

На правах рукописи

**Махмутова Резеда Идмасовна**

**СИНТЕЗ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
КОМПЛЕКСОВ АРОМАТИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ ШИФФА  
С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ**

Специальность 02.00.03 – Органическая химия

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

Уфа 2009



Работа выполнена в Башкирском государственном университете и  
Уфимском государственном нефтяном техническом университете.

Научный руководитель кандидат химических наук, доцент  
**Вакулин Иван Валентинович.**

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
**Кангор Евгений Абрамович;**  
доктор химических наук, доцент  
**Янборисов Валерий Марсович.**

Ведущая организация Саратовский государственный университет.

Защита состоится 30 июня 2009 года в 14-00 на заседании  
совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.289.01  
при Уфимском государственном нефтяном техническом университете  
по адресу: 450062, Республика Башкортостан, Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Уфимского государственного  
нефтяного технического университета.

Автореферат разослан 30 мая 2009 года.

Ученый секретарь совета  
профессор



Сыркин А.М.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

Одной из важнейших задач координационной химии является поиск и изучение комплексов переходных металлов с органическими лигандами, способных обратимо связывать простые вещества, в частности молекулярный кислород. Исследование указанных комплексов представляет не только теоретический, но и практический интерес. Известно, что подобные комплексы могут быть использованы для извлечения кислорода из воздуха в промышленных масштабах, в качестве эффективных катализаторов при селективном окислении различных органических соединений, а также как модельные соединения при изучении процессов дыхания. Наиболее перспективными являются комплексы кобальта и никеля с азотсодержащими органическими лигандами, в частности ароматическими основаниями Шиффа. Широкому применению таких комплексов препятствует постепенное изменение степени окисления иона металла, сопровождающееся потерей способности к обратимому связыванию с молекулярным кислородом. Одним из путей преодоления указанной проблемы является использование лигандов, строение которых препятствует переходу металла из одной степени окисления в другую. Такими перспективными лигандами могут являться полидентатные аминометилзамещенные ароматические основания Шиффа: 2-(N,N'-диметиламинометил)-6-[(фенилимино)метил]-фенол и N,N'-бис-(2-гидрокси-3-(N,N'-диметиламинометил)-бензильден)-этан-1,2-диамин.

Отличительной особенностью комплексов с молекулярным кислородом является их невысокая прочность. Очевидно, что исследование экспериментальными методами таких слабосвязанных комплексов сопряжено со значительными трудностями. В этой связи комплексное применение экспериментальных методов наряду с квантово-химическим моделированием для изучения особенностей строения, термодинамической устойчивости, способности к обратимому связыванию молекулярного кислорода комплексов кобальта и никеля с полидентатными аминозамещенными ароматическими азотсодержащими представляется актуальной задачей.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с Федеральной целевой программой «Интеграция науки и высшего образования России на 2002-2006 гг.» (постановление правительства РФ от 05.09.2001 № 660 ФЦП «Интеграция»).

**Целью работы** является синтез и квантово-химическое исследование комплексов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  с аминометилзамещенными ароматическими основаниями Шиффа, особенностей их строения, термодинамической устойчивости и способности к обратимому связыванию молекулярного кислорода в зависимости от заместителей в ароматическом кольце.

### **Научная новизна**

Впервые синтезированы диметиламинометилзамещенные салицилиденовые и салицилаланилиновые комплексы кобальта (II) и никеля (II).

Методами квантовой химии с использованием неэмпирического приближения UB3LYP/6-31G(d) исследованы комплексы кобальта (II) и никеля (II) аминзамещенных ароматических оснований Шиффа.

Определены основные спиновые состояния комплексообразующего металла в зависимости от строения лигандов и характера связывания, показаны структурные особенности и термохимические параметры как самих комплексов, так и их оксигенированных производных. Установлена взаимосвязь характера аддуктов с  $\text{O}_2$  в зависимости от строения органического лиганда.

**Практическое значение работы.** Изучено влияние особенностей строения комплексов *N,N'*-бис-(2-гидрокси-3-аминометил-бензилиден)-алкан-1,2-диаминов кобальта и никеля на реакцию взаимодействия их с молекулярным кислородом. Данные о взаимосвязи особенностей строения лигандов с термодинамической устойчивостью комплексов и их аддуктов с молекулярным кислородом включены в курсы лекций по дисциплине «Химические основы жизни» студентам специальности 020101 «Химия» ГОУ ВПО «Башкирский государственный университет».

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы представлены на IV Всероссийской научной INTERNET-конференции «Интеграция науки и высшего образования в области био- и органической химии и механики многофазных

систем» (г. Уфа, 2005 г.), XVI Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (г. Екатеринбург, 2006 г.), VIII Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск, 2007 г.), Международной конференции по органической химии «Органическая химия от Бутлерова и Бейльштейна до современности» (г. Санкт-Петербург, 2006 г.), Республиканской научно-практической конференции «Успехи интеграции академической и вузовской науки по химическим специальностям» (г. Уфа, 2006 г.), XIX Международной научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии» (г. Уфа, 2006 г.), IX научной школе - конференции по органической химии (г. Москва, 2006 г.), VI Региональной школы конференции для студентов, аспирантов и молодых ученых по математике, физике и химии (г. Уфа. –2006 г.).

**Публикации.** По теме диссертационной работы опубликовано 4 статьи и материалы 12 докладов на конференциях.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа изложена на 146 страницах машинописного текста и содержит 37 таблиц и 45 рисунков. Работа состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка использованной литературы (197 наименований).

Автор выражает благодарность д.-ру хим. наук, профессору Мовсумзаде Э.М., д.-ру хим. наук, профессору Талипову Р.Ф. за постановку задачи и обсуждение полученных результатов.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

### **1. Квантово-химическое исследование комплексов d-металлов ароматических азометиннов**

При решении поставленных задач, нами в качестве модельных соединений, рассматривались комплексы кобальта (II) и никеля(II) с аминометилированными ароматическими основаниями Шиффа: 2-(аминометил)-6-[(метилимино)метил]-фенол, 2-(аминометил)-6-[(фенилимино)метил]-фенол, N,N'-бис-(2-гидрокси-3-аминометил-бензильден)-алкан-1,2-диамины.

## 1.1. Выбор квантово-химического приближения для расчета геометрических параметров

Выбор метода, адекватно описывающего параметры равновесного геометрического строения исследуемых соединений, осуществлен сравнением расчетных структурных параметров для комплекса *бис*(салицилиден)этилендиамин никеля (II) **1** (рис. 1) с данными рентгеноструктурного анализа (РСА).

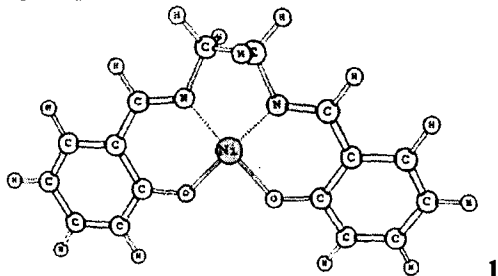


Рис. 1. Пространственное строение комплекса **1**

По результатам расчетов (табл. 1) показано, что наилучшим образом структура комплексов никеля (II) с ароматическими основаниями Шинфа воспроизводится в приближении UB3LYP/6-31G(d), о чем свидетельствуют значения средних абсолютных ошибок (CAO) расчета длин связей, валентных и диэдральных углов, которые составляют 0,021 Å, 4° и 8,6° соответственно

Таблица 1

Средние абсолютные ошибки (CAO) расчета структурных параметров соединения **1** относительно РСА

CAO расч.знач.	UHF/3- 21G(d)	UHF/6- 31G(d)	UB3LYP/3- 21G(d)	UB3LYP/6- 31G(d)
длин связей, Å	0.032	0.035	0.024	0.021
валентных углов, °	5.4	5.3	4.5	4.0
диэдральных углов, °	9.3	8.1	8.9	8.6

## 1.2. Влияние строения лиганда на термодинамическую предпочтительность образования комплексов с координацией по нону металла amino- или иминогруппы

Полидентантность лиганда допускает образование координационных связей двух видов  $\text{Me} \rightarrow \text{NH}=\text{}$  и  $\text{Me} \rightarrow \text{NH}_2-$ , следовательно, комплексов трех типов.

Нами определен преимущественно образующийся тип связи и характер координации металла в ряду модельных соединений  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ , содержащих аминотетильную и/или иминную группы (рис. 2).

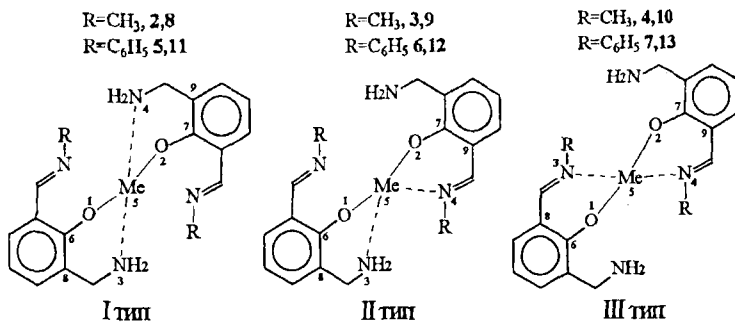
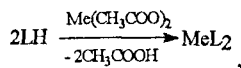


Рис. 2. Три типа координации амино- и/или иминогрупп ( $\text{Me}=\text{Co}(2-7)$ ,  $\text{Me}=\text{Ni}(8-13)$ )

С использованием приближения UB3LYP/6-31G(d) для комплексов 2-13 были определены термодинамические параметры комплексообразования (табл.2) по реакции



где  $\text{Me}=\text{Co}, \text{Ni}$ .

Таблица 2

Расчетные значения термодинамических параметров (298К), соответствующих образованию комплексов по реакции 1

Комп-сы	$\Delta H_f^{298}$ , кДж/моль	$\Delta G_f^{298}$ , кДж/моль	Комп-сы	$\Delta H_f^{298}$ , кДж/моль	$\Delta G_f^{298}$ , кДж/моль
2	-18.8	-8.8	8	-5.3	4.5
3	-44.7	-35.0	9	-31.5	-21.6
4	-81.5	-71.8	10	-68.4	-62.0
5	-23.6	-13.3	11	-10.1	-0.5
6	-44.2	-31.6	12	-32.5	-19.9
7	-68.0	-51.9	13	-60.0	-45.1

Во всех случаях ион металла координирует атом азота иминной группы и координационное число (КЧ) равно 4, комплексы рассматриваемого типа имеют тетраэдрическое строение (рис.3). Из-за стерических затруднений координационные связи  $\text{Me}-\text{NH}_2(\text{CH}_2)$  и  $\text{Me}-\text{N}=\text{CH}-$  одновременно не образуются, поэтому образование комплексов с  $\text{KЧ}=6$  не наблюдается.

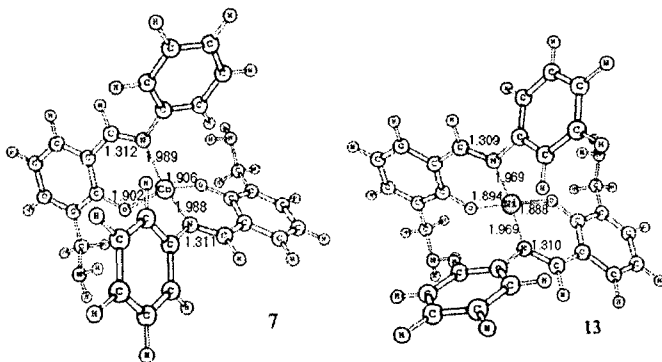


Рис. 3. Пространственное строение комплексов 7, 13.

Также нами изучены особенности электронного строения лигандов 14-15 и образованных ими комплексов 2-13 (табл. 3).

Таблица 3

Расчетные значения электронных плотностей лигандов 14-15 и их комплексов 2-13

Комп-сы Co	N(=C)	N(=C)	N(H <sub>2</sub> )	N(H <sub>2</sub> )	Комп-сы Ni	N(=C)	N(=C)	N(H <sub>2</sub> )	N(H <sub>2</sub> )
2	0.0315	0.0315	0.0150	0.0150	8	0.0284	0.0284	0.0152	0.0152
3	0.0650	0.0140	0.0101	0.0004	9	0.0679	0.0138	0.0150	0.0004
4	0.0417	0.0417	0.0030	0.0030	10	0.0403	0.0403	0.0044	0.0044
5	0.0404	0.0404	0.0109	0.0109	11	0.0444	0.0444	0.0072	0.0072
6	0.0081	0.0922	0.0003	0.0041	12	0.0998	0.0063	0.0029	0.0002
7	0.0560	0.0235	0.0051	0.0008	13	0.0565	0.0193	0.0055	0.0006
2-(аминометил)-6-[(метилимино)метил]фенол 14						0.1037	-	0.0156	-
2-(аминометил)-6-[(фенилимино)метил]фенол 15						0.0761	-	0.0067	-

Показано, что в лигандах и их комплексах никеля (II) и кобальта (II) электронная плотность на высших занятых молекулярных орбиталях (ВЗМО) атомов азота иминных групп выше, чем на ВЗМО аминометильных групп, что и объясняет преимущественное образование координационной связи  $\text{Me}-\text{N}=\text{CH}-$ .

## 2. Синтез комплексов ароматических оснований Шиффа с d-металлами

Преимущественное образование комплексов, содержащих координационную связь  $\text{Me}-\text{N}=\text{CH}-$ , подтверждено экспериментально. Первоначально нами осуществлено селективное аминометилирование салицилового альдегида с выходом 2-гидрокси-3-(N,N-диметиламинометил)бензальдегида (16) 43%. Необходимые для реакции комплексообразования ароматические основания Шиффа (рис. 4) - 2-(N,N-



диметиламинометил)-6-[(фенилимино)метил]-фенол (17) и N,N'-бис-(2-гидрокси-3-(N,N'-диметиламинометил)-бензилиден)-этан-1,2-диамин (18) были получены по реакции Манниха с выходами 76 и 72% соответственно.

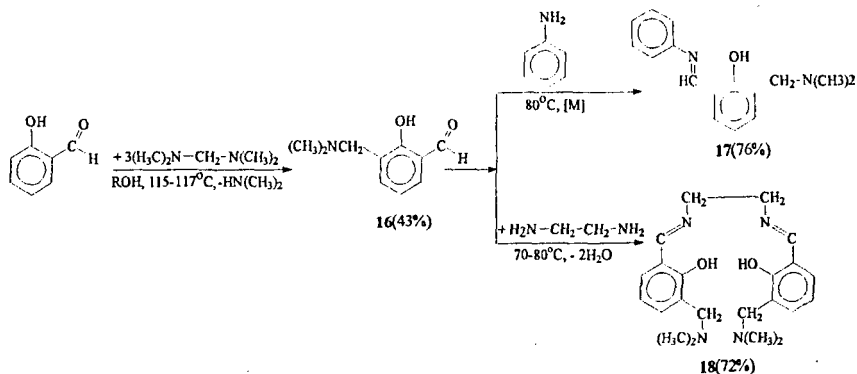


Рис. 4. Схема синтеза диметиламинометилзамещенных ароматических оснований Шиффа 17-18

Полученные соединения идентифицированы по данным ИК,  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии и элементного анализа.

Синтез комплексов осуществлялся по следующим реакциям (рис. 5):

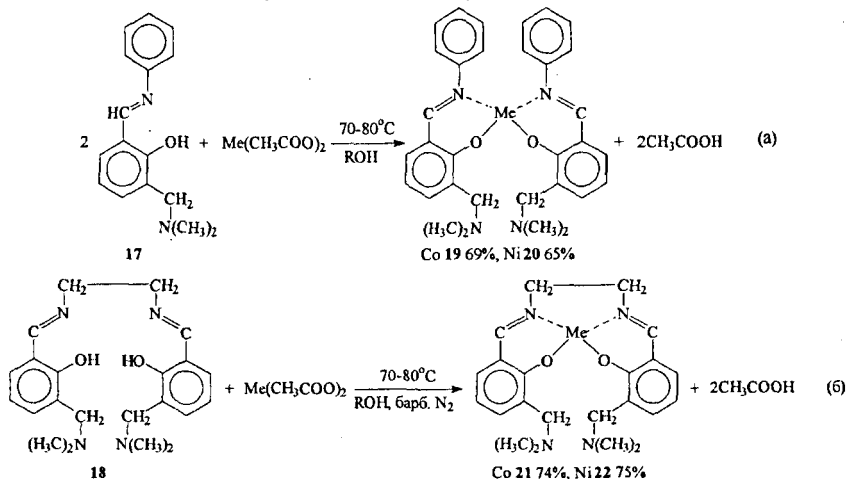


Рис. 5. Схема синтеза диметиламинометилзамещенных салицилаланилиновых (а)

и салицилиденных (б) комплексов  $\text{Co}^{2+}$  19,21 и  $\text{Ni}^{2+}$  20,22

при 70-80°C и мольном соотношении реагентов  $\text{Me}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ : арилазаметин как 1:2 и 1:1 для бидентатного лиганда **17** и тетрадентатного лиганда **18**, соответственно. Выходы продуктов составили 69, 65, 74 и 75% для комплексов **19-22** соответственно.

Характер координационной связи и образование внутрикомплексных соединений (ВКС) подтверждено ИК-спектрометрическими методами. Так, в спектрах полученных комплексов наблюдается исчезновение полосы валентных колебаний ОН группы (область 2740-3300  $\text{см}^{-1}$ ) и понижение частоты колебаний азометиновой связи 1600-1627  $\text{см}^{-1}$ , что свидетельствует о внутрикомплексном характере образовавшихся соединений. Также отмечено появление полос  $\text{Me-O}$  (450-490  $\text{см}^{-1}$ ). Полосы валентных колебаний, соответствующие диметиламинометильным группам, остаются без изменений (2740-2990  $\text{см}^{-1}$ ), что свидетельствует о том, что они не участвуют в координации с ионом металла.

### 3. Исследование особенностей образования комплексов $\text{Co}^{2+}$ и $\text{Ni}^{2+}$ с аминотетраметиллированными ароматическими основаниями Шиффа

Комплексы  $\text{Ni}$  и  $\text{Co}$  **23-30**, **32-33** (рис. 6) являются производными одного из наиболее изученных комплексов двухвалентного кобальта – салькомина  $\text{Co}(\text{salen})$  **31**.

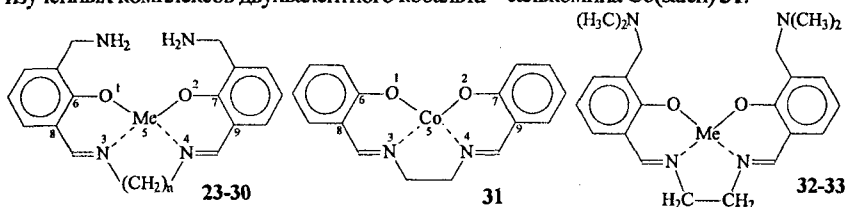


Рис. 6. Салицилиденвые комплексы:  $n=2-5$ ,  $\text{Me}=\text{Co}$  (**23-26**, **31**, **32**),  $\text{Me}=\text{Ni}$  (**27-30**, **33**)

Для сравнения структурных и термодинамических характеристик исследуемых нами соединений **4,10** и **13,26** с ранее известными комплексами салицилаланилина рассмотрены соединения кобальта (II) **34** и никеля (II) **35** (рис. 7).

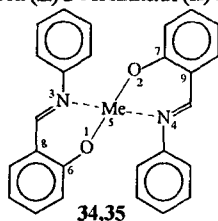


Рис. 7. Салицилаланилиновые комплексы  $\text{Co}$  **34** и  $\text{Ni}$  **35**

Согласно расчетным данным,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  с исследуемыми лигандами образуют хелатные соединения с  $\text{KЧ}=4$ . Соотношение  $\text{Me}:\text{L}$  в случае межмолекулярных комплексов тетраэдрического строения 4,7,10,13,34-35 составляет 1:2; в то время как для ВКС квадратно-плоской структуры 23-33 – 1:1.

С целью исследования доступности координационной сферы иона металла для присоединения молекулы кислорода нами определена зависимость пространственного строения фрагмента  $\text{O}_1\text{O}_2\text{N}_3\text{N}_4\text{Me}_5$  (рис. 8) от строения лигандов (табл.4).

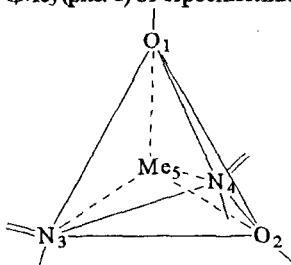


Рис. 8. Пространственное расположение атомов, координирующихся вокруг комплексообразующего иона  $\text{Me}^{2+}$

Показано, что в рядах от 23-25 к 27-29 строение отмеченного фрагмента приближается к форме правильного тетраэдра. Так, для комплексов 25,29, в особенности комплекса кобальта 25, эти отклонения минимальны. Дальнейшее увеличение длины цепи  $-\text{CH}_2-$  (более четырех метиленовых групп) ведет к искажению пространственного строения фрагмента  $\text{NNOO}$ .

Таблица 4

Структурные параметры, описывающие пространственное строение комплексов кобальта и никеля 1,4,7,10,13,23-31,34-35

Комп-сбл Co	$\text{N}_F\text{N}_4$	$\text{O}_1\text{O}_2$	$\angle\text{N}_3\text{O}_1\text{O}_2\text{N}_4$	$\angle\text{O}_1\text{Co}_3\text{N}_4\text{O}_2$	$\angle\text{O}_2\text{Co}_3\text{N}_4\text{O}_1$	$\angle\text{C}_6\text{C}_8\text{C}_9$	Комп-сбл Ni	$\text{N}_F\text{N}_4$	$\text{O}_1\text{O}_2$	$\angle\text{N}_3\text{O}_1\text{O}_2\text{N}_4$	$\angle\text{O}_1\text{Ni}_3\text{N}_4\text{O}_2$	$\angle\text{O}_2\text{Ni}_3\text{N}_4\text{O}_1$	$\angle\text{C}_6\text{C}_8\text{C}_9$
4	3.487	3.379	87.4	-130.8	-130.8	-68.8	10	3.365	3.489	88.4	-140.5	140.5	-75.3
7	3.487	3.270	83.2	-124.6	-124.0	-73.4	13	3.326	3.317	78.7	-128.9	-130.3	-84.6
34	3.499	3.290	84.1	-125.7	-125.3	-71.3	35	3.360	3.314	80.2	-129.7	-128.9	-78.8
31	2.547	2.554	13.5	-99.7	-99.7	-164.0	1	2.537	2.498	6.9	-87.5	-87.6	-173.8
23	2.545	2.533	10.2	-96.2	-96.2	-171.2	27	2.537	2.486	4.8	-79.5	-79.5	-178.5
24	2.865	3.147	53.5	-125.7	-125.7	-109.7	28	2.827	3.108	51.5	-125.3	-125.3	-111.4
25	3.105	3.114	63.5	-120.3	-120.3	-92.7	29	3.003	3.124	60.2	-122.8	-122.8	-97.4
26	3.316	3.184	-73.6	121.4	121.4	84.1	30	3.227	3.247	-72.5	126.6	126.6	86.7

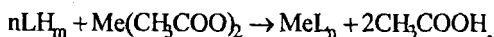
Диэдральный угол  $\angle N_3O_1O_2N_4$  комплексов 7,13 отличается от  $60^\circ$ . Отклонение между плоскостями-гранями тетраэдра в комплексах кобальта 7 и никеля 13 составляет 19 и  $23^\circ$  соответственно. Для салькоминподобных комплексов наименьшее отклонение наблюдается в случае комплексов кобальта - 25 ( $0^\circ$ ) и комплексов никеля - 29 ( $4^\circ$ ).

Увеличение количества метиленовых звеньев в случае комплексов 23-30 также влияет на взаимное расположение плоскостей, содержащих фенильные кольца. Наименьшие отклонения угла  $\angle C_6C_8C_7C_9$  от  $90^\circ$  наблюдаются в комплексе никеля 30 и в комплексе кобальта 25 (для обоих комплексов 2-3°). Отметим, что в комплексах 1,23,27,31 фенильные кольца лежат практически на одной плоскости, причем в аминометилированных аналогах салькомина 23 и 27 отклонения угла  $\angle C_6C_8C_7C_9$  от  $180^\circ$  и  $\angle N_3O_1O_2N_4$  от  $0^\circ$  наименьшие.

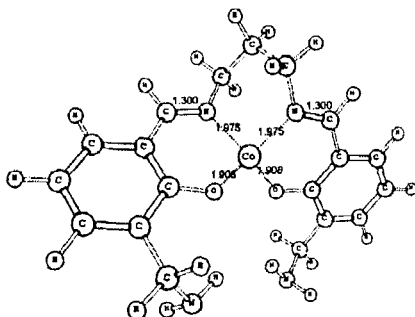
Судя по расчетным данным, пространственное расположение координирующихся групп в случае комплексов никеля 10,13,28-30,35 ближе к форме правильного тетраэдра, чем в комплексах, содержащих кобальт 4,7,24-26,34. В отношении же соединений 1,23,27,31, в комплексах никеля расположение координирующихся групп более плоское, чем в комплексах кобальта. Также показано, что пространственное строение указанного фрагмента в комплексах кобальта 7 и никеля 13 более близко к правильному тетраэдру, чем в комплексах 4 и 10.

Сравнением структурных параметров комплексов 7,13 и 34,35; 1,31 и 23,27 между собой показано, что аминотильные заместители не оказывают существенного влияния на строение фрагмента NNOO.

Для определения относительной устойчивости комплексов 1,4,7,10,13,23-35 в их наиболее выгодных конформациях (рис. 9) рассматривались следующие реакции комплексообразования:



где для комплексов 4,7,10,13,34,35  $n=2$  и  $m=1$ ; для 23-33  $n=1$  и  $m=2$ .



24

Рис. 9. Пространственное строение наиболее устойчивой конформации 24

Во всех случаях (табл. 5.) комплексообразование в газовой фазе является самопроизвольным процессом, при этом образование комплексов  $Ni^{2+}$  с указанными лигандами термодинамически более выгодно, чем образование подобных комплексов  $Co^{2+}$ .

Таблица 5

Расчетные значения  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  и  $\Delta G$  (298K)  
образования комплексов 4,7,10,13,23-35

Комплексы Co	$\Delta H_f^{298}$ , кДж/моль	$\Delta G_f^{298}$ , кДж/моль	Комплексы Ni	$\Delta H_f^{298}$ , кДж/моль	$\Delta G_f^{298}$ , кДж/моль
4	-68.3	-62.0	10	-81.5	-71.8
7	-60.0	-45.1	13	-68.0	-51.9
34	-65.4	-54.9	35	-72.5	-61.5
31	-59.6	-87.3	1	-101.5	-127.7
23	-63.4	-91.0	27	-106.9	-133.2
32	-36.9	-62.8	33	-79.9	-105.5
24	-37.2	-67.7	28	-62.5	-87.2
25	-58.0	-92.4	29	-75.1	-108.9
26	-68.6	-95.2	30	-77.9	-100.3

Показано влияние аминотетильных заместителей на термодинамическую устойчивость комплексов. В случае межмолекулярных комплексов кобальта и никеля 7,13 с 34,35 комплексообразование становится менее выгодным процессом, разность свободных энергий Гиббса составляет  $\sim 10$  кДж/моль. В то же время для ВКС 31,1 и 23,27 влияние аминотетильных групп незначительно (разность энтальпий образования и энергий Гиббса варьируются в пределах 4-6 кДж/моль). Однако введение диметиламинотетильных заместителей в 32,33 понижает относительную устойчивость по сравнению с salen-комплексами 31,1 так же, как и замена на них аминотетильных групп 23,27.

Показано, что с увеличением числа метиленовых звеньев устойчивость в ряду аминотетрагидрохелатных комплексов Со 23-26 незначительно повышается, что нехарактерно для комплексов Ni 27-30, наиболее устойчив комплекс с числом метиленовых звеньев, равным 2. Интересно отметить, что наименее устойчивыми среди salen-комплексов являются соединения 24,28 с  $n(\text{CH}_2)=3$ , о чем свидетельствуют энтальпии и свободные энергии Гиббса реакций их образования.

Также отметим, что образование координационной связи приводит к увеличению дипольного момента в комплексах кобальта и никеля 1,7,13,23-35. По сравнению с исходными азометинами в отдельных случаях дипольные моменты увеличиваются при комплексообразовании более чем в шесть раз (табл. 6).

Таблица 6

Дипольные моменты ароматических оснований Шиффа и их комплексов никеля и кобальта\*

Лиганды	Дипольн. момент, D	Комплексы $\text{Co}^{2+}$	Дипольн. момент, D	Комплексы $\text{Ni}^{2+}$	Дипольн. момент, D
14	2.49	4	2.27	10	1.47
15	1.30	7	2.19	13	2.19
$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}$ 36	2.22	34	3.38	35	3.52
$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_2$ 37	0.43	31	5.39	1	5.64
$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2$ 38	1.26	23	8.23	27	8.52
$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_2$ 17	0.81	32	6.67	33	6.97
$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2$ 39	5.66	24	7.70	28	7.70
$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_2$ 40	6.12	25	7.38	29	7.47
$\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_2$ 41	1.07	26	6.87	30	6.75

(\*где 36 2-фениламинометил-фенол, 37  $\text{N}_1\text{N}'$ -бис-(2-гидрокси-бензилиден)-этан-1,2-диамин, 38  $\text{N}_1\text{N}'$ -бис-(2-гидрокси-3-аминометил-бензилиден)-этан-1,2-диамин, 39  $\text{N}_1\text{N}'$ -бис-(2-гидрокси-3-аминометил-бензилиден)-пропан-1,2-диамин, 40  $\text{N}_1\text{N}'$ -бис-(2-гидрокси-3-аминометил-бензилиден)-бутан-1,2-диамин, 41  $\text{N}_1\text{N}'$ -бис-(2-гидрокси-3-аминометил-бензилиден)-пентан-1,2-диамин).

### 3.1. Изучение особенностей основного спинового состояния комплексов кобальта (II) и никеля (II) с ароматическими основаниями Шиффа

Известно, что для комплексов кобальта (II) и никеля (II) в зависимости от строения лигандов возможно существование низко-, средне- и высокоспиновых состояний. Нами расчетным путем определены наиболее характерные спиновые состояния рассматриваемых комплексов 1,4,7,10,13,23-35 в газовой фазе. При этом мы рассматривали комплексы Со с мультиплетностями (M), равными 2,4 и 6 и Ni – 1,3 и 5 соответственно.

Для комплексов с соотношением  $Me:L=1:2$ , содержащих лиганды 14-15, основными являются среднеспиновые электронные состояния, так, например, для комплекса  $Co^{2+}$  4 свободная энергия образования Гиббса при  $M=2$   $\Delta G_r^{298} = -1.5$  кДж/моль,  $M=4$   $\Delta G_r^{298} = -62.0$  кДж/моль,  $M=6$  -  $\Delta G_r^{298} = -176.5$  кДж/моль.

Результаты расчетов разности полных энергий образования комплексов 1,23-31 с соотношением  $Me:L=1:1$  в различных спиновых состояниях представлены на рис. 10-11.

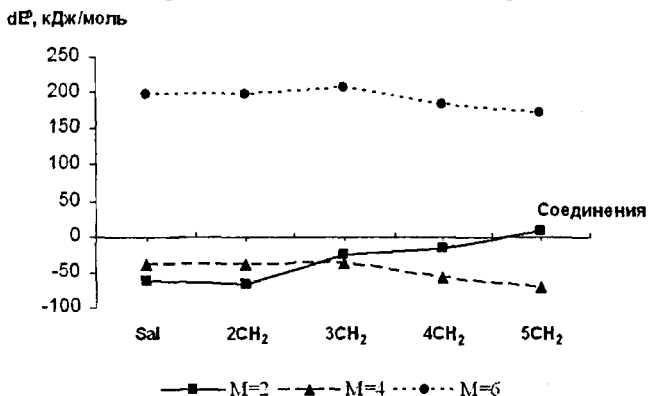


Рис. 10. Зависимость разности полных энергий комплексов Co 23-26, 31 в различных спиновых состояниях от структуры лиганда

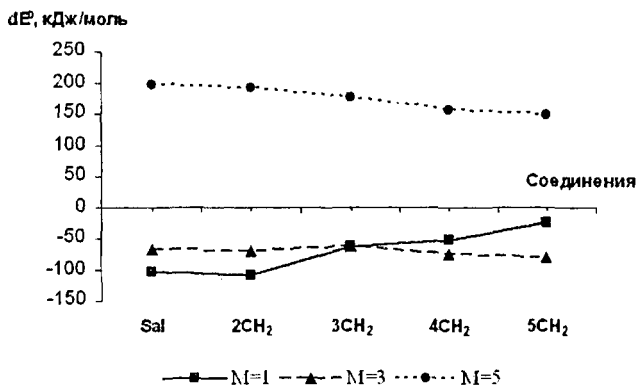


Рис. 11. Зависимость разности полных энергий комплексов Ni 1,27-30 в различных спиновых состояниях от структуры лиганда

Судя по расчетным данным, с ростом числа метиленовых звеньев преобладающими становятся комплексы со среднеспиновыми электронными состояниями. Так,

комплексам 1,23,27,31 характерны низкоспиновые состояния, в то время как 25-26,29-30 – среднеспиновые. При этом наличие или отсутствие аминозаместителей не влияет на основное спиновое состояние, для соединений  $\text{Co}^{2+}$  23,31 реализуется мультиплетность  $M=2$ , для  $\text{Ni}^{2+}$  1,27 –  $M=1$ .

Кроме того, для комплексов  $\text{Ni}^{2+}$  при количестве  $\text{CH}_2$ -звеньев, равном 3, становится возможным образование комплексов как с низко-, так и со среднеспиновыми электронными состояниями, что подтверждается свободными энергиями Гиббса реакции образования комплекса 28, разница энергий между низко- и среднеспиновыми состояниями составляет  $\sim 5$  кДж/моль. В то время как для комплекса  $\text{Co}^{2+}$  24 основным является среднеспиновое состояние, эта разница составляет  $\sim 28$  кДж/моль. Образование комплексов 1,23-31 с высокоспиновыми электронными состояниями не наблюдается.

#### 4. Дикислородные азотениновые комплексы кобальта и никеля

##### 4.1. Исследование особенностей строения аддуктов азотениновых комплексов кобальта и никеля с $\text{O}_2$

Квантово-химическое исследование взаимодействия комплексов ароматических оснований Шиффа никеля и кобальта 1,4,10,23-31 с молекулярным кислородом проводилось в приближении UB3LYP/6-31G(d). Рассматривалось два вида взаимодействия: обратимое ( $\pi$ ) связывание молекулярного кислорода исследуемыми азотениновыми комплексами кобальта и никеля  $\text{Me}^{2+}\text{L}_n + \text{O}_2 \rightarrow \text{Me}^{2+}\text{L}_n\text{O}_2$  и необратимое ( $\sigma$ )  $\text{Me}^{2+}\text{L}_n + \text{O}_2 \rightarrow \text{Me}^{3+}\text{L}_n\text{O}_2^{2-}$

Для изучения особенностей геометрического и электронного строения, а также термодинамических параметров образования дикислородных комплексов рассмотрены аддукты  $\text{O}_2$  широко известного комплекса сальмина или  $\text{Co}(\text{salen})$  (рис. 12).

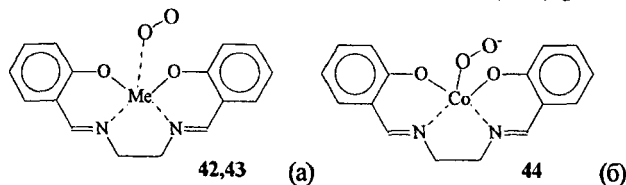


Рис. 12. Обратимо (а) и необратимо (б) связанные аддукты  $\text{O}_2$  салицилиденных комплексов  $\text{Co}$  42,44 и  $\text{Ni}$  43



Термодинамические характеристики, полученные по модельным реакциям 5-6, показали, что образование  $\pi$ -аддукта **42** ~на 11 кДж/моль выгоднее, чем образование  $\sigma$ -аддукта **44** (по разностям энергий образования).

Судя по расчетным данным при образовании  $\pi$ -комплекса **31** геометрия и электронная структура комплекса практически не меняется: максимальные отклонения в длинах связи и диэдральных углах не превышают 0.002 Å и 0.5° (рис. 13), наблюдается незначительное понижение заряда на атоме  $\text{Co}_5$  от 0.918 до 0.905, в то время как спиновая плотность повышается от 0.137 до 0.142, происходит перераспределение заряда на  $\text{O}_{12}\text{-O}_{13}$  до 0.012 по сравнению с 0 несвязанной молекулой кислорода.

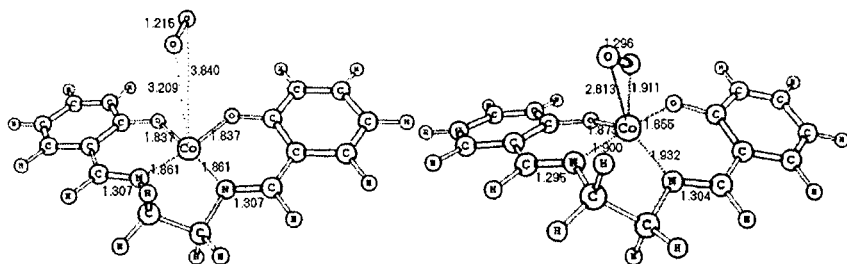


Рис. 13. Структура комплексов, соответствующая обратимому и необратимому присоединению молекулярного кислорода к **31**

При образовании же  $\sigma$ -связи аддукта **44** (рис. 13) происходят значительные изменения как в геометрии, так и в электронной структуре комплекса. Так, показано существенное увеличение длин связей  $\text{Co}_5\text{-O}_{1(2)}$  от 1.860 до 1.900 Å и  $\text{Co}_5\text{-N}_{3(4)}$  от 1.836 до 1.873 Å, удлинение  $\text{O}_{12}\text{-O}_{13}$  от 1.215 до 1.296 Å.

Существенно повышается заряд на атоме  $\text{Co}_5$  до 1.218 с одновременным повышением его спиновой плотности до 0.159 и на  $\text{O}_{12}\text{-O}_{13}$  скапливаются отрицательные заряды до -0.272. Интересно отметить, что пространственное строение координационной сферы металла становится менее плоским.

#### 4.2. Изучение основных спиновых состояний аддуктов с $\text{O}_2$ с комплексами ароматических оснований Шиффа кобальта (II) и никеля (II)

Рассмотрены спиновые состояния  $\pi$ - и  $\sigma$ -взаимодействий комплексов кобальта и никеля **1,23-31** с молекулярным кислородом (рис. 12,14-15).

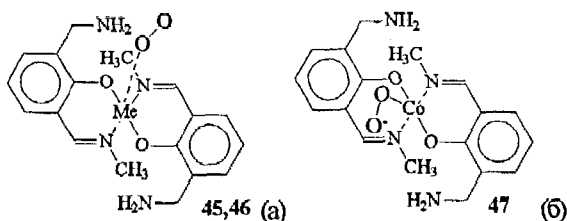


Рис. 14. Обратимо (а) и необратимо (б) связанные аддукты  $O_2$  азометиновых комплексов Co 45,47 и Ni 46

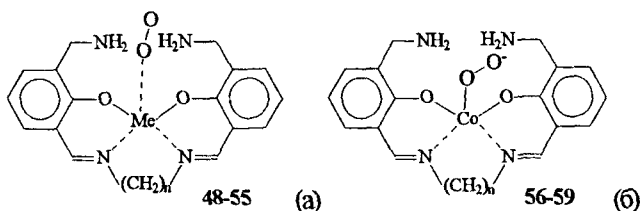


Рис. 15. Обратимо (а) и необратимо (б) связанные аддукты  $O_2$  аминзамещенных salen-комплексов Co 47-51, 56-59 и Ni 52-55 при  $n=2-5$

Образование окисленных комплексов  $Ni^{3+}O_2^{2-}$ , в силу их малой устойчивости не рассматривается.

В табл. 7 представлены разности полных энергий образования  $\pi$ -аддуктов  $O_2$ , рассчитанные в приближении UB3LYP/6-31G(d). Установлено, что для соединений 42,43,48 наиболее устойчивы низкоспиновые электронные состояния, для 45-46,49-51, 53-55 – среднеспиновые.

Таблица 7

Разности полных энергий образования  $\pi$ -комплексов  $MO_2$  ( $M=Co, Ni$ ) 42-43, 45-46, 48-55 в различных спиновых состояниях

Комплексы	Разность полных энергии $\Delta E^0$ , кДж/моль					
	45	42	48	49	50	51
Низкоспиновый, $M=4$	-124.8	-170.2	-197.1	-151.4	-129.9	-94.4
Среднеспиновый $M=6$	-168.7	-146.0	-170.2	-162.5	-148.5	-170.6
Ni	46	43	52	53	54	55
Низкоспиновый, $M=3$	-124.5	-170.0	-210.4	-126.6	-126.9	-126.9
Среднеспиновый $M=5$	-168.4	-132.5	-211.1	-170.2	-170.5	-170.5

В соединении 52 разности полных энергий низко- и среднеспинового электронного состояния практически одинаковы, что говорит о том, что в газовой возможно образование  $\pi$ -комплексов как с  $M=3$ , так и с  $M=5$ . Расчетные значения разности энергий

образования  $\sigma$ -аддуктов  $O_2$  представлены в табл. 8.

Таблица 8

Разность полных энергий образования  $\sigma$ -комплексов  $Co^{3+}O_2^{2-}$  44,47,56-59  
в различных спиновых состояниях

Комплексы	Разность полных энергии $\Delta E^0$ , кДж/моль					
	47	44	56	57	58	59
Co						
Низкоспиновый, M=2	-175.3	-151.5	-208.5	-147.7	-127.6	-
Среднеспиновый M=4	-157.8	-	-	-162.6	-139.7	-118.7
Высокоспиновый M=6	-157.2	-138.5	-162.7	-147.3	-126.3	-

Для сравнительного анализа показан график, содержащий зависимости энергий комплексообразования как  $\pi$ -, так и  $\sigma$ -комплексов  $CoO_2$  от структуры исходного соединения (рис.16).

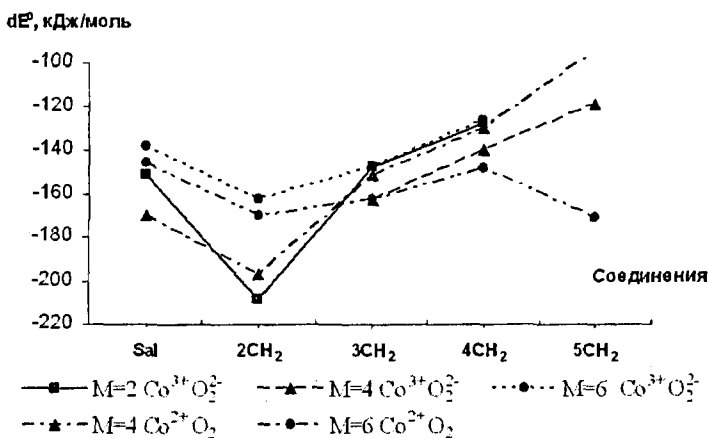


Рис. 16. Зависимость разности энергий образования  $\sigma$ - и  $\pi$ -аддуктов  $CoO_2$  42,44,48-51,56-59 от структуры исходного соединения

Для  $\sigma$ -комплексов 44 и 56 более выгодно образование аддуктов с низкоспиновыми электронными состояниями, разница энергий между низко- и среднеспиновыми электронными состояниями составляет -13.0 и -45.8 кДж/моль. В соединениях Co 57-59 преобладает среднеспиновое электронное состояние, разница энергии с другими спиновыми состояниями варьирует в диапазоне 12-15 кДж/моль.  $\sigma$ -Комплексы 47 в представленном случае проявляют низкоспиновое основное состояние, однако, после расчета свободных энергий образования Гиббса, показано, что возможно образование аддуктов как с низко-, так и со средне- и высокоспиновыми состояниями.

Таким образом, в каждой группе соединений молекулярного кислорода найдены основные спиновые состояния; так, для группы салькомина – это низкоспиновые состояния, при количестве  $\text{CH}_2$ -групп  $\geq 3$  предпочтительно образование среднеспиновых, что верно как для  $\pi$ - так и  $\sigma$ -комплексов Co и Ni с  $\text{O}_2$ .

#### 4.3. Исследование особенностей строения и термохимических параметров реакций образования диоксидородных комплексов

Квантово-химическое исследование взаимодействия комплексов ароматических оснований Шиффа никеля и кобальта 1,4,10,23-31 с  $\text{O}_2$  проводилось в приближении UB3LYP/6-31G(d) (табл. 9).

Таблица 9

Термодинамические характеристики процесса оксигенации комплексов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$

Комп-сы $\text{MO}_2$	Спиновые числа	Мультиплетность	$\Delta E^0$ кДж/моль	$\Delta H^{298}$ кДж/моль	$\Delta G^{298}$ кДж/моль	
$\pi$ -Co	45	среднеспиновый	M=6	-168.7	-167.9	-153.7
	42	низкоспиновый	M=4	-170.2	-169.0	-151.1
	48	низкоспиновый	M=4	-197.1	-190.5	-171.3
	49	среднеспиновый	M=6	-162.5	-161.2	-141.7
	50	среднеспиновый	M=6	-148.5	-148.7	-113.5
	51	среднеспиновый	M=6	-170.6	-170.2	-140.7
$\pi$ -Ni	46	среднеспиновый	M=5	-168.4	-166.8	-139.9
	43	низкоспиновый	M=3	-170.0	-169.0	-155.5
	52	низкоспиновый	M=3	-210.4	-204.5	-185.3
	53	среднеспиновый	M=5	-170.2	-164.4	-154.4
	54	среднеспиновый	M=5	-170.5	-168.8	-147.9
$\sigma$ -Co	55	среднеспиновый	M=5	-170.5	-169.5	-151.4
	47	среднеспиновый	M=4	-157.8	-148.5	-103.3
	44	низкоспиновый	M=2	-151.5	-147.9	-108.1
	56	низкоспиновый	M=2	-208.5	-198.1	-144.4
	57	среднеспиновый	M=4	-162.6	-153.8	-107.2
	58	среднеспиновый	M=4	-139.7	-132.3	-88.6
59	среднеспиновый	M=4	-118.7	-112.9	-68.6	

Очевидно, что процесс оксигенации для всех рассматриваемых комплексов является выгодным, вне зависимости, образуется ли  $\pi$  или  $\sigma$ -комплекс. Так, для комплекса 4 образование  $\pi$ -комплекса 45 предпочтительнее, чем  $\sigma$ -комплекса 47, разница энергий Гиббса составляет  $\sim 50$  кДж/моль.

По полученным термодинамическим параметрам были построены зависимости разности свободных энергий Гиббса образования комплексов в основных спиновых состояниях от структуры лиганда (рис.17).

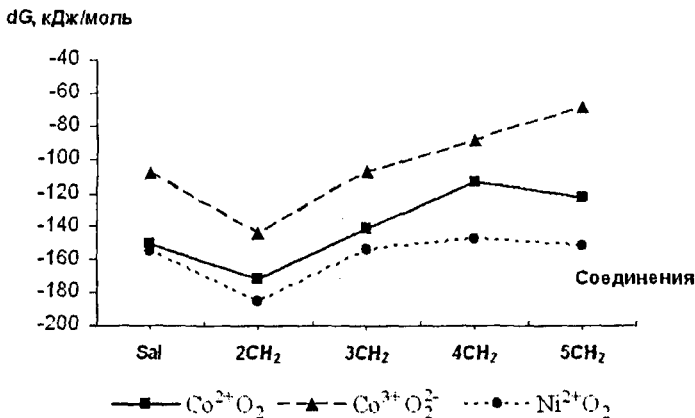


Рис. 17. Зависимость энергий Гиббса образования σ- и π-комплексов CoO<sub>2</sub> и NiO<sub>2</sub> 42-44,48-59 от структуры лиганда

Очевидно, что образование π-комплексов является более выгодным процессом для всех рассматриваемых соединений 1,23-31, при этом наибольшая разница энергий Гиббса между образованием π- и σ-комплекса наблюдается для комплекса Co 26 с количеством метиленовых звеньев, равным 5.

Так же, как и в случае неокисгенированных комплексов 1,27-30 и 23-26,31, π-аддукты NiO<sub>2</sub> 43,46,52-55 устойчивее аналогов Co 42,45,48-51.

Таким образом, в газовой фазе образование диоксигородных π-комплексов является более выгодным процессом, чем окисление исследуемых комплексов кобальта (II) и никеля (II) ароматических оснований Шиффа, при этом увеличение количества метиленовых звеньев облегчает этот процесс.

## Выводы

1. На основе салицилового альдегида синтезирован ряд диметиламинометилированных ароматических оснований Шиффа с выходами до 76%. С использованием полученных соединений синтезированы комплексы с кобальтом и никелем. По изменениям частот колебаний в ИК-спектрах всех комплексов показано, что координационная сфера металла формируется за счет образования связи металл-кислород и металл-азот азометиновой группы. При этом аминометильная группа не участвует в координации по иону металла.

2. В приближении UB3LYP/6-31G(d) изучены особенности строения синтезированных комплексов, их структурных аналогов и аддуктов с молекулярным кислородом. Показано, что во всех комплексах координационное число металла равно 4. Межмолекулярные комплексы, образующиеся с 2-(аминометил)-6-[(метилимино)метил]-фенолом и 2-(аминометил)-6-[(фенилимино)метил]-фенолом, имеют тетраэдрическое строение координационной сферы металла, тогда как координационная сфера мономолекулярных комплексов, образующихся при взаимодействии салицилиденовых лигандов с ацетатом металла, ближе к квадратно-плоскому пространственному строению. В силу стерических затруднений образование дополнительных координационных связей с аминогруппой невозможно, координационное число 6 не реализуется.

3. Показано, что все исследуемые комплексы способны к образованию аддуктов с молекулярным кислородом, при этом возможно образование как  $\pi$ -, так и  $\sigma$ -аддуктов. Установлено, что для салицилиденовых комплексов и их аддуктов с молекулярным кислородом с ростом числа метиленовых звеньев в лиганде преимущественным становится среднеспиновое электронное состояние вместо низкоспинового. Комплексам салицилаланилина и его аминометилзамещенного аналога характерно среднеспиновое электронное состояние.

4. Расчетом свободных энергий Гиббса установлено, что образование комплексов кобальта с исследуемыми основаниями Шиффа является самопроизвольным процессом. Значения разности свободных энергий Гиббса образования их аддуктов с молекулярным кислородом находятся в пределах от -69 до -154 кДж/моль. При этом увеличение числа метиленовых звеньев в структуре салицилиденового лиганда приводит к повышению устойчивости  $\pi$ -аддуктов с молекулярным кислородом по сравнению с  $\sigma$ -аддуктами. Так, например, разница свободных энергий Гиббса между реакциями образования  $\pi$ - и  $\sigma$ -аддуктов салькомина составляет 43 кДж/моль, в то время как для салицилиденового комплекса кобальта с пятью метиленовыми звеньями - 72 кДж/моль.

**Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:**

1. Махмутова Р.И. Квантово-химическое исследование образования комплексов ароматических оснований Шиффа с цинком / Махмутова Р.И., Вакулин И.В., Шепелевич И.С. // Интеграция науки и высшего образования в области органической и биоорганической химии и механики многофазных систем: материалы II Всероссийской науч. INTERNET-конференции, 15 - 30 декабря 2003 г. – Уфа: УГНТУ, 2003. – С.11.

2. Махмутова Р.И. Исследование комплекса цинка с ароматическими основаниями Шиффа / Махмутова Р.И. // Интеграция науки и высшего образования в области органической и биоорганической химии и механики многофазных систем: материалы II Всероссийской науч. INTERNET-конференции, 15 - 30 декабря 2003 г. – Уфа: УГНТУ, 2003. – С.15.

3. Махмутова Р.И. Квантово-химическое исследование образования комплексов цинка с 2-(аминометил)-6-[(фенилимино) метил]-фенолом / Ибрагимова А.Ш., Махмутова Р.И., Мовсумзаде Э.М. // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: материалы XIV Российской. студ. науч. конференции, 20 - 23 апреля 2004 г. – Екатеринбург: УрГУ. – 2004. – С.319-320.

4. Махмутова Р.И. Изучение квантово-химическими методами образование комплексов цинка с 2-(аминометил)-6-[(фенилимино) метил]-фенолом / Ибрагимова А.Ш., Махмутова Р.И., Мовсумзаде Э.М. // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы V Всероссийской. студ. науч.-практ. конференции, 11-12 мая 2004 г. – Томск: ТПУ. – 2004. – С.51-52.

5. Махмутова Р.И. Квантово-химическое исследование образования комплексов ароматических оснований Шиффа с цинком / Махмутова Р.И., Вакулин И.В., Талипов Р.Ф., Мовсумзаде Э.М. // Башкирский химический журнал. – 2004. –Т.11. – №4. – С.5-9.

6. Махмутова Р.И. Квантово-химическое исследование комплексов ароматических оснований Шиффа с никелем / Махмутова Р.И., Вакулин И.В., Талипов Р.Ф., Мовсумзаде Э.М. // Интеграция науки и высшего образования в области био- и органической химии и биотехнологии: материалы IV Всероссийской науч. INTERNET-конференции, 15-25 декабря 2005 г. – Уфа: УГНТУ. – 2005. – С.73.

7. Махмутова Р.И. Квантово-химическое исследование комплексов никеля с соединениями, содержащими аминотетильную и иминную группы / Махмутова Р.И., Талипов Р.Ф., Мовсумзаде Э.М. // Успехи интеграции академической и вузовской науки по химическим специальностям: материалы Республиканской науч.-практ. конференции, 18-19 февраля 2006 г. – Уфа: БГУ. – 2006. – С.123-124.

8. Махмутова Р.И. Квантово-химическое исследование комплексов кобальта (II) с соединениями, содержащими аминотетильную и иминную группы / Махмутова Р.И., Вакулин И.В., Талипов Р.Ф., Тимофеев В.П. // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: материалы XVI Российской мол. научн. конференции, 25-28 апреля 2006 г. – Екатеринбург: УрГУ. – 2006. – С.345-346.

9. Makhmutova R.I. Quantum-Chemical Research of Structures of Nickel Complex with Aromatic Schiff Bases / Makhmutova R.I., Vakulin I.V., Talipov R.F., Movsumzade E.M. //

Organic Chemistry Since Butlerov and Beilstein until Present: Thesis-Report of International Conference on Organic Chemistry, 26-29 June 2006. – s. Saint-Petersburg. – 2006. – P.608.

10. Махмутова Р.И. Квантово-химическое исследование образования комплексов ароматических оснований Шиффа с переходными металлами / Вакулин И.В., Махмутова Р.И., Талипов Р.Ф., Мовсумзаде Э.М. // Современные информационные и компьютерные технологии в инженерно-научных исследованиях: материалы научн.-исслед. стажировки молодых ученых – Уфа: БГУ. – Т.II. – 2006. – С.158-171.

11. Махмутова Р.И. Квантово-химическое исследование комплексов никеля с 2-(аминометил)-6-[(фенилимино)метил]-фенолом / Махмутова Р.И., Вакулин И.В., Талипов Р.Ф. // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: материалы XIX Международной научн.-техн. конференции, 2-4 октября 2006 г. – Уфа: Реактив. – 2006. – С.80-81.

12. Махмутова Р.И. Исследование в приближении UB3LIP/3-21G(d) образования комплексов переходных металлов с ароматическими основаниями Шиффа и его производными / Махмутова Р.И., Вакулин И.В., Талипов Р.Ф. // Материалы VI Региональной школы-конференции для студентов, аспирантов и молодых ученых по математике, физике и химии. – Уфа: БГУ. – 2006. – С.220-223.

13. Махмутова Р.И. Квантово-химическое исследование в приближении UB3LYP/3-21G(d) комплексов никеля(II) и кобальта(II) с соединениями, содержащими аминотетильную и иминную группы / Махмутова Р.И., Вакулин И.В., Талипов Р.Ф., Мовсумзаде Э.М. // Материалы IX Научной школы-конференции по органической химии, 11-15 декабря 2006 г. – Москва. – 2006. – С.246.

14. Махмутова Р.И. Квантово-химическое исследование в приближении UB3LYP/3-21G(d) образования комплексов ароматических оснований Шиффа с переходными металлами / Вакулин И.В., Махмутова Р.И., Талипов Р.Ф., Мовсумзаде Э.М. // Башкирский химический журнал. – 2007. – Т.14. – №1. – С. 124-128.

15. Махмутова Р.И. Исследование в приближении UB3LYP/6-31G(d) структуры аминотетилированных салькоминподобных комплексов никеля и кобальта / Махмутова Р.И., Вакулин И.В., Талипов Р.Ф. // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы VIII Всероссийской науч.-практ. конференции студентов и аспирантов, 14-15 мая 2007 г. – Томск ТПУ. – 2007. – С.138.

16. Makhmutova R.I. A Study of Cobalt and Nickel Complexes Formation with Aromatic Schiff's Bases / Makhmutova R.I., Vakulin I.V., Talipov R.F., Movsumzade E.M., Chuvashov D.A. // Journal of Molecular Structure (Theochem). – 2007. – v. 819. – Iss. 1-3. – P. 21-25.

Отпечатано в типографии  
ГОУ ВПО «Башгосмедуниверситет РОСЗДРАВА»  
Лицензия №0177 от 10.06.96 г.  
Подписано в печать 28.05.2009 г.  
Тираж 120 экз. Заказ №532  
450000, г. Уфа, ул. Ленина, 3