МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. М.В. ЛОМОНОСОВА ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

На правах рукописи УДК 546 302+547 27+547 82

ЮДИН ИВАН ВАЛЕРЬЕВИЧ

НОВЫЕ N,S-СОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ЛИГАНДЫ И ИХ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ С Ni(II), Co(II), Cu(II).

(02 00 03 - органическая химия)

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук





Работа выполнена на кафедре органической химии в лаборатории биологически активных органических соединений химического факультета Московского государственного университета им М В Ломоносова

Научный руководитель

Доктор химических наук, доцент

Е К Белоглазкина

Официальные оппоненты

Доктор чимических наук, профессор ВВ Москва (Российский Химико-

Технологический Университет им

ДИ Менделеева)

Доктор химических наук, профессор А М Шестопалов (Институт

Органической Химии им НД

Зелинского РАН)

Ведущая организация Московская Академия Тонкой

Химической Технологии им

МВ Ломоносова

Защита состоится 23 мая 2008 года в ____ час на заседании Диссертационного Совета Д 501 001 97 по химическим наукам при Московском Государственном Университете им МВ Ломоносова по адресу 119991, Москва, В-234, Ленинские горы, МГУ, Химический факультет, аудитория 446

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета МГУ им М В Ломоносова

Автореферат разослан __ апреля 2008 года

Ученый секретарь Диссертационного Совета, кандидат химических наук, ст н с

ета, Ю С Кардаінева

ОБШАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время внимание исследователей привлекает создание металлокомплексных катализаторов, моделирующих действие металлоферментов, содержащих в активном центре один или несколько атомов металла В состав активных центров металлоферментов часто входят такие переходные металлы, как никель, кобальт и медь Одной из важных задач синтетической органической химии является создание низкомолекулярных аналогов металлоферментов и изучение их каталитических свойств В большинстве природных ферментов координация атома металла осуществляется атомами азота, серы или кислорода, в частности известны ферменты, в которых в координации иона металла участвуют два атома азота (тип N_2), атом азота и атом серы (тип N_3), или два атома азота и два атома серы (тип N_2 52)

В настоящее время комплексы переходных металлов с тетрадентатными N_2X_2 -лигандами ($X \approx O$ (сален), S (тиосален), OR, SR, PR_2 и др), относящиеся к классу оснований Шиффа – производных алкилендиаминов, используются для катализа различных реакций Наиболее широко известным тетрадентатным основанием Шиффа является сален (N,N-этиленбис(салицилидениминат)) и его производные Ахиральные и хиральные саленовые комплексы серединных и поздних переходных металлов катализируют эпоксидирование алкенов, циклопропанирование и азиридинирование, окисление сульфидов, реакцию Дильса-Альдера, активацию связей C-H, ассимметрическое раскрытие эпоксидного цикла

Применение для катализа органических реакций закрепленных на поверхности (металлической или полимерной) металлокомплексных катализаторов имеет ряд приемуществ Иммобилизация гомогенного катализатора на поверхности придает проводимой реакции практические приемущества гетерогенного катализа, сохраняя достоинства гомогенных каталитических реакций Одной из привлекательных особенностей закрепленных катализаторов является легкость отделения катализатора от реагентов и продуктов реакции, упрощение повторного использования катализатора, нетоксичность и безопасность подобных катализаторов

Для закрепления металлокомплексных соединений на поверхности удобно использовать реакции образования самоорганизующихся монослоев (СОМ) серосодержащих соединений на поверхности золота Несмотря на большое число работ, посвященных самоорганизующимся монослоям тиолов и дисульфидов на поверхности золота, на данный момент в литературе имеются лишь отдельные примеры получения таких слоев, образованных адсорбированными хелатными комплексами

<u>Цель работы</u> Целью данной работы является 1) разработка методов синтеза органических лигандов N,S-, N₂- и N₂S₂-типов, в том числе – содержащих удаленные от хелатирующего фрагмента атомы S(II), способные связываться с золотой поверхностью, 2) изучение комплексообразования данных лигандов с солями Ni(II), Co(II) и Cu(II), 3) изучение электрохимического поведения полученных лигандов и комплексов в растворе и на поверхности металлических электродов

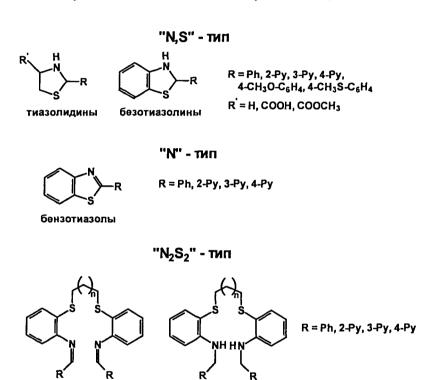
Научная новизна и практическая значимость. Разработаны методы получения новых полидентатных органических лигандов с донорными атомами N и S пиридил-замещенных тиазолинов и тиазолидинов, а также диимино-бис-сульфидов и диамино-бис-сульфидов Исследованы координационные свойства данных лигандов, а также пиридилзамещенных бензотиазолов, в реакциях с солями Ni(II), Co(II), Cu(II) Определена структура полученных координационных соединений Впервые показана возможность адсорбции тиазолидинов на поверхности золота с раскрытием цикла и образованием связи S-Au C использованием электрохимических методов доказана возможность получения комплексов синтезированных лигандов на золотой поверхности Среди полученных комплексных соединений выявлены наиболее перспективные для дальнейшего изучения их каталитической активности

Публикации и апробация работы По материалам диссертационной работы опубликовано 3 статьи и 9 тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях Результаты работы докладывались на XXII Международной Чугаевской конференции по координационной химии, Кишинев (2005 г.), IV Международной конференции молодых ученых по органической химии «Современные тенденции в органическом синтезе и проблемы чимического образования», Санкт-Петербург (2005 г.), Международной конференции по химии гетероциклических соединений «Кост-2005», Москва (2005 г.), Международной конференции по органической химии «Органическая химия от Бутлерова и Бейльштейна до современности», Санкт-Петербург (2006 г.), International Symposium on Advanced science in Organic Chemistry, Судак, Крым (2006 г.), XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, Москва (2007 г.), XXIII Международной Чугаевской конференции по чимии координационных соединений, Одесса (2007 г.)

Объем и структура диссертационной работы. Диссертационная работа изложена на страницах машинописного текста и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части и выводов, содержит ___ таблиц и список цитируемой литературы из ___ наименований

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Нами были разработаны синтетические подходы к азот- и серосодержащим лигандам трех типов, отличающихся между собой числом и характером донорных атомов, участвующих в координации К первому типу относятся лиганды N,S-типа, координирующие ион металла атомом азота и атомом серы лиганда Второй тип соединений — это лиганды, координирующие металл только атомами азота К третьему типу лигандов относятся соединения, содержащие два атома азота и два атома серы — лиганды N_2S_2 -типа



В качестве металлов-комплексообразователей были выбраны Ni(II), Co(II), Cu(II), поскольку данные металлы входят в состав активных центров ряда металлоферментов, катализирующих окислительно-восстановительные реакции

диимино-бис-сульфиды

диамино-бис-сульфиды

Полученные комплексные соединения были исследованы методом циклической вольтамперометрии с целью оценки возможности их использования в катализе окислительновосстановительных реакций

Синтез лигандов N,S-типа.

К исследованным нами лигандам N,S-типа относятся тиазолидины и бензотиазолины Данные соединения существуют в растворе в виде смесей двух равновесных форм открытой иминотиольной и тиазолидиновой (или бензотиазолиновой)

В растворе для таких лигандов обычно преобладает циклическая форма, однако, из литературных данных известно, что при образовании комплексных соединений с ионами металлов координация осуществляется атомами серы и азота открытой иминотиольной формы, поскольку комплексообразование смещает равновесие между циклической и открытой формами в стороиу последней Поэтому тиазолидины и бензотиазолины могут быть отнесены к лигандам N,S-типа

Реакцией аминоэтантиола с анисовым альдегидом, 2-, 3-, 4-пиридинкарбальдегидами и бензальдегидом нами были синтезированы 2-замещенные тиазолидины 1-5

NH2"HCI

4 R=3-Py,60% 5 R=4-Py,63% Карбокси-замещенные тиазолидины **6-9** в виде смесей (*R R-*) и (*R S-*) изомеров были получены нами по реакции соответствующих пиридил- и фенил-карбальдегидов с L-пистеином

6 R = Ph, 86% 7 R = 2-Py, 84% 8 R = 3-Py, 84% 9 R = 4-Py, 92%

Для изучения реакции комплексообразования с модельными лигандами тиазолидинового типа нами были получены эфиры 10-13 по следующей схеме

10 R=Ph, 43% 11 R=2-Py, 89% 12 R=3-Py, 74% 13 R=4-Py, 91%

Тиазолидины 10-13 были охарактеризованы данными ¹H и ¹³C ЯМР спектроскопии, ИКспектроскопии и данными элементного анализа

Для синтеза 2-замещенных бензотиазолинов использовали реакции *орто*-аминотиофенола и соответствующего альдегида В соответствии с данной методикой были получены бензотиазолины **14-19**

14 R = Ph, 68%

15 R = 4-CH₃O-C₆H₄, 70%

16 R = 4-CH₃S-C₆H₄,75%

17 R = 2-Py . 77%

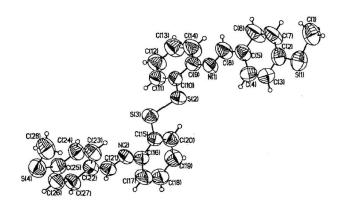
18 R = 3-Py, 84%

19 R = 4-Py , 60%

При получении соединения **16** в качестве побочного продукта нами неожиданно был получен дисульфид **16a**, строение которого установлено методом рентгеноструктурного анализа. Образование дисульфида **16a** можно объяснить тем, что бензотиазолин **16** находится в растворе в равновесии со своей открытой имино-тиольной формой. В качестве продукта окисления циклической формы образуется соответствующий бензотиазол, а при окислении открытой формы – дисульфид.

$$SH$$
 SMe
 SMe

Данные PCA доказывают (E)-конфигурацию заместителей при обеих связях C=N иминных фрагментов (рис.1).



<u>**Рис.**</u> 1. Молекулярная структура соединения **16а**. Эллипсоиды атомных смещений показаны исходя из 30% уровня вероятности.

C целью дальнейшего получения металлокомплексных монослоев на Au нами была синтезирована серия бензотназолинов, имеющих в своем составе серосодержащую группу. На первой трехстадийного синтеза *пара*-гидроксибензальдегид алкилировали α , ω -дибромалканами (1,2-дибромотаном, 1,6-дибромгексаном и 1,10-дибромдеканом). В результате были выделены бромалкоксибензальдегиды **20-22.**

20. n = 2,62%

21 n = 6,51%

22 n = 10,59%

Для замещения атома брома на серосодержащую группировку соединения 20-22 вводились в реакцию с тиоацетатом калия В результате были получены тиоацетаты 23-25, имеющие в составе серосодержащий фрагмент, необходимый для планируемой последующей адсорбции на поверхности золота

23 n = 2,91%

24 n = 6,90%

25 n = 10,85%

Для получения целевых бензотиазолинов соединения **23-25** вводили в реакцию с *орто*аминотиофенолом Соединения **26-28** выделены с выходом 72-80%

26 n = 2,72%

27 n = 6,76%

28 n = 10.80%

В дальнейшем была изучена адсорбция соединений **1, 2 и 11** на поверхности золотого электрода методом циклической вольтамперометрии При окислении лиганда в растворе наблюдается ранняя квазиобратимая волна при +0 6 В, по-видимому, соответствующая окислению тиольного фрагмента лиганда При исследовании лиганда, адсорбированного на поверхности золотого электрода, данная волна <u>не наблюдается</u>, что свидетельствует об образовании прочной связи S-Au Таким образом, данные циклической вольтамперометрии доказывают возможность адсорбции соединений **1, 2, 11** на золотом электроде с образованием связи S-Au

Синтез координационных соединений с лигандами N,S-типа.

Мы исследовали возможность получения комплексов соединений 10-13 в реакциях с хлоридами, нитратами, ацетатами и перхлоратами кобальта(II), никеля(II) и меди(II), но только в случае взаимодействия соединения 11 с N₁(ClO)₂ 6H₂O был выделен комплекс 11a, который по данным элементного анализа соответствует простейшей брутто-формуле N₁(L-H)₂ (L=11)

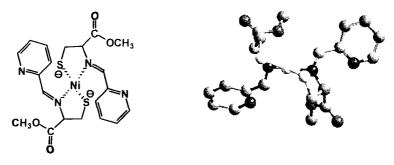


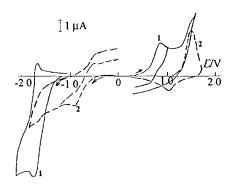
Рис. 2. Оптимизированная геометрия комплекса 11а (РМ3).

Согласно расчётным данным, минимальную энергию имеет комплекс с геометрией координационного окружения иона металла, близкой к плоско-квадратной.

Лиганд **16** также вводился в реакции комплексообразования с хлоридами Ni(II), Co(II) и Cu(II). В результате удалось выделить никелевый и кобальтовый комплексы **16b** и **16c**, которые по данным элементного анализа содержат молекулы депротонированного лиганда и ионы металла в соотношении 2:1.

16b, M = Ni 16c, M = Co

Соединения **16, 16a, 16b** и **16c** также были исследованы методами циклической вольтамперометрии. Согласно полученным данным, соединение **16** адсорбируетя на поверхности золотого электрода в открытой имино-тиольной форме с образованием связи S-Au. Об этом свидетельствует появление на кривой ЦВА пика восстановления связи Au-S при -0.83 B, отсутствующего для лиганда в циклической форме (рис.3).



<u>Рис 3</u> Циклические вольтамперограммы (Au электрод, 0 05 M Bu₄NBF₄, 20°C) (1) соединение **16** (раствор в CH₃CN, концентрация 10^3 M) и (2) – соединение **16** (адс на золотом электроде)

При реакции адсорбированного на золотом электроде соединения **16** с NiCl₂, CoCl₂, CuCl₂, по-видимому, образуется металлокомплексный слой, поскольку на кривых ЦВА при этом появляются дополнительные пики восстановления $M^{2+} \rightarrow M^0$

Для лиганда **26** были получены комплексные соединения в реакциях с хлоридами Ni(II) и Co(II) Реакции проводились в этиловом спирте в присутствии эквивалентных количеств триэтиламина для связывания образующегося HCl

Согласно данным элементного анализа, образуются координационные соединения, в которых на одну молекулу лиганда приходится один атом металла В составе данных комплексов присутствует также атом хлора и две молекулы воды, наличие которой было подтверждено данными ИК-спектроскопии

Синтез лигандов N,N- и N-типа.

К исследованным нами лигандам, осуществляющих координацию ионов металлов только за счет атомов азота, относятся 2-пиридилзамещенные бензотиазолы. Данные соединения потенциально могут координировать атом металла также атомом серы, однако анализ литературы и результаты наших исследований показывают, что при получении комплексных соединений координация осуществляется только за счет атомов азота. Синтез бензотиазолов 29—32 был осуществлен реакцией *орто*-аминотиофенола с соответствующими альдегидами. Первоначально образующиеся 2-замещенные бензотиазолины в условиях реакции окисляются кислородом воздуха до соответствующих бензотиазолов:

Структура соединения **30** была установлена на основе данных рентгеноструктурного анализа. Лиганд **30** в кристаллическом состоянии находится в т.н. конформации "N-S" (рис.4), т.е. атомы азота пиридинового и бензотиазольного фрагментов находятся по разные стороны соединяющей их С-С-связи. Молекулярная структура соединения **30** приведена на рис. 4.

<u>Рис. 4</u>. Молекулярная структура соединения **30**.

Синтез координационных соединений с лигандами N,N-типа.

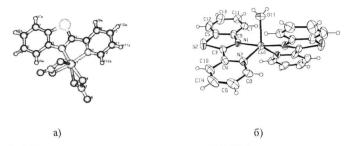
Бензотиазолы **30-32** были изучены в реакциях комплексообразования с солями двухвалентных N_I(II), C₀(II), C₀(II) В случае 2-(2-пиридил)-бензотиазола **30** были выделены координационные соединения следующего состава

Полученные комплексы были охарактеризованы данными ИК и электронной спектроскопии В ИК-спектрах комплексов наблюдается смещение полосы колебаний С=N-связи в сторону больших волновых чисел (1600-1610 см⁻¹) по сравнению с исходным соединением **30** (1570 см⁻¹)

В электронном спектре лиганда **30** наблюдаются только полосы поглощения в Уфобласти, соответствующие π - π * и n- π * переходам в органической молекуле В электронном спектре никелевого комплекса **30a** отсутствуют какие-либо полосы поглощения заметной интенсивности в видимой области, что свидетельствует в пользу октаэдрической координации иона N_1^{2+} По-видимому, в этом случае атом металла координирован двумя атомами азота, двумя хлорид-анионами и двумя молекулами воды Для кобальтового комплекса **30b** в видимой области электронного спектра наблюдаются две полосы при 588 и 684 нм с $\varepsilon = 1082$ и 1403 моль π^{-1} соответственно, последняя из которых имеет неправильную форму и, очевидно, представляет собой суперпозицию двух полос поглощения Подобный вид спектра и значения коэффициентов экстинкции характерны для координационных соединений с тетраэдрическим лигандным окружением центрального иона Со $^{2+}$

Строение комплекса лиганда 30 с нитратом меди было установлено на основе данных рентгеноструктурного анализа Координация иона металла осуществляется двумя атомами азота пиридинового и бензотиазольного циклов, причем, в отличии от исходного лиганда (рис 5а), в данном случае атомы азота находятся по одну сторону С-С-связи, соединяющей эти циклы Атом меди в полученном комплексе 30d находится в искаженном октаэдрическом лигандном окружении В координации помимо атомов азота принимают участие две нитрогруппы, каждая из которых связывается с ионом металла двумя атомами кислорода Молекулярная структура полученного соединения приведена на рис 5а Строение комплекса

также было установлено с помощью метода РСА. Молекулярная структура соединения **30f** приведена на рис. 56.



<u>Puc. 5</u>. a) Молекулярная структура соединения **30d**, **6**)Молекулярная структура соединения **30f**.

В отличие от всех ранее известных металлических комплексов 2-пиридил-бензотиазола, полученное координационное соединение содержит два фрагмента лиганда. Атом меди в **30f** имеет искаженное квадратно-пирамидальное окружение и координирован четырьмя атомами азота пиридинового и бензимидазольного циклов двух лежащих в основании молекул лиганда и атомом кислорода находящейся в вершине пирамиды молекулы воды.

Электрохимическое исследование показывает, что две первые стадии восстановления полученных комплексов **30a**, **30b**, **30c** происходят «по металлу» (далее – по лиганду), а окисление данных комплексов - по координированному хлорид-аниону (рис.6). Комплекс **30e** в достижимой области потенциалов (до +1.7 В) не окисляется.

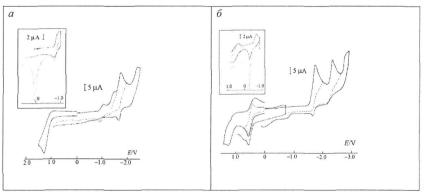


Рис. 6. Циклические вольтамперограммы в ДМФА (*a*) комплекс **30b**; (*б*) комплекс **30c**. На врезках показано изменение интенсивности пика окислительной десорбции Co(0) или Cu(0) (на Pt электроде) при проведении электролиза при потенциале ~ -1 B.

Для никелевого комплекса **30a** восстановление происходит в две стадии, по-видимому, соответствующие переходам $N_1^{II} \rightarrow N_1^{I}$ и $N_1^{I} \rightarrow N_1^{0}$ На обратном скане вольтамперной кривой после прохождения потенциала второго пика наблюдается пик окислительной десорбции металлического N_1 с поверхности электрода характерной треугольной формы, интенсивность которого сильно возрастает при проведении электролиза при потенциале второго пика восстановления

При восстановлении кобальтового комплекса **30b** в катодной области также наблюдаются два дополнительных ранних пика по сравнению со свободным лигандом (рис 6a), вероятно, соответствующие последовательному восстановлению $Co^{II} \rightarrow Co^{I} \rightarrow Co^{I} \rightarrow Co^{I} \rightarrow Co^{I}$ На ЦВА первый пик восстановления электрохимически обратим, и после него на обратном скане вольтамперной кривой не наблюдается окислительной десорбции металла, однако, пик десорбции появляется после проведения электролиза при E=-1 1B (рис 66) Это дает основание предполагать, что образующееся на первой стадии восстановления соединение Co(I) устойчиво

В случае медного комплекса **30c** на ЦВА наблюдается квазиобратимый пик восстановления с $E_{\rho c}=+0.42~(Cu^{II}\to Cu^{I})$ Последующие пики, также как и в случае комплексов **30a**, **30b**, обусловлены восстановлением органического лиганда

Для получения координационных соединений 2-(3-пиридил)- и 2-(4-пиридил)- бензотиазолов **31** и **32** смесь лигандов и соли металла MX_2 nH_2O ($M=N_1$, Co, Cu, X=CI, OAc) в соотношении 1 1 или 1 2 нагревали в EtOH После охлаждения раствора из него кристаллизуются продукты, соответствующие простейшей брутто-формуле ML_2X_2 (при X=CI) или MLX_2 (при X=OAc)

При комплексообразовании с хлоридами никеля, кобальта или меди образуются комплексы **31а-с** и **32а-с**, строение которых установлено на основании данных оптической спектроскопии и элементного анализа

31a, лиганд = 3-Ру, М = Ni

31b, лиганд = 3-Ру, М = Со

31с, лиганд = 3-Py, M = Cu

32а, лиганд = 4-Ру, М = Ni

32b. лиганд = 4-Py, M = Co

32с. лиганд = 4-Pv. M = Cu

При использовании в качестве соли металла ацетата меди образуются биядерные комплексы **31d**, **32d** состава (ML(OAc)₂)₂.

31d, 32d

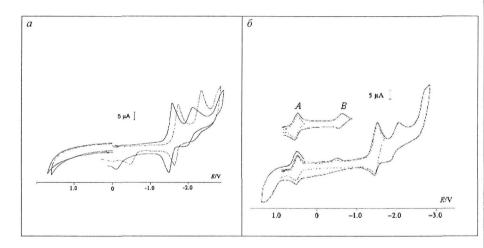
Структура соединения **32d** была установлена методом РСА. Молекулярная структура комплекса **32d** показана на рис. 7. Оба атома меди в **32d** имеют лигандное окружение близкое к квадратно-бипирамидальному. Лиганд координирован с ионом металла только атомом азота пиридинового ядра. Расстояние между двумя атомами меди составляет 1.612Å, что соответствует наличию связи медь-медь. Ионы меди дополнительно связаны четырьмя мостиковыми ацетат-анионами.

Рис. 7. Молекулярная структура соединения **32d**.

Электрохимическое изучение лигандов 31, 32 и их комплексов позволяет предположить, что на первой стадии восстановления образуется устойчивый анион-радикал показанной ниже структуры:

Первая стадия восстановления соединения **31** протекает при более отрицательных потенциалах, чем для соединения **32** (рис. 8а), что можно объяснить меньшей акцепторной способностью β-пиридильного заместителя по сравнению с γ-пиридильным (рис. 8а).

При восстановлении медных комплексов **31c, 32c** в катодной области наблюдаются два более ранних пика A и B (рис. 86) по сравнению со свободным лигандом, соответствующие последовательному восстановлению $Cu^{II} \xrightarrow{A} Cu^{I} \xrightarrow{B} Cu^{0}$. На ЦВА-кривой (СУ) первые два пика восстановления электрохимически обратимы, обратные пики соответствуют последовательному окислению $Cu^{0} \to Cu^{I} \to Cu^{II}$.



<u>Рис. 8</u>. Циклические вольтамперограммы (ДМФА, 0.1 M Bu_4NCIO_4). *a*) Соединения **31** (пунктирная линия) и **32** (сплошая линия), СУ электрод, концентрация 10^{-3} M. δ) Соединение **32c**, СУ электрод, концентрация $5\cdot10^{-4}$ M.

Синтез лигандов N2S2-типа.

Для изучения в реакциях комплексообразования в качестве лигандов N₂S₂-типа нами были синтезированы диимино-бис-сульфиды и диамино-бис-сульфиды, содержащие в своем составе пиридиновые фрагменты. На первой стадии получения диимино-бис-сульфидов **35-41** проводилось алкилирование орто-аминотиофенола 1,2-дибромэтаном и 1,3-дибромпропаном.

В результате были получены бис-сульфиды **33** и **34.** На второй стадии соединения **33** и **34** вводились в реакции с бензальдегидом и 2-, 3- и 4-пиридинкарбальдегидами

35, n = 0, R=Ph, 72% 36, n = 0, R= 2-Py, 83% 37, n = 0, R= 3-Py, 70% 38, n = 0, R=4-Py, 76% 39, n = 1, R= Ph, 69% 40, n = 1, R= 3-Py, 71% 41, n = 1, R= 4-Py, 79%

Диимино-бис-сульфиды **35-38** были далее восстановлены до соответствующих диаминобис-сульфидов действием NaBH₄

Синтез координационных соединений с лигандами N₂S₂-типа.

Соединения 35-38 вводились в реакции комплексообразования с солями двухвалентных никеля, кобальта и меди Для получения комплексов с хлоридами металлов использовали метод медленной диффузии раствора лигандов в CH_2Cl_2 в раствор MCl_2*nH_2O ($M=N_1$, Co, Cu) в этаноле или ацетонитриле При взаимодействии лигандов 35, 37 и 38 с солями Co(II) и

Cu(II) образуются порошкообразные комплексные соединения, по данным элементного анализа имеющие состав $M(L)Cl_2(L=35,37,38)$

Иминосульфиды **35-38** способны координировать ион металла N_2S_2 -системой как тетрадентатные лиганды, с образованием трех металлоциклов

Согласно данным ИК-спектроскопии, в ИК-спектре лигандов 35-38 полоса колебаний С=N группы наблюдается при 1620 см В ИК-спектрах полученных координационных соединений происходит смещение этой полосы до 1625-1628 см-1 Это подтверждает участие С=N группы в координации катиона металла Возможно также участие в координации пиридиновых атомов азота либо той же самой молекулы лиганда, либо других молекул с образованием полимерных комплексов Ответ на этот вопрос могли бы дать данные РСА, но к настоящему времени нам не удалось получить кристаллов, пригодных для рентгеноструктурного исследования

В результате взаимодействия лигандов **35-38** с $NiCl_2*6H_2O$ в условиях, аналогичных условиям получения комплексов с солями кобальта и меди, были получены комплексные соединения другого строения По данным ИК-спектроскопии, полученные комплексы содержат в своем составе амино-группу, а данные элементного анализа соответствуют брутто-формуле $C_{14}H_{16}N_2S_2Cl_2N_1$ По-видимому, при комплексообразовании происходит гидролиз иминной связи соединений **35-38** по реакции, обратной реакции получения лиганда Аналогичный результат был получен и при введении в комплексообразование с лигандом **37** другой соли двухвалентного никеля - $Ni(NO_3)_2*6H_2O$

$$+ \text{NiX}_{2} * 6 \text{H}_{2} \text{O} \longrightarrow \text{NiX}_{2} * 6 \text{H}_{2} \text{O}$$

Строение комплекса **37d** было подтверждено данными рентгеноструктурного исследования.

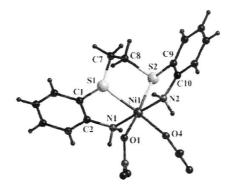


Рис. 9. Молекулярная структура соединения 37d.

Атом меди в полученном комплексе имеет лигандное окружение близкое к октаэдрическому, и координирован двумя атомами серы и двумя атомами азота органического лиганда, а также двумя атомами кислорода двух нитрат-анионов.

Согласно данным, полученным при электрохимическом исследовании комплексов **38b**, **38c**, первая стадия восстановления протекает «по металлу» (далее – по лиганду), а окисление комплексов - по координированному хлорид-аниону, однако, ни для одного из полученных комплексов восстановление не является обратимым.

Таким образом, в результате данной работы синтезирована серия новых органических лигандов N,S-, N,N- и N_2S_2 -типов и получен ряд координационных соединений данных лигандов с солями Ni(II), Co(II), Cu(II). Структура соединений **16a, 30, 30d, 30f, 32d, 37d** установлена на основе данных рентгеноструктурного анализа.

Проведенное электрохимическое исследование показало, что из всех исследуемых координационных соединений к обратимому восстановлению по металлу способны комплексы 30b. 31c, 32c

$$\begin{array}{c|c}
C_1 & C_1 \\
C_2 & C_3
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
C_1 & C_2 \\
C_3 & C_4
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
C_4 & C_4
\end{array}$$

Следовательно, именно эти комплексные соединения перспективны для дальнейшего исследования в качестве катализаторов окислительно-восстановительных реакций

Согласно данным электрохимического исследования, лиганды **1, 2, 11, 16, 16а** и комплексные соединения **16b, 16c** способны к адсорбции на поверхности золотого электрода, что делает их потенциальными предшественниками закрепленных на поверхности металлокомплексных катализаторов

выводы.

- 1 Синтезирована серия новых моно-, би- и тетрадентатных N,S-содержащих органических лигандов, имеющих в своем составе пиридиновые, иминные, сульфидные, тиолятные фрагменты
- 2 Изучены реакции комплексообразования полученных лигандов с солями Ni(II), Co(II), Cu(II) Выделен ряд комплексных соединений, структура которых установлена методами электронной и ИК-спектроскопией, а для четырех соединений методом рентгеноструктурного анализа
- **3.** Установлено, что 2-(4-метилтиофенил)бензотиазолин в ходе реакции комплексообразования с $N_1Cl_2*6H_2O$ претерпевает раскрытие бензотиазолинового цикла с последующим окислением в бис[4-(метилтио)фенилметилениминофенил]дисульфид
- 4. Показана возможность адсорбции бензотиазолиновых лигандов, содержащих метилсульфидную группировку, на поверхности золотого электрода и последующего комплексообразования адсорбированного лиганда с солями Ni(II) и Co(II) с образованием координационных соединений на поверхности
- На основании электрохимического исследования впервые установлена возможность адсорбции тиазолидинов на золотой поверхности с раскрытием цикла и образованием связи S-Au

- **6** Доказано протекание гидролиза имино-групп лигандов **35-38** в ходе реакции комплексообразования с $N_1X_2*6H_2O$ (X = Cl, NO_3)
- 7. Проведено электрохимическое исследование синтезированных лигандов и комплексов методами циклической вольтамперометрии и вращающегося дискового электрода Установлено, что первоначальное восстановление всех синтезтрованных комплексных соединений протекает «по металлу» Для соединений 30b, 31c и 32c первая стадия восстановления обратима, что делает их перспективными для дальнейшего исследования в качестве катализаторов окислительно-восстановительных реакций

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНЫ В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

- 1 Е К Белоглазкина, И В Юдин, А Г Мажуга, А А Моисеева, А И Турсина Н В Зык Синтез и электрохимическое исследование комплексов 2-(2-пиридил)бензотиазола с с переходными металлами Co(II), Ni(II), Cu(II) Извесия Академии Наук, Серия Химическая, 2006. 10, 1738-1744
- 2 E K Beloglazkina, A G Majouga, I V Yudin, Rustem D Rahimov, B N Tarasevich, N V Zyk, Bis[4-(methylthio)phenylmethyleneaminophenyl]disulfide, 2-[4-methylthio)phenyl]-2,3-dihydro-1,3-benzothiazole and its nickel (II) and cobolt (II) complexes synthesis, adsorption on gold surface and electrochemical characterization, Journal of Sulfur Chemistry, 2007, 28, 201-210
- 3 Е К Белоглазкина, И В Юдин, А Г Е К Белоглазкина, А Г Мажуга, А А Моисеева, Ф С Моисеев, О И Шматова, Н В Зык Синтез и электрохимическое исследование комплексов 1,2-бис[2-(пиридилметиленамино)фенилтио]этанов с переходными металлами (Co(II), Ni(II), Cu(II)) Молекулярная структура 1,2-бис(2-(аминофенилтио)этан никель(II) динитрата Изв АН, Сер Хим, 2008, 2, 350-355
- 4 ИВ Юдин, А Г Мажуга, Синтез и исследование комплексов Ni(II), Co(II) и Cu(II) с пиридилзамещенными бензотиазолами, Международная конференция по фундаментальным наукам «Ломоносов 2005», 2005 г., тезисы локладов, с
- 5 И В Юдин, Е К Белоглазкина, А Г Мажуга, Н В Зык, Синтез и исследование комплексов Nt(II), Co(II) и Cu(II) с пиридинзамещенными бензотиазолами, XXII Международная Чугаевская конференция по координационной химии, Кишинев, 2005 г , тезисы докладов, с 567
- 6 ИВ Юдин, А Г Мажуга, Е К Белоглазкина, Р Д Рахимов, В Д Должикова, К П Бутин, Н В Зык, Получение самоорганизующихся слоев дисульфидов, содержащих

- терминальные хелатирующие группировки, Международная конференция молодых ученых по органической химии «Современные тенденции в органическом синтезе и проблемы химического образования», Санкт-Петербург, 2005 г., тезисы докладов, с 322
- 7 ИВ Юдин, ЕК Белоглазкина, А Г Мажуга, НВ Зык, 2-Арил- и 2-гетарилзамещенные бензотиазолы перспективные лиганды для координационной химии, Международная конференция по химии гетероциклических соединений «Кост-2005», Москва, 2005 г, тезисы докладов, с 374
- 8 И В Юдин, А Г Мажуга, Е К Белоглазкина, Р Д Рахимов, Н В Зык, Синтез комплексных соединений Ni(II) и Co(II) с 2-(4-(метилтио)фенилметиленамино)тиофенолом и изучение их адсорбции на поверхности золота, Международная конференция по органической химии «Органическая химия от Бутлерова и Бейлыштейна до современности», Санкт-Петербург, 2006 г, тезисы докладов, с 378
- 9 ИВ Юдин, А Г Мажуга, Е К Белоглазкина, А А Моиссева, Н В Зык, Синтез 2-(2-пиридил)-1,3-бензотиазола и его комплексов с Ni(II), Co(II) и Cu(II) Структурное и электрохимическое исследование, International Symposium on Advanced science in Organic Chemistry Судак, Крым, 2006 г., тезисы докладов, с 198
- 10 Е К Белоглазкина, А Г Мажуга, В В Фролов, И В Юдин, А В Шиморский, Н В Зык, Синтетические подходы к новым аурофильным лигандам, содержащим терминальные хелатирующие группировки, и их комплексам с переходными металлами, XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Москва, 2007 г, тезисы докладов, с 32
- 11 ИВ Юдин, ЕК Белоглазкина, АГ Мажуга, АА Моисеева, НВ Зык, Синтез и физикохимические исследования комплексов 2-Пиридилзамещенных бензотиазолов с Co(II), Ni(II) и Cu(II), XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Москва, 2007 г, тезисы докладов, с 522
- 12 А А Моисеева, Е К Белоглазкина, А Г Мажуга, И В Юдин, Ф С Моисеев, О И Шматова, Н В Зык, Синтез и электрохимическое исследование комплексов 1,2-бис[2-пиридилметилен-амино)фенилтио]этанов с переходными металлами (Co(II), Nı(II), Cu(II)), XXIII Международная Чугаевская конференция по химии координационных соединений, Одесса, 2007 г, тезисы докладов, с 583

Подписано в печать 18 04 2008
Формат 60×88 1/16 Объем 1 5 п л
Тираж 100 экз Заказ № 714
Отпечатано в ООО «Соцветие красок»
119992 г Москва, Ленинские горы, д 1
Главное здание МГУ, к А-102