

На правах рукописи

АЛЬ-САЛЕХ ОКСАНА АЛЕКСЕЕВНА

**СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ СОЛЕЙ
НЕКОТОРЫХ d-МЕТАЛЛОВ С
1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОИЗОХИНОЛИНАМИ С
КАРБОНИЛСДИКАРБОНИЛ) СОДЕРЖАЩИМИ
ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ В ПОЛОЖЕНИИ 1**

Специальность 02.00.01 - неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

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

Москва, 2004 г.

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

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор

В.В. Давыдов

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор

Ю.Я. Харитонов

доктор химических наук, в.н.с.

А.А. Сидоров

Ведущая организация:

Московский педагогический государственный университет

Защита диссертации состоится 29 июня 2004 г. в 15 ч 30 мин на заседании диссертационного совета Д 212.203.11 при Российском университете дружбы народов по адресу: 117302, Москва, ул. Орджоникидзе, д. 3, зал №2.

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

Автореферат разослан "___" мая 2004 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент



В.В. Курилкин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

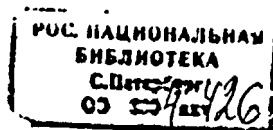
Актуальность темы. В последние десятилетия интенсивно развиваются исследования по синтезу координационных соединений (КС) металлов с лигандами, являющимися производными 3,4-ди- и 1,2,3,4-тетрагидроизохинолина, а также пиразол-5-она. Указанные лиганды и их металлокомплексы перспективны в связи с тем, что они являются фармакологически активными веществами и пестицидами. Некоторые из подобных металлокомплексов оказывают разнообразное воздействие на систему гемостаза, обладают антиагрегационной и антитромбиновой активностью. Добавки таких комплексов к полимерам позволяют изменять их электрофизические свойства. Производные пиразол-5-она успешно применяются в аналитической химии и химии красителей, а также широко используются в медицине.

Теоретический интерес к указанным выше комплексам связан с потенциальной возможностью молекул 1-замещенных 3,4-дигидроизохинолина и производных пиразол-5-она изменять в ходе комплексообразования изомерную форму, координироваться металлами за счет различных электронодонорных центров, входить в состав комплексов, как в молекулярной, так и в ионной формах. Строение комплексов зависит от природы заместителей в положениях 3,6 и 7 в молекуле 1,2,3,4-тетрагидроизохинолина, природы металла и аниона его соли, характера внутри- и межмолекулярных водородных связей (**ВВС** и **МВС**) в лиганде. Факторы, определяющие строение подобных соединений, нуждаются в дальнейшем изучении и уточнении. В частности, влияние на состав и строение координационных соединений ди- и тетрагидроизохинолинов тагих заместителей в положении 1, как пиразол-5-он, ранее не изучалось, а 5,5-диметилциклогекса-1,3-дион - изучено недостаточно.

Диссертационная работа выполнена по плану НИР кафедры общей химии Российского университета дружбы народов. Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой программы "Интеграция" (проект АО 129) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект 98-03-32689), НТП "Российские университеты - фундаментальные исследования" (гранты № 1205 и № 991756).

Цели и задачи работы. Цель работы заключается в синтезе и изучении неизвестных ранее КС солей переходных металлов с производными 1,2,3,4-тетрагидроизохинолина, которые содержат в положении 1 в качестве заместителя 5,5-диметилциклогекса-1,3-дион или 1-R-3-метилпиразол-5-он. Поставленная цель предопределила необходимость решения следующих задач.

1. Разработка методик синтеза и выделения координационных соединений солей Co(II), Cu(II), Zn, Cr(III), Fe(III), Cd и Ag(I) с 1,2,3,4-тетрагид-



роизохинолинами с карбонил- и дикарбонилсодержащими заместителями в положении 1.

2. Изучение закономерностей в строении свободных (некоординированных) лигандов в кристаллическом состоянии и в растворах.

3. Получение монокристаллов лигандов и комплексов, пригодных для рентгеноструктурного исследования.

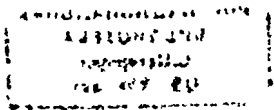
4. Изучение физико-химических свойств полученных КС и на основе выявленных характеристик установление особенностей их строения в кристаллическом состоянии и в растворах.

Методы исследования. Для изучения полученных КС и исходных лигандов в работе использовали элементный химический анализ, кристаллооптический фазовый анализ, рентгеноструктурный анализ (РСА)*, ИК- и электронную спектроскопию, квантово-химический расчет в рамках приближения Паризера-Парра-Попла.

Научная новизна. В кристаллическом состоянии выделено и охарактеризовано 60 новых комплексных соединений солей Co(II), Cu(II), Zn, Cr(III), Fe(III), Cd и Ag(I) с производными 1,2,3,4-тетрагидроизохинолина, содержащими 5,5-диметилциклогекса-1,3-дион и 1-R-3-метилпиразол-5-он в положении 1. Получены монокристаллы 3,3-диметил-(3'-метил-1'-фенилпиразол-5'-он-4'-илиден)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина и четырех комплексов: $[\text{CoL}_2\text{Cl}_2]$, где L - спиро{циклопентан-1,3-[1-(4,4-диметилциклогекса-2,6'-дион-1'-илиден)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин]}, $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{L}$, где L - спиро{циклогексан-Г,3-[1-(3'-метил-1-фенилпиразол-5'-он-4'-илидеи)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин]}, $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{L}$ и $[\text{CuL}(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, где L - 3,3-диметил-1-(3'-метил-1-фенилпиразол-5'-он-4'-илиден)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин. Определена их кристаллическая и молекулярная структура. Выявлены спектроскопические характеристики изомерных форм и способов координации лигандов, которые были использованы для изучения строения комплексов с другими металлами и аналогичными лигандами.

Практическая ценность. Разработанные методики синтеза комплексов могут быть использованы в химических лабораториях для синтеза новых металлокомплексов с аналогичными лигандами. Описанные в работе структурные и физико-химические характеристики лигандов и комплексов являются справочными величинами и используются в преподавании курсов химии в разделе «Химия комплексных соединений» на кафедре общей химии РУДН.

* - Автор выражает искреннюю благодарность к хн В И Сокол и д хн В С.Сергиенко (лаборатория кристаллохимии ИОНХ им Н С.Курнакова РАН), совместно с которыми выполнены рентгеноструктурные исследования



Апробация работы. Материал диссертации в целом и отдельные ее положения докладывались автором и обсуждались на Национальной кристаллохимической конференции (Черноголовка, 1998 г.), на XXXIV-XXXVI Всероссийских научных конференциях по проблемам математики, информатики, физики, химии и методики преподавания естественнонаучных дисциплин (Москва, 1998-2000 г.г.), на Ш Уральской конференции "Енамины в органическом синтезе" (Пермь, 1999 г.).

Публикации. По материалам диссертации имеется 11 публикаций.

Структура диссертации. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов (две главы), выводов. Работа изложена на страницах, содержит рисунков и таблиц. Список используемой литературы включает наименования.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы и сформулированы цели исследования. В литературном обзоре систематизированы и критически проанализированы литературные данные по синтезу, строению и свойствам КС производных 3,4-ди- и 1,2,3,4-тетрагидроизохинолинов и пипразол-5-она.

Экспериментальная часть

Изучено комплексообразование солей Co(II), Cu(II), Zn, Cr(III), Fe(III), Cd и Ag(I) со спиро{циклогексан-1,3-[1-(4',4'-диметилциклогекса-2',6'-дион-1-илиден)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолином]} (1)*, спиро{циклопентан-Г,3-[1-(4',4'-диметилциклогекса-2',6'-дион-1-илиден)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолином]} (2), 3,3,5,8-тетраметил-1-(4',4'-диметилциклогекса-2',6'-дион-Г-илиден)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолином (3), 3,3,4-триметил-1-(4',4'-диметилциклогекса-2',6'-дион-1-илиден)-1,2,3,4-тетрагидробензо[В]изохинолином (4), 3,3-диметил-1-(3'-метилпипразол-5'-он-4'-илиден)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолином (5), спиро{циклогексан-1',3-[1-(3'-метил-1-фенилпипразол-5'-он-4'-илиден)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолином]} (6), 3,3-диметил-1-(3'-метил-1-фенилпипразол-5'-он-4'-илиден)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолином (7) (схема 1).

* - Здесь и далее арабскими цифрами в скобках (1)-(7) обозначены свободные (некоординированные) тетрагидроизохинолины, использованные в работе. L — L тетрагидроизохинолины, в составе комплекса.

Лиганды (1) - (7) синтезированы в Институте технической химии Уральского отделения Российской академии наук и любезно предоставлены доктором химических наук Ю. В. Шкляевым.

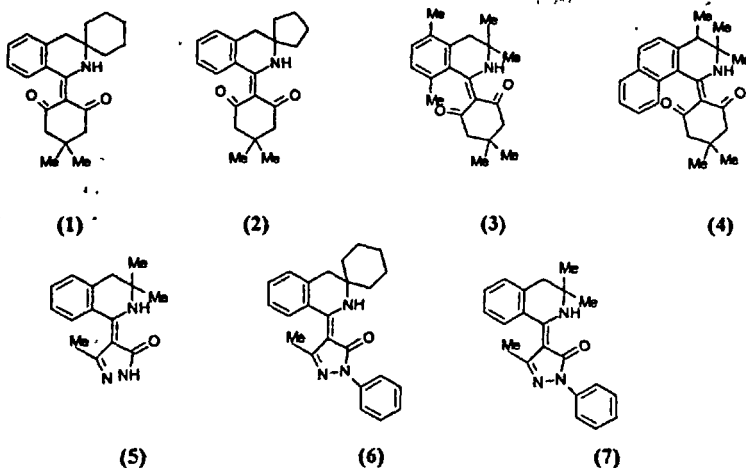


Схема 1.

Синтез комплексных соединений проводили в апротонных растворителях (ацетон, ацетонитрил) и этаноле при комнатной температуре. Синтезированные комплексы имеют следующий состав: $[\text{CuL}^1\text{Cl}_2]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$, CuL^1Br_2 , $\text{CoL}^1_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CoL}^1_2\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuL}^1(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoL}^1(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuL}^1(\text{ClO}_4)_2$, $\text{CrL}^1\text{Cl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnL}^1\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeL}^1\text{Cl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CoL}^2_2\text{Cl}_2]$, $\text{CuL}^2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CuL^2Br_2 , $\text{CoL}^2_2\text{Br}_2$, $\text{CuL}^2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoL}^2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoL}^2(\text{NO}_3)_2$, $\text{FeL}^2\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnL}^2\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CrL}^2\text{Cl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuL}^3_2\text{Cl}_2$, $\text{CuL}^3\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, CuL^3Br_2 , $\text{CuL}^3(\text{NO}_3)_2$, $\text{CuL}^3(\text{ClO}_4)_2$, $\text{CoL}^3(\text{ClO}_4)_2$, $\text{ZnL}^3\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeL}^3\text{Cl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CrL}^3\text{Cl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuL}^4_4\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, CuL^4Br_2 , $\text{CoL}^4\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuL}^4(\text{ClO}_4)_2$, $\text{ZnL}^4\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CrL}^4\text{Cl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeL}^4\text{Cl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, CuL^5Cl_2 , $\text{CuL}^5\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CoL}^5_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CoL}^5\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoL}^5(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuL}^5(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CoL}^5(\text{ClO}_4)_2$, $\text{AgL}^5\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CrL}^5\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{CuL}^6_6\text{Cl}_2] \cdot 2\text{L}^6$, $\text{CuL}^6_6\text{Br}_2 \cdot 2\text{L}^6$, $\text{CuL}^6(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuL}^6_2(\text{NO}_3)_2$, $\text{CuL}^6(\text{ClO}_4)_2$, CdL^6I_2 , $\text{ZnL}^6\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeL}^6\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuL}^7_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CoL}^7\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, $[\text{CuL}^7(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{L}^7$, $\text{ZnL}^7\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, AgL^7NO_3 , $\text{FeL}^7\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Состав и индивидуальность соединений подтверждена данными элементного химического и кристаллооптического фазового анализов, а также совокупностью данных физико-химических методов исследования. Для изучения физико-химических свойств и строения металлокомплексов и некоординированных соединений (1) - (7) использованы мето-

ды РСА, ИК- и электронной спектроскопии, а также квантово-химический расчет.

Комплексы солей d-металлов с 1,2,3,4-тетрагидроизохинолинами, содержащими 5,5-диметилциклогекса-1,3-дион в положении 1

Установлено, что состав синтезированных комплексов зависит от природы металла. Так, хлорид, бромид, перхлорат и нитрат Cu(II) с L^1 и L образуют комплексы состава $\text{M} : \text{L} = 1 : 1$, а хлорид и бромид Co(II) с этими же лигандами и в тех же условиях синтеза - комплексы состава $1 : 2$.

Наличие в молекулах тетрагидроизохинолинов (3) и (4) заместителей в положении 8 также сказывается на составе комплексов. Например, хлорид Cu(II) с L^1 и L^2 , не имеющими заместителей в положении 8, образует комплексы состава $\text{M} : \text{L} = 1 : 1$, то с L^3 и L^4 в тех же условиях синтеза - состава $1 : 2$. Аналогично, хлорид Co(II) с L^1 и L^2 образует комплексы состава $\text{M} : \text{L} = 1 : 2$, а с L^4 - состава $1 : 1$.

В некоторых случаях состав комплексов может меняться в зависимости от природы аниона соли. Например, комплекс хлорида Co(II) с L^2 имеет состав $\text{M} : \text{L} = 1 : 2$, а комплекс перхлората Co(II) с тем же лигандом, полученный в тех же условиях синтеза, — состав $1 : 1$.

Наблюдается изменение состава комплекса при изменении условий синтеза. Так, хлорид Cu(II) с L^3 при одном и том же соотношении реагентов, равном $1 : 1$, в ацетонитриле образует комплекс состава $\text{M} : \text{L} = 1 : 1$, а в том же растворителе при высаливании гексаном - комплекс состава $1 : 2$.

Соединения (1) - (4), содержащие 5,5-диметилциклогекса-1,3-дион в положении 1, потенциально могут существовать в изомерных формах *a-c* (схема 2, на примере соединения (1)).

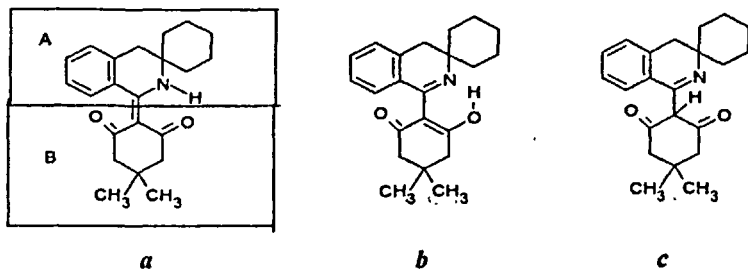


Схема 2.

Их способность образовывать координационные соединения обусловлена наличием нескольких электроно-донорных центров (циклический N и

два атома О карбонильных групп), и, кроме того, возможностью образовывать комплексы, содержащие лиганд как в молекулярной, так и в ионной форме.

Согласно данным элементного химического анализа все полученные комплексы содержат лиганды $L^1 - L^4$ в молекулярной форме и имеют состав $M : L = 1 : 1$ или $1 : 2$.

Комплекс $[CoL^2_2Cl_2]$ был получен в виде монокристалла и исследован методом PCA (рис.1).

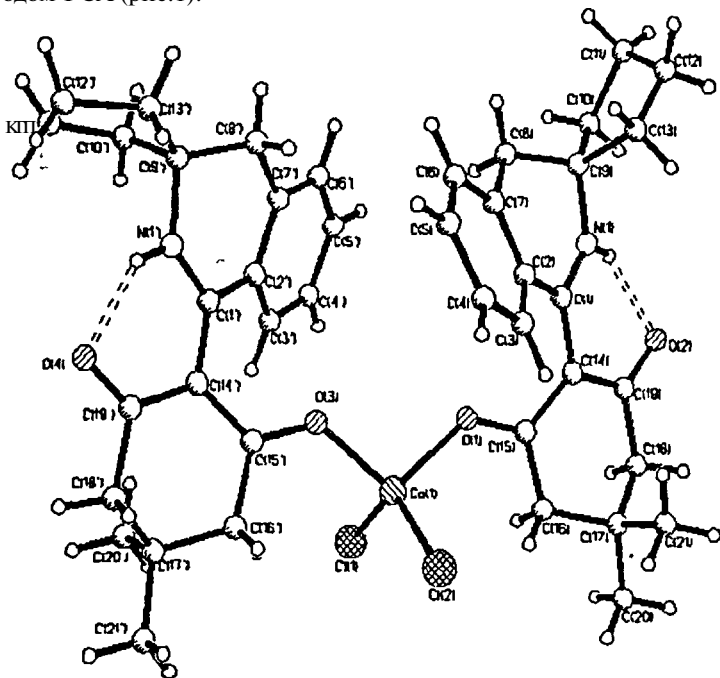


Рис. 1. Структура соединения $[CoL^2_2Cl_2]$

Установлено, что по сравнению с описанным в литературе комплексом $[CuL^1Cl_2]_n \cdot nH_2O$, имеющим полимерно-цепочечное строение с O-бидентатно-мостиковым лигандом, в соединении $[CoL^2_2Cl_2]$ молекулы L^2 выполняют концевую монодентатную функцию, координируясь атомом Co(II) через атом О 5,5-диметилциклогекса-1,3-дионового заместителя. Таким образом, замена атома Cu(II) на Co(II) приводит к изменению способа координации лиганда. Одновременно, несмотря на сохранение условий синтеза, в комплексе $[CoL^2_2Cl_2]$ по сравнению с комплексом $[CuL^1Cl_2]_n \cdot nH_2O$ меняется стехиометрическое соотношение $M : L$ в ком-

плексе $[\text{CoL}^2_2\text{Cl}_2]$ у циклического атома N локализован атом H, что свидетельствует о реализации енамино-дикетонной формы а лиганда. По своей длине связь C(1)-N(1), равная 1,310 Å в $[\text{CoL}^2_2\text{Cl}_2]$ ближе к двойной, чем к одинарной.

Из-за монодентатного присоединения к металлу в лиганде L^2 наблюдается закономерное смещение электронной плотности в дикарбонильной системе-связей 5,5-диметилциклогекса-1,3-диона по сравнению с комплексом $[\text{CuL}^1\text{Cl}_2]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$: связи C(14)-C(15) и C(14')-C(15') немного удлиняются (1,438(6) и 1,427(6) Å) (в $[\text{CuL}^1\text{Cl}_2]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ соответствующая связь равна 1,423(4) Å), связи C(15)-O(1) и C(15')-O(3) составляют 1,251(5) и 1,260(5) Å (в $[\text{CuL}^1\text{Cl}_2]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 1,254(3) Å). Связь C(1)-C(14) между тетрагидроизохинолиновым фрагментом A и циклогександиононовым фрагментом, равная 1,432(7) Å, ближе к полуторной связи, чем к двойной. Между фрагментами A и B лиганда L^2 существует *n*-взаимодействие, хотя и несколько ослабленное из-за того, что π -системы этих фрагментов не лежат в одной плоскости (угол ϕ между средними плоскостями A и B в комплексе $[\text{CoL}^2_2\text{Cl}_2]$ составляет 40°. В молекулах лигандов сохраняется ВВС N-H...O группой NH фрагмента A и атомом O фрагмента B.

В ИК спектре комплекса $[\text{CoL}^2_2\text{Cl}_2]$ по сравнению со спектром соединения (2). Максимум полосы $\nu(\text{C}=\text{O})$ группы C=O, участвующей в координации, сдвигается в низкочастотную область. Одновременно наблюдается высокочастотный сдвиг полос сложных колебаний, обусловленных в основном вкладом валентных колебаний группы $\nu(\text{CN})$. Кроме того, наблюдается высокочастотный сдвиг "центра тяжести" широкой полосы $\nu(\text{NH})$ при переходе от спектра соединения (2) ($\sim 3150 \text{ см}^{-1}$) к спектру $[\text{CoL}^2_2\text{Cl}_2]$ ($\sim 3320 \text{ см}^{-1}$), вследствие уменьшения прочности ВВС.

В ЭСП поликристаллического образца соединения (2) и его растворов в этаноле и ацетоне наблюдается длинноволновая полоса (ДП) в области 362-375 нм ($\lg e = 3,79$), обусловленная π - π -сопряжением между фрагментами A и B молекулы. В спектрах поликристаллического образца комплекса $[\text{CoL}^2_2\text{Cl}_2]$ и его раствора в ацетоне эта полоса сохраняется, что согласуется с выводом о наличии π -сопряжения между фрагментами A и B по связи C(1)-C(14), сделанном на основании данных РСА. В спектре соединения $[\text{CoL}^2_2\text{Cl}_2]$ в растворе в ацетоне наблюдается также полоса *d-d* переходов с максимумом 675 нм атома Co(H) в тетраэдрическом окружении, имеющая тонкую структуру, обусловленную спин-орбитальным взаимодействием. Последнее также согласуется с данными РСА для комплекса $[\text{CoL}^2_2\text{Cl}_2]$ и позволяет заключить, что в растворе в ацетоне он имеет такое же строение, как и в кристалле.

Анализ ИК и электронных спектров поглощения всех остальных синтезированных комплексов солей металлов с лигандами L - L пока-

зал, что в целом они подобны спектрам комплекса $[\text{CoL}^2_2\text{Cl}_2]$. В ИК-спектрах комплексов полоса сложных колебаний с преимущественным вкладом $\nu(\text{C}=\text{O})$ наблюдается в области 1652-1609 см^{-1} . Уменьшение ее интенсивности и низкочастотный сдвиг по сравнению с $\nu(\text{C}=\text{O})$ в спектрах свободных лигандов (1) - (4) обусловлены участием одной или обеих групп $\text{C}=\text{O}$ в координации и (или) водородных связях. Полосы сложных колебаний $\nu(\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N})$ в области 1610-1500 см^{-1} при координации сдвигаются симбатно указанной выше полосе $\nu(\text{C}=\text{O})$. При этом наблюдается уменьшение числа полос. Сделать выбор в пользу моно- либо бидентатного присоединения лигандов к металлу на основании данных ИК-спектров не представляется возможным. Присутствие в молекулах (3) и (4) заместителей в положении 8, создающих дополнительные стерические затруднения для копланарного расположения циклических фрагментов *A* и *B*, не влияет на способ присоединения к металлу и изомерную форму лигандов при комплексообразовании. Вместе с тем, заместители в положении 8 в молекулах (3) и (4) ослабляют ВВС в них по сравнению с молекулами соединений (1) и (2).

В ЭСП синтезированных комплексов сохраняется ДП в области 322-379 нм. Это свидетельствует о сохранении π - π сопряжения между фрагментами *A* и *B* в молекулах лигандов. Небольшой (~2-10 нм) гипсохромный сдвиг указанной полосы в спектрах комплексов по сравнению со спектрами свободных лигандов позволяет сделать вывод об уменьшении степени *n-l* сопряжения при координации за счет изменения конформации лигандов.

Таким образом, изменения в спектрах комплексов свидетельствуют о координации лигандов $\text{L}^1 - \text{L}^4$ к металлам в форме изомера *a* через один или оба атома О карбонильных групп (типы I - III, схема 3, на примере L^1).

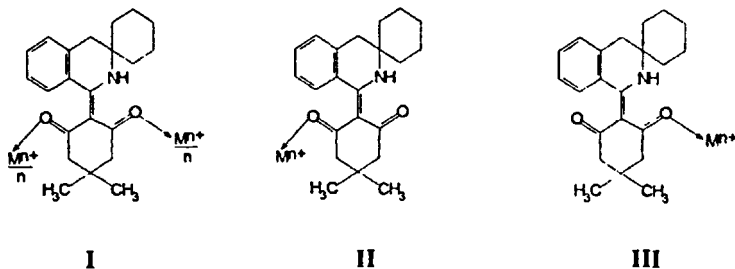


Схема 3

Комплексы солей $\{$ -металлов с 1,2,3,4-тетрагидроизохинолинами, содержащими 1-R-3-метилпиразол-5-он в положении 1

¹ Установлено, что практически в одних и тех же условиях синтеза (металл : лиганд = 1 : 1, апротонный растворитель) состав комплексов меняется в зависимости от природы металла, аниона соли металла и природы заместителей в молекуле лиганда. Так хлорид Cu(II) с L⁵ образуют комплексы состава M : L = 1 : 1, а с L⁶ и L⁷, в молекулах которых вместо атома Н при атоме N в положении 1 в пиразолоновом фрагменте имеется объемный фенильный заместитель, 1 : 2. В отличие от хлорида и нитрата Cu(II), образующих с L⁵ комплексы состава 1 : 1, хлорид и нитрат Co (II) в тех же условиях образуют с ним комплекс состава 1 : 2. С L⁷ хлорид Co (II) образует комплекс состава 1 : 1, а с L⁶ - комплексы Co(II) в тех же условиях выделить не удалось. В отличие от хлорида Co(II), бромид Co(II) с L⁵ дает комплекс состава 1 : 1, а не 1 : 2, а с L⁶ - комплекс не образует. Хлорид Cr(III) в одних и тех же условиях синтеза с L⁵ образует комплекс состава 1 : 1, а комплексы с L⁶ и L⁷ выделить не удалось.

Молекулы исходных лигандов (5) - (7) потенциально могут находиться в форме изомеров *a* - *d* (схема 4, на примере соединения (7)).

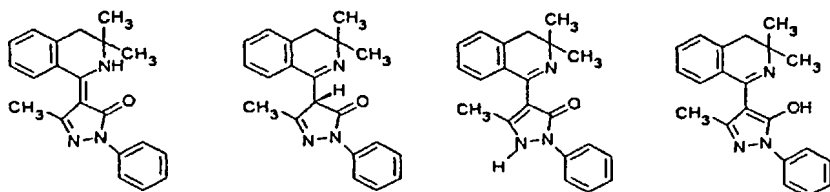


Схема 4

Для установления строения указанных соединений в свободном состоянии был выращен монокристалл соединения (7), проведен его РСА (рис.-2), а также изучены ИК и ЭСП спектры соединений (5) - (7) в твердом состоянии и в растворах.

Установлено, что соединение (7) кристаллизуется в енамино-кетонной форме *a*, стабилизированной ВВС N(1)-H(N1)...O(1) В молекуле наблюдается существенная делокализация π-электронной плотности связи N(1)-C(1) (1,331(4) Å) и экзоциклической связи C(1)-C(12) (1,409(4) Å), длина которой соответствует полуторной связи C(sp²)-C(sp²). Угол между средними плоскостями тетрагидроизохинолинового и пиразолонового фрагментов составляет 35°.

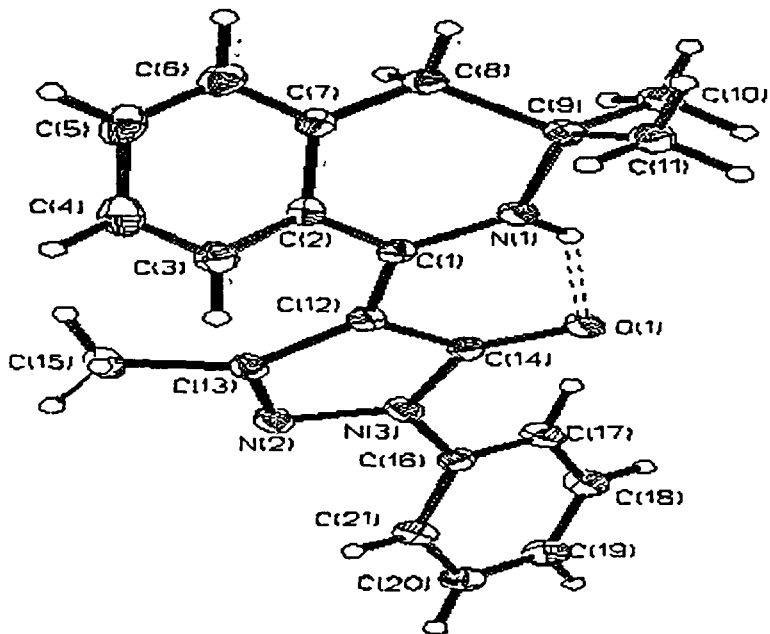


Рис 2 Структура соединения (7)

Такое же строение молекулы соединения (7) найдено при PCA комплекса $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{L}^7$, в состав которого оно входит в виде сольватных молекул (рис 3)

В ИК-спектре тетрагидроизохинолина (7) в КВг имеется 6 полос сложных колебаний в области $1650\text{--}1500\text{ см}^{-1}$. При этом колебания $\nu(\text{C}=\text{O})$ наибольший вклад вносят в полосу 1616 см^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{N})$ - в полосы 1602 и 1594 см^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{C})$ - в полосы 1561 , 1521 и 1501 см^{-1} . В ЭСП соединения (7) в поликристаллическом состоянии наблюдается полоса $\pi\text{-}\pi^*$ - перехода с максимумом 409 нм , которая отсутствует в спектрах 1,3,3-триметил-3,4-дигидроизохинолина и пиразол-5-она и обусловлена $\pi\text{-}\pi^*$ сопряжением между тетрагидроизохинолиновым и пиразолоновым фрагментами молекулы. Согласно спектральным данным изомерная форма, конформация и ВВС в молекуле (7) в растворах сохраняются.

Спектры соединений (5) и (6), молекулы которых отличаются от (7) заместителями при атоме С в положении 3 тетрагидроизохинолинового фрагмента и атоме N в положении 1 пиразолонового фрагмента, в целом подобны спектрам (7) Это позволяет сделать вывод об их аналогичном

строении и подтверждается данными о строении сольватных молекул L^6 в составе комплекса $[CuL^6_2Cl_2] \cdot 2L^6$ (см. ниже).

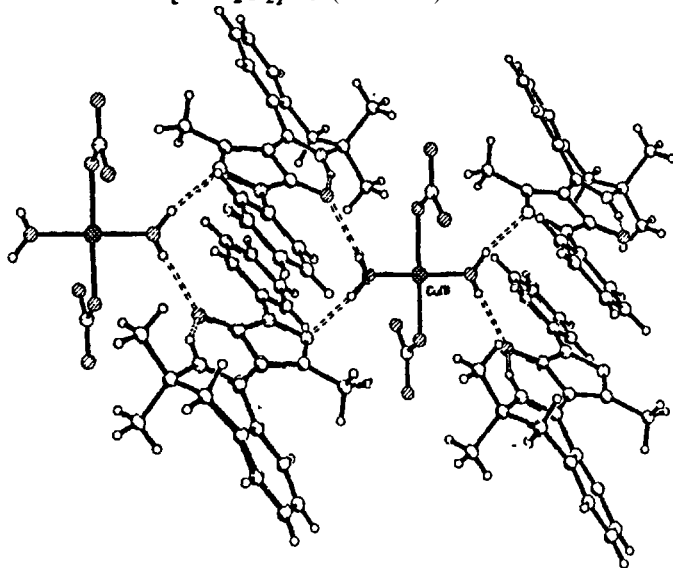


Рис. 3. Структура соединения $[Cu(H_2O)_2(NO_3)_2]$

Для установления изомерной формы лигандов в составе комплексов и получения спектроскопических характеристик комплексов были получены монокристаллы комплексов $[CuL^6_2Cl_2] \cdot 2L^6$ и $[CuL^7(NO_3)_2] \cdot CH_3CN$, а также проведен их PCA (рис.4 и 5).

Установлено, что в комплексе $[CuL^6_2Cl_2] \cdot 2L^6$ изомерная форма координированной молекулы L^6 не изменяется. Атом $Si(\Pi)$ координирует лиганд L^6 через атом N в положении 2 пиразолонового фрагмента (I, схема 5).

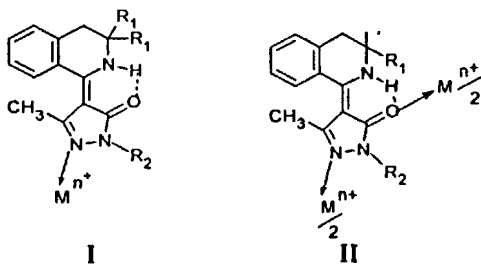


Схема 5

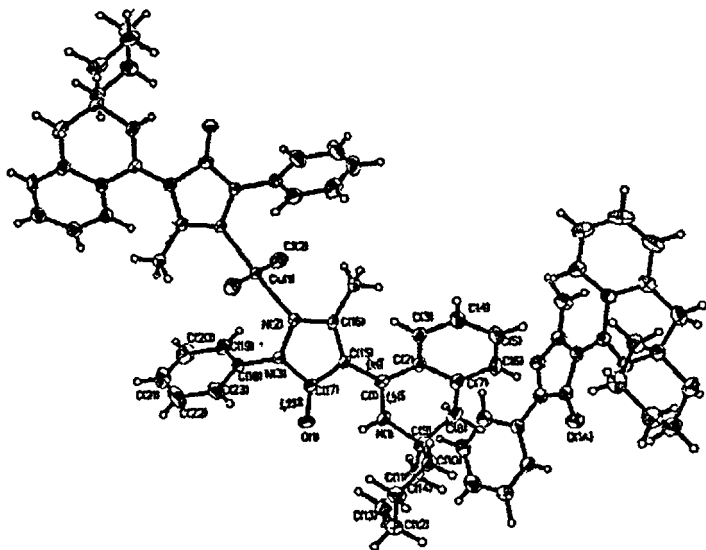


Рис. 4. Строение соединения $[\text{CuL}_6,2\text{Cl}_2]\cdot 2\text{L}^6$

Согласно PCA, в комплексе $[\text{CuL}^7(\text{NO}_3)_2]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ тетрагидроизохинолин L^7 при присоединении к металлу также не изменяет свою изомерную форму. Однако его присоединение к металлу другое: молекула L^7 занимает мостиковое положение, координируясь к атомам $\text{Cu}(\text{II})$ бидентатно как через атом N в положении 2, так и через атом O группы $\text{C}=\text{O}$ (II, схема 5). В ИК-спектре комплекса $[\text{CuL}^6,2\text{Cl}_2]\cdot 2\text{L}^6$ по сравнению со спектром некоординированного соединения (6) число полос в области $1650\text{--}1570\text{ см}^{-1}$ увеличивается от 2 до 5, а их относительная интенсивность изменяется. В ЭСП комплекса $[\text{CuL}^6,2\text{Cl}_2]\cdot 2\text{L}^6$ наблюдается гипсохромное смещение ДП 432 нм до значения 423 нм и полосы 333 нм до 314 нм .

Бидентатное присоединение молекулы L^7 в комплексе $[\text{CuL}^7(\text{NO}_3)_2]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ приводит к появлению полосы 1624 см^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{N})$) в ИК-спектре комплекса и к низкочастотному сдвигу полосы $\nu(\text{C}=\text{O})$ в область $1570\text{--}1560\text{ см}^{-1}$.

ЭСП комплекса $[\text{CuL}^7(\text{NO}_3)_2]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ в кристаллическом состоянии характеризуются полосами 280 , 321 и 382 нм . Гипсохромный сдвиг ДП 382 нм на 27 нм по сравнению со спектром свободного соединения (7) связан с увеличением угла между средними плоскостями A и B (с 35° до 59°) и уменьшением сопряжением между этими фрагментами.

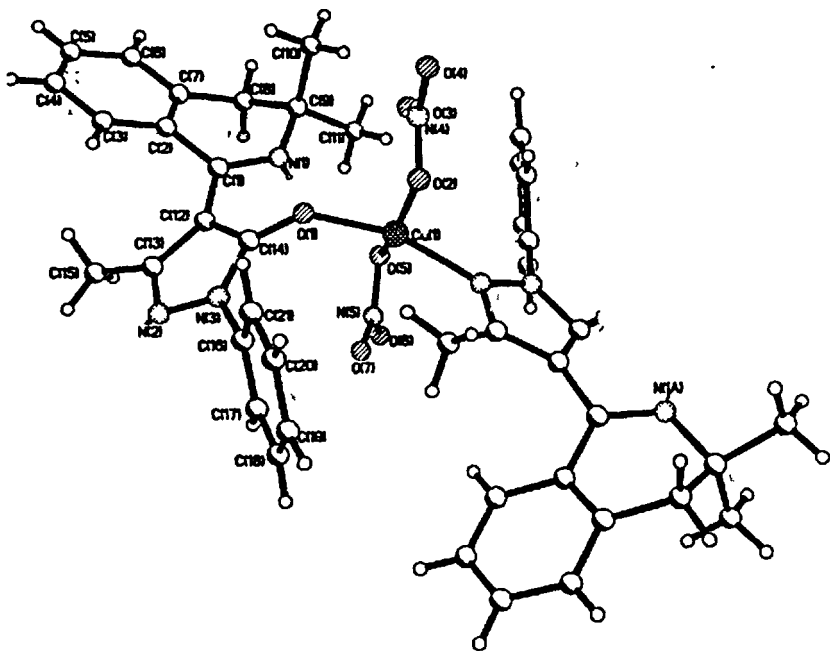


Рис.5 Структура соединения $[CuL^7(NO_3)_2] \cdot CH_3CN$

Найденные спектральные характеристики указанных комплексов были использованы для анализа спектров других выделенных комплексов с тетрагидроизохинолинами (5) - (7).

Анализ показал, что в ИК спектрах комплексов по сравнению со спектрами некоординированных (5) - (7) в области $1650-1500\text{ см}^{-1}$ наблюдалось или сохранение положения полос с преимущественным вкладом $\nu(C=O)$, или их смещение в низкочастотную область, а также высокочастотный сдвиг полосы $\nu(C=N)$. В ЭСП комплексов происходит bathochromное смещение полос в области 271-279 нм, присутствующей в спектрах лигандов (5) - (7), до значений 281-297 нм. Положение ДП (378-387 нм в растворе ацетонитрила и 352-435 нм в кристаллическом состоянии) сохраняется, либо наблюдается ее незначительный гипсохромный сдвиг по сравнению со свободными лигандами (5) - (7).

Указанные спектроскопические характеристики комплексов свидетельствуют в пользу того, что изомерная форма соединений $L^5 - L^7$ при комплексообразовании не изменяется. Координация происходит либо

монодентатно через атом N в положении 2 пиразолонового фрагмента (I, схема 5), либо бидентатно через атомы N и O (II, схема 5).

В ЭСП растворов комплексов $\text{CoL}^5(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuL}^5(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CoL}^5(\text{ClO}_4)_2$, $\text{CuL}^6_2(\text{NO}_3)_2$, $\text{CuL}^6_2(\text{NO}_3)_2$, $\text{CuL}^6(\text{ClO}_4)_2$, $[\text{CuL}^7(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ и $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{L}^7$ наблюдаются малоинтенсивные полосы *d-d*-переходов атомов Cu(II) (770-780 нм) и Co(II) (545-500 нм) в октаэдрическом окружении, в спектрах комплексов хлоридов и бромидов Co(II) - полосы в области 592-641 нм, характерные для атома Co(II) в тетраэдрическом окружении.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны методики синтеза комплексов галогенидов, нитратов и перхлоратов Co(II), Cu(II), Zn, Cr(III), Fe(III), Cd и Ag(I) с производными 1,2,3,4-тетрагидроизохинолина, которые содержат в качестве заместителей в первом положении 5,5-диметилциклогекса-1,3-дион и 1-К-3-метилпиразол-5-он. Выделены в кристаллическом состоянии 60 комплексных соединений. Получены данные об их строении и физико-химических свойствах.

2. Установлено, что состав комплексов с тетрагидроизохинолинами (1) - (7) в ряде случаев зависит от природы металла, аниона соли металла, природы заместителей в молекуле лиганда и от условий синтеза.

3. Выращены монокристаллы и определены кристаллические и молекулярные структуры 3,3-диметил-(3'-метил-1-фенилпиразол-5'-он-4'-илиден)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина и четырех комплексов. $[\text{CoL}_2\text{Cl}_2]$, где L - спиро{циклопентан-1,3-[1-(4,4-диметилциклогекса-2,6-дион-1'-илиден)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин]}, $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{L}$, где L - спиро{циклогексан-1',3-[1-(3'-метил-Г-фенилпиразол-5'-он-4'-илиден)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин]}, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{L}$ и $[\text{CuL}(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, где L - 3,3-диметил-1-(3'-метил-1-фенилпиразол-5'-он-4'-илиден)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин. Установлены спектроскопические характеристики координации лигандов в указанных соединениях, которые предложены для изучения строения комплексов других металлов с вышеуказанными и аналогичными лигандами.

4. Установлено, что соединения (1) - (4), содержащие в положении 1 тетрагидроизохинолина 5,5-диметилциклогекса-1,3-дионовый заместитель, в свободном состоянии находятся в форме енамино-дикетонного изомера и не меняют форму изомера при их вхождении во внутреннюю сферу комплексов.

5. В зависимости от природы металла лиганды $\text{L}^1 - \text{L}^4$ координированы через один или оба атома O карбонильных групп. Наличие замести-

телей в положении 8 тетрагидроизохинолина в соединениях (3) и (4) практически не сказывается на их способе координации.

6. Показано, что соединения (5) - (7) в свободном состоянии и в составе комплексов находятся в форме енамино-кетонного изомера, входят в состав комплексов в молекулярной форме и координированы к металлу монодентатно через атом N в положении 2 пиразолонового фрагмента или через атомы N и O пиразолонового фрагмента. Введение объемных заместителей в положение 3 тетрагидроизохинолинового фрагмента и (или) в положение 1 пиразолонового фрагмента практически не влияет на способ координации этих лигандов металлами, но сказывается на кристаллической структуре и составе комплексов.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Давыдов В.В., Сокол В.И., Балебанова Е.В., Якименко О.А., Шкляев Ю.В., Сергиенко В.С.. Синтез, рентгеноструктурное и спектроскопическое исследование дихлороспиро{циклопентан-1,3-[1-(4',4'-диметилциклогекса-2',6'-дион-Г-илиден)]-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин-О}кобальта(II) // Журнал неорганической химии. - 1999.-Т.44.-№6.-С.937-944.

2. Сокол В.И., Якименко О.А., Давыдов В.В., Шкляев Ю.В., Сергиенко В.С., Рябов М.А.. Синтез, кристаллическая структура и спектры 3,3-диметил-1-(Г-фенил-3'-метилпиразол-5'-онилиден-4')-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина // Химия гетероциклических соединений. - 2002.- №12.- С.1696-1703.

3. Сокол В.И., Давыдов В.В., Меркурьева Н.Ю., Аль-Салех О.А., Рябов М.А., Сергиенко В.С., Шкляев Ю.В. Синтез и строение комплекса спиро{циклогексан-Г,3-[1-(Г-фенил-3'-метилпиразол-5'-онилиден-4')-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина]} с хлоридом меди (II), [CuCl₂L₂]-L₂ // Журнал неорганической химии. - 2002.-Т. 47.- №3.-С. 409-416.

4. Давыдов В.В., Аль-Салех О.А., Меркурьева Н.Ю., Рябов М.А., Сокол В.И., Сергиенко В.С., Шкляев Ю.В. Синтез и строение металлокомплексов производных 1-(1-К-3-метилпиразол-5-онилиден-4)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина // Координационная химия. - 2003. - Т.29. - №1. - С. 24-30.

5. Сокол В.И., Давыдов В.В., Балебанова Е.В., Сергиенко В.С., Шкляев Ю.В., Якименко О.А.. Строение и спектральные характеристики производных 1-(4',4'-диметилциклогекса-2',6'-дион-Г-илиден)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолинов и их металлокомплексов // Сб. "Национальная кристаллохимическая конференция. 24-29 мая 1998 г. Тезисы докладов. Часть 1."-Черноголовка: 1998,С217.

6. Якименко О.А., Балебанова Е.В., Давыдов В.В., Сокол В.И., Шкляев Ю.В.. Синтез, строение и свойства комплексов солей Cu(II) и Co(II) со спиро{циклопентан-1,3'-[1-(4',4'-диметилциклогекса-2',6'-дион-Г-илиден)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолином]} // Тезисы докладов XXXIV научной конференции факультета физико-математических и естественных наук - М: Изд-во РУДН, 1998. С.51.

7. Сокол В.И., Якименко О.А., Давыдов В.В., Шкляев Ю.В., Сергиенко В.С., Рябов М.С.. Синтез, кристаллическая структура и спектры 3,3-диметил-1-(Г-фенил-3'-метилпиразол-5'-онилиден-4')-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина // "Енамины в органическом синтезе. Тезисы докладов III Уральской конференции." - Пермь: 1999, С.38.

8. Якименко О.А., Давыдов В.В., Сокол В.В., Шкляев Ю.В., Рябов М.А., Балебанова Е.В., Сергиенко В.С.. Координационные соединения солей Cu(II) и Ag(I) с 3,3-диметил-1-(1-фенил-3'-метилпиразол-5'-онилиден-4')-1,2,3,4-тетрагидроизохинолином // Тезисы докладов XXXV Всероссийской научной конференции по проблемам физики, химии, математики и методики преподавания естественнонаучных дисциплин. - М: Изд-во РУДН, 1999. С. 4.

9. Якименко О.А., Давыдов В.В., Сокол В.И., Шкляев Ю.В.. Синтез и свойства комплексов солей Cr (III), Zn, Cu(II) и Co(II) с производными 1-(4',4'-диметилциклогекса-2',6'-дион-Г-илиден)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина // Тезисы докладов XXXVI Всероссийской научной конференции по проблемам математики, информатики, физики, химии и методики преподавания естественнонаучных дисциплин. - М.: Изд-во РУДН, 2000. С. 40.

10. Якименко О.А., Давыдов В.В., Сокол В.И., Шкляев Ю.В.. Комплексообразование солей некоторых 3d-металлов с производными 1-(1-фенил-3-метилпиразол-5-онилиден-4)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина // Тезисы докладов XXXVI Всероссийской научной конференции по проблемам математики, информатики, физики, химии и методики преподавания естественнонаучных дисциплин. - М: Изд-во РУДН, 2000. С. 40.

П.Сокол В.И., Давыдов В.В., Меркурьева Н.Ю., Сергиенко В.С., Аль-Салех О.А., Шкляев Ю.В.. Синтез и строение аддукта нитрата меди (II) с 1-(3-метил-1-фенилпиразол-5-онилиден-4)-3,3-диметил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолином // Журнал неорганической химии. - 2004.- Т.49.-№10 (в печати).



Аль-Салех Оксана Алексеевна (Россия)

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ СОЛЕЙ НЕКОТОРЫХ d-МЕТАЛЛОВ С 1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОИЗОКИНОЛИНАМИ С КАРБОНИЛ(ДИКАРБОНИЛ) СОДЕРЖАЩИМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ В ПОЛОЖЕНИИ 1

Синтезированы 60 новых координационных соединений солей Co(II), Cu(II), Zn, Cr(III), Fe(III), Cd и Ag(I) со спиро{циклогексан-1,3-[1-(4',4'-диметилциклогекса-2',6'-дион-Г-илиден)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолином]}, спиро{циклопентан-Г,3-[1-(4', 4'-диметилциклогекса-2',6'-дион-Г-илиден)-1,2,3,4-тетрагидроизохино-лином]}, 3,3,5,8-тетраметил-1-(4',4'-диметилциклогекса-2',6'-дион-Г-илиден)-1,2,3, 4-тетрагидроизохинолином, 3,3,4-триметил-1-(4',4'-диметилциклогекса-2',6'-дион-Г-илиден)-1,2,3,4-тетрагидробензо[В]изохинолином, 3,3-диметил-1-(3'-метилпиразол-5'-он-4'-илиден)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолином, спиро{циклогексан-Г,3-[1-(3'-метил-1'-фенилпиразол-5'-он-4'-илиден)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолином]}, 3,3-диметил-1-(3'-метил-1'-фенилпиразол-5'-он-4'-илиден)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолином. Методами ИК и электронной спектроскопии, рентгеноструктурного, элементного и кристаллооптического фазового анализов изучено строение и физико-химические свойства полученных металлокомплексов и свободных лигандов.

Oxana A. Al-Saleh (Russia)

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF COMPLEX COMPOUNDS OF SOME d-METALS WITH 1,2,3,4-TETRAHYDROISOQUINOLINES WITH SUBSTITUTES CONTAINED CARBONYL(DICARBONYL) IN THE FIRST POSITION

Some 60 new complex compounds of Co(II), Cu(II), Zn, Cr(III), Fe(III), Cd and Ag(I) with spiro{cyclohexan-r,3-[1-(4',4'-dimethylcyclohexa-2',6'-dion-r-yliden)-1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline]}, spiro{cyclopentan-l',3-[1-(4',4'-dimethylcyclohexa-2',6'-dion-r-yliden)-1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline]}, 3,3,5,8-tetramethyl-1-(4',4'-dimethylcyclohexa-2',6'-dion-r-yliden)-1,2,3, 4-tetrahydroisoquinoline, 3,3,4-trimethyl-1-(4',4'-dimethylcyclohexa-2',6'-dion-l'-yliden)-1,2,3,4-tetrahydrobenzo[h]isoquinoline, 3,3-dimethyl-1-(3'-methylpyrazol-5'-on-4'-yliden)-1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline, spiro{cyclohexa-l',3-[1-(3'-methyl-r-phenylpyrazol-5'-on-4'-yliden)-1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline]}, 3,3-dimethyl-1-(3'-methyl-phenylpyrazol-5'-on-4'-yliden)-1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline were synthesized. The structure and physical-chemical properties of the synthesized complexes have been studied by methods of IR, electronic spectroscopy, X-ray structure, element and crystal-optical analyses.

№ 10643

Подписано в печать 24.05.04 Формат 60x84/16.
Тираж 100 экз. Усл. печ. л. 1. Заказ 452

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