидать следующие способы координации (A, B, C):



В процессе синтеза координационных соединений выделены монокристаллы. $HL^{II}ClO_4$ и определены их молекулярная и кристаллическая структуры (рис. 1).

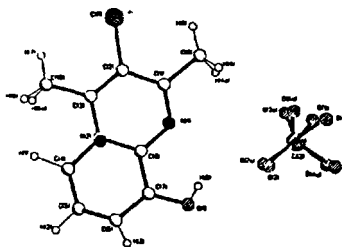


Рис. 1. Кристаллическая структура $HL^{II}ClO_4$

Структурными единицами молекул в кристаллическом состоянии являются пиридопиримидиниевые катионы в гидроксиформе и перхлорат-анионы, находящиеся от них на расстоянии 2.77 - 3.11 А, которое обуславливает сильное электростатическое взаимодействие между структурными единицами. В катионе HL^+ заряд делокализован по атомам гетероароматической пиридопиримидиновой системы, узловой атом азота находится в sp^2 -состоянии, сумма валентных углов 360° .

Для определения критериев существования органических соединений первой группы в нейтральных и ионных формах были исследованы их электронные спектры поглощения в зависимости от рН-среды. Установлено, что нейтральная форма $HL^I ClO_4$ характеризуется длинноволновыми полосами 347 нм ($lg\epsilon = 3.87$) и 260 нм ($lg\epsilon = 3.53$). Характеристикой депротонированной формы L^{II} является bathochromное смещение длинноволновой полосы 347 нм до 371 нм ($lg\epsilon = 3.94$) и рост интенсивности полосы 260 нм ($\Delta lg\epsilon = 0.60$). При протонировании длинноволновая полоса 347 нм гипсохромно смещается до 342 нм ($lg\epsilon = 3.96$), а полоса 260 нм исчезает.

В случае $HL^{II}ClO_4$ нейтральная форма характеризуется полосами 350 нм ($lg\epsilon = 3.82$) и 260 нм ($lg\epsilon = 4.15$), анионная форма - полосой 381 нм ($lg\epsilon = 3.93$). Оба процесса обратимы, а наличие изобестических точек в том и другом случае свидетельствует о равновесии двух форм.

* Рентгеноструктурный анализ проводился в ИОНХ РАН д.х.н. Палкиной К.К. и к.х.н. Кузьминой Н.Е., а также в НИИ ФХ РАН д.х.н. Бельским В.Х. и к.х.н. Сташем А.И.

** Квантово-химические расчеты выполнены по методу ППП к.х.н., доцентом кафедры общей химии РУДН Рябовым М.А.

Определены константы протезирования и депротонирования $HL^I ClO_4$ и $HL^II ClO_4$, которые приведены в табл. 3.

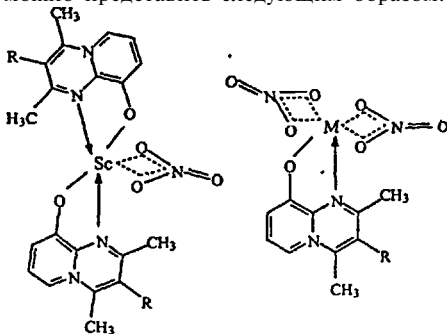
Таблица 3

Кислотно-основные характеристики $HL^I ClO_4$ и $HL^II ClO_4$ и константы образования комплексных соединений ML_2

Соединение	Кислотно-основные характеристики		Константы образования $lg\beta(ML_2)$		
	pK_a	pK_b	$M=Sc(III)$	$M=Y(III)$	$M=La(III)$
$HL^I ClO_4$	11.07 ± 0.16	5.64 ± 0.63	10.21 ± 0.54	10.42 ± 0.35	10.69 ± 0.50
$HL^II ClO_4$	8.51 ± 0.56	4.07 ± 0.17	10.42 ± 0.49	10.60 ± 0.41	10.83 ± 0.21

Согласно данным химического анализа и положению полос поглощения в ЭСП суспензий комплексов в вазелиновом масле сделано заключение, что лиганды $HL^I ClO_4$ и $HL^II ClO_4$ входят в состав комплексов в депротонированной форме.

С учетом координационного числа центрального атома и потенциальных мест координации лигандов схему координации связей можно представить следующим образом:



$R=H(HL^I ClO_4)$;
 $R=Cl(HL^II ClO_4)$

$M=Y(III), La(III)$

В пользу координации через атом кислорода депротонированной гидроксильной группы свидетельствует bathochromный сдвиг $\Delta\lambda$ длинноволновой полосы в ЭСП комплексных соединений по сравнению с ЭСП нейтральных лигандов и гипсохромный сдвиг по сравнению с ЭСП свободного аниона. Однако величина смещения $\Delta\lambda$ ДП при этом меньше, чем $\Delta\lambda$ для свободного аниона. Это различие можно объяснить ковалентным характером связи М-Ю и координацией металла с циклическим атомом азота.

В ИК-спектрах комплексов появляются интенсивные полосы поглощения в области $1550-1569 \text{ см}^{-1}$. Это свидетельствует об участии циклического атома азота в координации. Известно, что критерием координации циклического атома азота в пиридинах и пиримидинах является смещение в высокочастотную область полос, валентных колебаний С-С и С-N-связей, либо резкое увеличение интенсивности полос этих связей. В ИК-спектрах выделенных комплексов наблюдается рост интенсивности полос $1550-1569 \text{ см}^{-1}$. Координация через атомы

кислорода и азота приводит к образованию пятичленного металлохелатного цикла, стабилизирующего комплексные соединения.

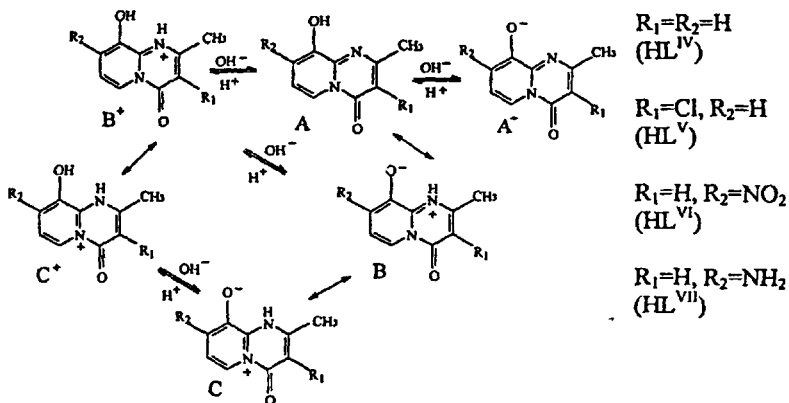
Полосы при 1490-1530 и 1320-1365 см^{-1} в ИК-спектрах комплексов относятся к бидентатно координированным нитрато-группам. Поглощение в области 3000-3400 см^{-1} подтверждает присутствие молекул воды в составе комплексных соединений. Сохранение формы и положения полос валентных колебаний перхлорат-анионов при переходе от некоординированного лиганда к комплексам свидетельствует о сохранении прочной ионной пары L^+ClO_4^- и неучастии перхлорат-иона в координации с металлами.

Спектрофотометрически, методом насыщения, в водно-этанольных растворах определены эффективные константы образования lgs. Как видно из табл. 3, наблюдается тенденция увеличения стабильности комплекса с увеличением атомной массы металла. Константы образования комплексов, Sc(III), Y(III) и La(III) с производными пиридопиримидина на несколько порядков меньше, чем константы образования комплексов этих металлов с 8-гидроксихинолином ($\lg\beta = 13-17$). Такое различие, вероятно всего, обусловлено катионной формой пиридопиримидинового лиганда.

ИК-спектр соединения $\text{L}^{\text{III}}\text{ClO}_4$ характеризуется набором частот колебаний пиридопиримидинового цикла, значения максимумов поглощения которых близки к таковым для лигандов. $\text{HL}^{\text{I}}\text{ClO}_4$ и $\text{HL}^{\text{II}}\text{ClO}_4$. Согласно анализу ИК-спектров поглощения, лиганд $\text{L}^{\text{III}}\text{ClO}_4$, не содержащий гидроксильной группы, образует координационную связь через атом азота в положении 1 и входит в состав комплекса в виде нейтральной молекулы.

Координационные соединения металлов III группы с производными 2-метил-9-гидроксипиридо[1,2-а]пиримидин-4-она (HL^{IV} - HL^{VI})

В зависимости от условий (растворителя, pH-среды) производные 2-метил-9-гидроксипиридо[1,2-а]пиримидин-4-она могут существовать в молекулярной, цвиттер-ионной, катионной и анионной формах, причем квантово-химические расчеты показывают примерно одинаковую стабильность всех форм.



Кристаллизацией из нейтральных водно-этанольных растворов выделены нейтральная безводная и гидратированная формы 2-метил-3-хлор-9-гидроксипиридо[1,2-а]пиримидин-4-она (**HL^V**), которые имеют близкие геометрические параметры (рис. 2).

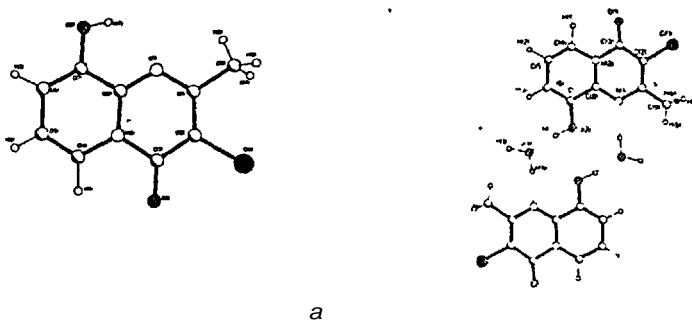


Рис 2. Кристаллические структуры безводной (а) и гидратированной (б) форм HL^V

Бициклические органические молекулы практически плоские, узловые атомы азота имеют плоско-тригональную ориентацию связей. Длины С—N-связей несколько увеличены по сравнению с длинами ароматических связей в шестичленных ароматических азотсодержащих гетероциклах. Различие в кристаллических структурах связано с наличием кристаллизационных молекул воды. Две органические молекулы и две молекулы воды в кристаллогидрате объединены водородными связями в своеобразный димер с участием гидроксильной группы и пиридинового атома азота.

Из слабокислых ($\text{pH}=5$) водно-этанольных растворов выделена протонированная цвиттер-ионная форма HL^{V} (рис. 3).

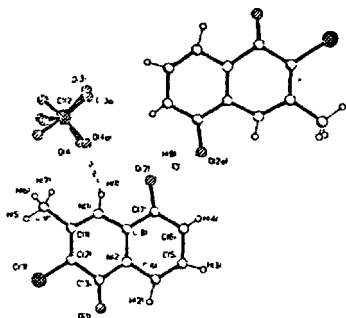


Рис. 3. Кристаллическая структура выравнивания связей в протонированной цвиттер-ионной пиридиновом фрагменте и формы HL^{V} связей при пиридиновом атоме азота, а также в укорочении длины гидроксильной С-О-связи в цвиттер-ионе.

ИК-спектры поглощения HL^{IV} - HL^{Vn} в кристаллическом состоянии характеризуются очень интенсивными полосами поглощения карбонильных групп, лежащих в области $1685\text{--}1730\text{ см}^{-1}$. Валентные колебания гидроксильной группы проявляются в виде широких полос с центром тяжести в области $3265\text{--}3210\text{ см}^{-1}$. Следовательно, полосы $\nu(\text{C}=\text{O})$ и $\nu(\text{OH})$ являются характеристиками нейтральных форм А соответствующих некоординированных лигандов. Полосы средней интенсивности в областях $1580\text{--}1645\text{ см}^{-1}$ можно отнести к валентным колебаниям связей $\text{C}=\text{N}$ и $\text{C}=\text{C}$ -связей.

В ИК-спектрах концентрированных растворов HL^{IV} и HL^{V} в ССЦ наблюдаются широкие интенсивные полосы с центром тяжести при 3280 см^{-1} , которые характеризуют межмолекулярную водородную связь. По мере разбавления растворов полоса 3280 см^{-1} исчезает и появляются две полосы около 3620 и 3350 см^{-1} , которые не изменяются при дальнейшем разбавлении. Эти полосы можно отнести к валентным колебаниям OH - и NH -групп свободных форм А, В и С соответственно. Полоса 3350 см^{-1} имеет плечо около 3460 см^{-1} , которое относится к валентному колебанию свободной NH -группы ароматических вторичных аминов. Пониженное значение полосы 3350 см^{-1} по сравнению с частотой $\nu(\text{NH})$ обусловлено участием этой группы в образовании водородных связей, что не противоречит данным РСА. Полоса $\nu(\text{C}=\text{O})$ в спектрах растворов

В" состав димерного катиона входят две кристаллографически эквивалентные молекулы 2-метил-3-хлор'-9-гидроксипиридо[1,2-а]пиримидин-4-она в форме цвиттер-иона, объединенные сильной симметричной водородной связью типа $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ с участием протона, расположенного в центре инверсии. Основное различие цвиттер-ионной структуры HL^{V} по сравнению с его гидроксид-формами заключается в относительно большей

HL^w и HL^v не расщепляется, а лишь повышается до 1690 см^{-1} при переходе от кристаллического состояния к раствору в CCl_4 . Следовательно, в растворах производных 2-метил-9-гидроксилиридо-[1,2-а]пиримидин-4-она существует равновесие двух таутомерных форм, которые могут принимать участие в комплексообразовании.

В ИК-спектрах металлокомплексов в кристаллическом состоянии полосы валентных колебаний OH- и NH-групп перекрываются полосами валентных колебаний молекул воды, входящих в состав соединений, и присутствуют в виде широких полос поглощения $3600-3000\text{ см}^{-1}$. Частоты валентных колебаний карбонильных групп в спектрах комплексов несколько понижаются по сравнению с $\nu(C=O)$ свободных лигандов, что свидетельствует о координации по атому кислорода гидроксильной группы и циклическому атому азота. Достройка координационной сферы металлов-комплексобразователей до наиболее стабильной (6 и выше) может происходить с участием бидентатно координированных нитрато-групп, хлорид-ионов и молекул воды. В электронных спектрах поглощения комплексных соединений наблюдаются полосы, характерные для ионизированных форм лигандов (рис. 4).

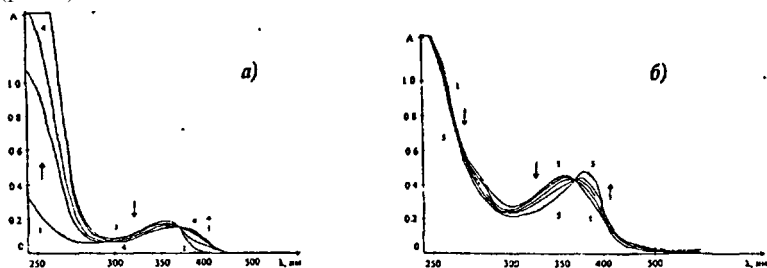
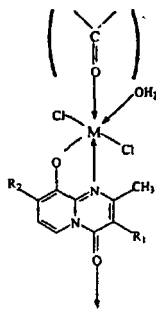
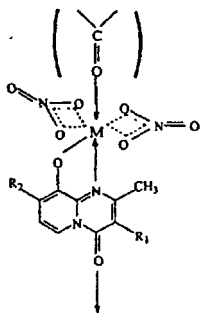


Рис 4. Электронные спектры поглощения HL^v : а) титрование раствора HL^v раствором $NaOH$ в интервале pH от 7.32 (кривая 1) до 10.16 (кривая 4); б) титрование раствора HL^v (кривая 1) раствором $ScCl_3$ (кривые 2 — 5)

Схему строения выделенных комплексных соединений производных 2-метил-9-гидроксилиридо[1,2-а]пиримидин-4-она можно, с учетом условий синтеза и данных элементного анализа, представить в виде:

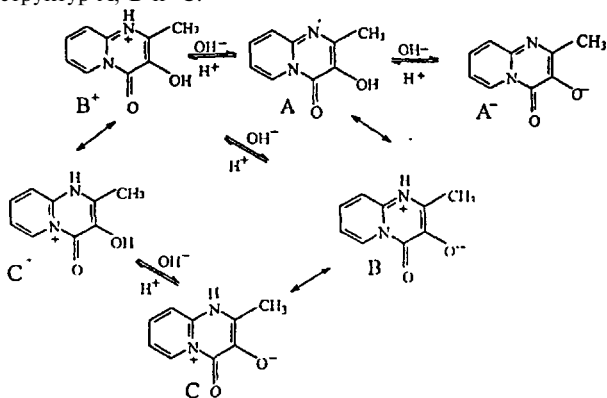


$R_1=R_2=H$ (HL^{IV});
 $R_1=Cl, R_2=H$ (HL^V);
 $R_1=H, R_2=NO_2$ (HL^{VI});
 $R_1=H, R_2=NH_2$ (HL^{VII});
 $M = Sc(III), La(III), Pr(III)$

Поскольку выделенные комплексы практически не растворимы в воде и в органических растворителях, сделано заключение об образовании полимерных структур.

Координационные соединения металлов
c 2-метил-3-гидроксиридо[1,2-а]пиримидин-4-оном (HL^{VIII})
и 2-метил-3-аминониридо[1,2-а]пиримидин-4-оном (L^{IX})

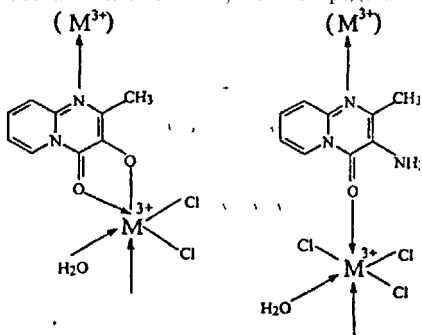
Соединение HL^{VIII} с наибольшей вероятностью можно представить в виде структур А, В и С:



В качестве центров координирования лигандов HL^{VIII} и L^{IX} с металлами могут выступать атомы кислорода гидроксильной (HL^{VIII}) и карбонильной групп, а также циклический атом азота в положении 1 и атом азота аминогруппы (L^{IX}). Соединения HL^{VIII} и L^{IX} с точки зрения л-электронного строения являются изоэлектронными. Однако в процессе комплексообразования заместители должны вести себя по-разному. Гидроксильная группа легко диссоциирует, лиганд координирует в анионной форме. При этом сопряжение неподеленной пары электронов атома кислорода с гетероароматической системой не нарушается. В то

же время кислотный характер аминогруппы на 5-7 порядков ниже, чем гидроксильной, поэтому диссоциация NH_2 -группы маловероятна. Кроме того, при координации аминогруппы с металлом неподеленная пара электронов должна быть выведена из сопряжения с гетероароматической системой, что энергетически невыгодно.

Следовательно, схему образования координационных связей лигандов HL^{VIII} и L^{K} , с учетом высокой основности циклического атома азота в положении 1, можно представить в виде:



Для подтверждения этой схемы координации использованы следующие данные. Согласно элементному анализу в состав координационных соединений HL^{VIII} входит в анионной форме, а L^{IX} - в нейтральной. О способности лиганда координироваться через гидроксильную группу и атом азота свидетельствует определенная в работе константа кислотной ионизации

$\text{p}K_a(\text{HL}^{\text{VIII}}) = 10.96 \pm 0.05$. О сильном межмолекулярном взаимодействии и, следовательно, о способности к комплексообразованию свидетельствуют данные РСА, согласно которым в кристаллическом состоянии молекулы HL^{VIII} образуют циклические димеры (рис.5), связанные попарно через соседние карбонильную и гидроксильную группы.

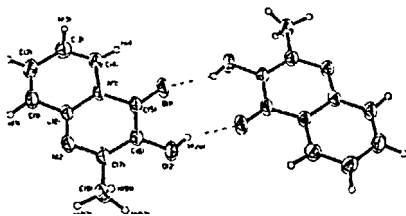


Рис. 5. Кристаллическая структура HL^{VIII}

Молекулы практически плоские. Длина карбонильной связи равна 1.239 А, что соответствует значениям длин $\text{C}=\text{O}$ -связей в лактамах (α -пиридонах) и других пиридо[1,2-а]пиримидин-4-онах. Длина связи $\text{C}-\text{OH}$ равна 1.356 А, что соответствует среднему значению между простой и двойной связями. Это свидетельствует о сильном взаимодействии неподеленной пары электронов атома кислорода с пириимидиновым циклом. О сравнительной основности циклического атома азота в положе-

нии I и атома кислорода C-O-связи свидетельствуют ИК-спектры лиганда HL^{VIU} в растворе CCl_4 . В спектре этого соединения в растворе CCl_4 в области валентных колебаний гидроксильных групп наблюдаются три полосы: две узкие (3630 и 3466 см^{-1}) и широкая ($3100\text{-}3500 \text{ см}^{-1}$). При последовательном разбавлении широкая полоса исчезает, а две другие сохраняются, причем интенсивность полосы 3466 см^{-1} растет. Следовательно, в растворе HL^{VIII} в CCl_4 присутствуют две формы: нейтральная и цвиттер-ионная. Исходя из величин сравнительной интенсивности полос $\nu(\text{NH})/\nu(\text{OH})$ можно заключить, что концентрации этих форм в растворе примерно одинаковы. При переходе от спектров HL^{VIU} в CCl_4 к спектрам в CHCl_3 соотношение интенсивностей полос $\nu(\text{NH})/\nu(\text{OH})$ сильно изменяется: интенсивность полосы $\nu(\text{NH})$ становится в 10 раз выше, чем интенсивность полосы $\nu(\text{OH})$, то есть при увеличении полярности растворителя концентрация цвиттер-ионной формы резко увеличивается. В области валентных колебаний карбонильных групп в ИК-спектре раствора HL^{VIII} в CCl_4 наблюдается дублетная полоса $1664/1644 \text{ см}^{-1}$. Возможность одновременного существования молекулярной и цвиттер-ионной формы подтверждается квантово-химическими расчетами. Согласно расчетам теплоты атомизации молекулярной и цвиттер-ионной форм близки между собой.

В ИК-спектрах комплексов HL^{VIII} и L^{IX} наиболее информативными являются области поглощения карбонильных, гидроксильных, амино-групп и гетероароматической системы. В области $1600\text{-}1700 \text{ см}^{-1}$ наблюдается интенсивное поглощение, которое обусловлено рядом перекрывающихся полос. В ИК-спектрах комплексов XIX и XX и протонированных солей XXI и XXII полосы валентных колебаний карбонильной группы смещаются в область больших частот (до 1690 см^{-1}) Это обусловлено индукционным эффектом за счет координирования и протонирования циклического атома азота. Известно, что координация металла через карбонильную группу приводит к снижению частоты ее валентных колебаний по сравнению с $\nu(\text{CO})$ некоординированной группы, а координация через гетероциклический атом азота в положении I приводит к повышению ее частоты за счет индукционного эффекта. В результате $\nu(\text{CO})$ в спектре комплекса будет определяться соотношением указанных выше эффектов. В ИК-спектрах комплексов металлов с L $\nu(\text{CO})$ смещается в высокочастотную область на $10\text{-}15 \text{ см}^{-1}$. Это свидетельствует о преобладании индукционного эффекта за счет координации через атом азота в положении I по сравнению с эффектом координации через атом кислорода карбонильной группы.

Из ИК-спектров комплексов металлов с HL^{VIII} однозначный вывод об особенности координации металлов с лигандами сделать трудно. Это обусловлено тем, что при образовании металлохелатного цикла

$\nu(\text{CO}) = 1640 \text{ см}^{-1}$ некоординированного лиганда мало смещается в низкочастотную область и перекрывается полосами деформационных колебаний молекул воды и валентными колебаниями $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{N}$ -связей гетероциклов. О вхождении молекул воды в состав комплекса свидетельствует наличие в ИК-спектрах широких интенсивных полос валентных колебаний в области $3000\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$. Достройка внутренней сферы металлов до традиционной осуществляется как за счет хлорид-ионов, так и за счет молекул воды, которые входят во внутреннюю и во внешнюю сферы комплексов.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны методики синтеза координационных соединений Sc(III) , Y(III) , La(III) , Pr(III) с производными 9-гидроксипиридо[1,2-а]пиримидиний перхлората, 9-гидроксипиридо[1,2-а]пиримидин-4-она и 3-гидрокси-(амино-)пиридо[1,2-а]пиримидин-4-она. Выделено и идентифицировано 20 координационных соединений и 2 ацидосоли, индивидуальность которых доказана совокупностью химических и физико-химических методов.
2. Получена совокупность экспериментальных и расчетных данных для органических молекул, используемых в работе в качестве лигандов, и для синтезированных комплексных соединений. Выделены монокристаллы 2,4-диметил-3-хлор-9-гидроксипиридо[1,2-а]пиримидиний перхлората ($\text{HL}^{\text{I}}\text{ClO}_4$), 2-метил-3-хлор-9-гидроксипиридо[1,2-а]пиримидин-4-она (HL^{Va}), гидрата 2-метил-3-хлор-9-гидроксипиридо[1,2-а]пиримидин-4-она (HL^{Vb}), перхлората бис-(2-метил-3-хлор-9-гидроксипиридо[1,2-а]пиримидин-4-ония) (HL^{Vb}) и 2-метил-3-гидроксипиридо[1,2-а]пиримидин-4-она (HL^{VI}) и определены их кристаллические и молекулярные структуры. С использованием методов РСА, ЭСП, ИК-спектроскопии и квантово-химических расчетов показано, что производные пиридопиримидина в зависимости от pH-среды и типа растворителя существуют в молекулярной, цвиттер-ионной, протонированной или депротонированной формах. Определены константы протонирования и депротонирования свободных молекул, состав и константы образования комплексов в растворах.
3. Установлено строение комплексов Sc(III) , Y(III) , La(III) с производными 9-гидроксипиридо[1,2-а]пиримидиний перхлората. Показано, что в состав комплекса лиганд входит в виде депротонированной ионной пары, образуя металлохелатные циклы, аналогичные циклам 8-гидроксихинолина с катионами металлов. Определены константы образования комплексов, которые лежат в пределах $\lg\beta = 10.21\text{--}10.83$, что на 6-8 порядков меньше, чем

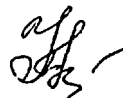
аналогичные константы комплексов этих металлов с 8-гидроксихинолином. Такое различие в стабильности выделенных комплексных соединений и комплексов 8-гидроксихинолина объясняется наличием положительно заряженного периферического атома азота.

4. С помощью методов электронной и ИК-спектроскопии, квантово-химических расчетов установлено строение комплексов Sc(III), La(III), Pr(III) с производными 9-гидроксипиридо[1,2-а]пиримидин-4-она. Показано, что лиганды входят в состав комплексов в анионной форме, образуя пятичленные металлохелатные циклы за счет атома азота в положении 1 и атома кислорода депротонированной гидроксильной группы. Атом кислорода карбонильной группы также принимает участие в образовании координационной связи, что приводит к образованию полимерных структур.
5. Предложены схемы строения комплексов Sc(III), La(III), Pr(III) с 2-метил-3-гидрокси-(амино-)пиридо[1,2-а]пиримидин-4-оном. Показано, что образуются мостиковые полимерные комплексы, причем при наличии гидроксильной группы в а-положении к карбонильной группе, лиганд с металлом образует пятичленный хелатный цикл за счет атомов кислорода карбонильной и-ионизированной гидроксильной групп. В то же время, при наличии аминогруппы в этом положении, аналогичный хелатный цикл не образуется. Для всех комплексов характерно участие атома азота в положении 1 в координации. В результате образуются полимерные структуры, что подтверждается крайне низкой растворимостью комплексных соединений в воде и в органических растворителях.

. По результатам работы имеются следующие публикации:

1. *О.В. Ковальчукова, Н.Е. Кузьмина, СБ. Строганова, К.К. Палкина, Н.И. Мордовина, Б.Е. Зайцев, СВ. Никитин.* Комплексные соединения некоторых перхлоратов пиридо[1,2-а] пиримидиния со скандием, иттрием и лантаном. Кристаллическая и молекулярная структура перхлората 3-хлор-2,4-диметил-9-оксипиридо[1,2-а] пиримидиния. // Коорд. химия, 2003.Т.29. №2. С. 131-136.
2. *О.В. Ковальчукова, Н.И. Мордовина, Н.Е. Кузьмина, СВ. Никитин, Б.Е. Зайцев, СБ. Страшнова, К.К. Палкина.* Кристаллические и спектральные характеристики 2-метил-3-хлор-9-гидроксипиридо[1,2-а]пиримидин-4-она и перхлората бис-(2-метил-3-хлор-9-гидроксипиридо[1,2-а]пиримидин-4)-ония. // Кристаллография, 2004. В печати.
3. *Н.И. Мордовина, О.В. Ковальчукова, Б.Е. Зайцев, СБ. Страшнова, М.И. Леон Паломино, В.К. Вельский, А.И. Сташ, СВ. Никитин,*

- Рябов М.А.* Комплексные соединения *d*- и *f*-металлов с 2-метил-3-гидрокси(амино)пиридо[1,2-а]пиримидин-4-оном. Кристаллическая структура 2-метил-3-гидрокси(амино-)пиридо[1,2-а]пиримидин-4-она. // Коорд. химия, 2003. Т.29. № 12. С. 880-885.
4. *О.В. Ковальчукова, Н.И. Мордовина, Б.Е. Зайцев, СБ. Страшнова, СВ. Никитин.* Комплексные соединения перхлоратов 2,4-диметил-9-оксипиридо[1,2-а]пиримидиния и 2,4-диметил-3-хлор-9-оксипиридо[1,2-а]пиримидиния с элементами ПШ группы.// Тезисы докладов XX Международной Чугаевской конференции по координационной химии 25-29 июня 2001 г. С. 506.
5. *СБ. Страшнова, О.В. Ковальчукова, НЕ. Кузьмина, Н.И. Мордовина, Б.Е. Зайцев, К.К Палкина, СВ. Никитин.* Таутомерные превращения и кристаллическая структура 2-метил-3-хлор-9-гидроксипиридо[1,2-а]пиримидин-4-она при различных условиях. // III Национальная кристаллохимическая конференция (тезисы докладов). Черноголовка, 2003 г. С. 77.
6. *Н.И. Мордовина, О.В. Гончаров, О.В. Ковальчукова, СБ. Страшнова.* Константы ионизации перхлоратов 2,4-диметил-9-оксипиридо[1,2-а]пиримидиния и 2,4-диметил-3-хлор-9-оксипиридо[1,2-а]пиримидиния и процессы их комплексообразования с некоторыми РЗЭ. // XXXV Всероссийская научная конференция по проблемам физики, химии, математики, информатики и методики преподавания. 24-28 мая 1999. Тезисы докладов. М: изд-во РУДН, 1999. С. 18 - 19.
7. *Н.И. Мордовина, СВ. Никитин, СБ. Страшнова, О.В. Ковальчукова.* Комплексные соединения производных 9-гидроксипиридо[1,2-а]пиримидин-4-она с металлами ПШ группы. // XXXVIII Всероссийская научная конференция по проблемам физики, химии, математики, информатики и методики преподавания. 14-17 мая 2002 г. Тезисы докладов. М.: изд-во РУДН, 1999. С. 9.
8. *Мордовина Н.И.* Комплексные соединения металлов ПШ группы с замещенными 9-гидроксипиридо[1,2-а]пиримидин-4-она.//XXXIX Всероссийская научная конференция по проблемам физики, химии, математики, информатики и методики преподавания. 24-27 апреля 2003 г. Тезисы докладов. М: изд-во РУДН, 2003. С. 9.



Мордовина Наталья Игоревна

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ III ГРУППЫ
С ПРОИЗВОДНЫМИ ПИРИДОПИРИМИДИНА

Выделено в кристаллическом состоянии 20 новых координационных соединений скандия (III), иттрия (III), лантана (III) и празеодима (III) с производными пиридо[1,2-а]пиримидина, содержащими гидроксильные и аминогруппы. Строение и физико-химические свойства синтезированных комплексов и некоординированных лигандов изучены методами ИК и электронной спектроскопии, рентгеноструктурного, элементного и кристаллооптического анализов, а также квантовохимическими расчетами.

Mordovina Natal'ya Igorevna

SYNTHESIS AND PHYSICO-CHEMICAL INVESTIGATIONS
OF COMPLEX COMPOUNDS OF METALS of GROUP III
WITH SOME DERIVATIVES OF PYRIDOPYRIMIDINE

20 new coordinate compounds of scandium (III), yttrium (III), lanthanum (III) and praseodymium (III) with some derivatives of pyrido[1,2-a]pyrimidine containing hydroxy- and ammo-groups are synthesized. The structures and physico-chemical properties of the synthesized complexes and non-coordinated ligands have been studied by the methods of IR, electronic spectroscopy, X-ray crystal structure, elemental and crystalloptical analysis as well as quantum-chemical calculations.

№ - 7983

Подписано в печать 5.05.07. Формат 60x84/16.
Тираж 100 экз. Усл. печ. л. 1. Заказ 410

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