



004616573

  
На правах рукописи

**Шмакова Тансия Олеговна**

**ХИМИЧЕСКИЙ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ МЕТАЛЛОХЕЛАТОВ  
ТРИДЕНТАТНЫХ ОСНОВАНИЙ ШИФФА ПРОСТРАНСТВЕННОГО  
ЗАТРУДНЕННОГО *O*-АМИНОФЕНОЛА**

**02.00.04 – физическая химия**

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

**Ростов-на-Дону - 2010**

Работа выполнена в Педагогическом институте и Научно-исследовательском институте физической и органической химии Южного федерального университета

**Научный руководитель:** доктор химических наук, профессор  
Уфлянд Игорь Ефимович

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук, профессор  
Харабаев Николай Николаевич

кандидат химических наук, доцент  
Хохлов Андрей Владимирович

**Ведущая организация:** Кубанский государственный университет

Защита состоится "15" октября 2010 года в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 212.208.14 при Южном федеральном университете по адресу: 344090 г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194/2, НИИ физической и органической химии, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Южного федерального университета по адресу: 344006 г. Ростов-на-Дону, ул. Пушкинская, 148.

Автореферат разослан "15" сентября 2010 года

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
доктор химических наук



А.С. Морковник

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Тридентатные основания Шиффа (ОШ) вызывают постоянный интерес в качестве лигирующих соединений в реакциях комплексообразования. Это объясняется легкостью варьирования их тонкого строения – введения различных донорных центров (O, N, S, Se, Te и т.д.) в аминный, и/или альдегидный фрагменты, варьировании алифатических, ароматических и гетероциклических заместителей в иминном фрагменте, что позволяет получать на их основе с использованием различных синтетических подходов моно-, би- и олигоядерные комплексы практически всех металлов с разнообразными физико-химическими свойствами, геометрией и составом хелатного узла. Особый интерес в последнее время представляет использование в качестве лигандов тридентатных ОШ, производных пространственно затрудненных аминокислот и алициклических альдегидов. Объемные *трет*-бутильные заместители в *орто*- и *пара*-положениях фенольных групп понижают потенциал окисления фенольного гидроксила и создают достаточные стерические препятствия для подавления бимолекулярных реакций рекомбинации радикальных частиц, позволяя легко получать стабильные свободно радикальные комплексы. Окислительно-восстановительные процессы, протекающие с участием генерированных феноксильных радикалов, позволяют получать комплексы с гетарилсодержащими фрагментами. Кроме этого, комплексы пространственно затрудненных ОШ в последнее время находят применение при создании практически ценных материалов с заданными свойствами: катализаторы реакций полимеризации олефинов и асимметрического синтеза, в получении ферро- и антиферромагнитных и люминесцентно активных веществ.

Исследования, проведенные в данной работе, выполнены при поддержке грантов Президента РФ (НШ-363.2008.3), Минобрнауки РФ «Развитие научного потенциала (2006-2008)» (РНП 2.1.1.1875), РФФИ 07-03-00256 а, 07-03-00710 а, 08-03-00154, программы «Развитие сети национальных университетов» К-07-Т-66, Программы РАН 00-08-70.

**Цель и задачи работы.** Цель работы заключалась в разработке методов синтеза и физико-химическом исследовании комплексов переходных металлов на основе тридентатных оснований Шиффа производных пространственно затрудненного *о*-аминофенола. Поставленная цель включала решение следующих задач:

- химический и электрохимический синтез серии новых моно- и биядерных комплексных соединений марганца(II), кобальта(II), никеля(II), меди(II), цинка(II) и кадмия (II) на основе тридентатных ОШ производных пространственно затрудненного *о*-аминофенола;

- изучение строения, магнетохимических, спектрально-люминесцентных и каталитических свойств синтезированных комплексов с помощью современных физико-химических методов исследования.

**Научная новизна.** Химическим и электрохимическим методами синтезированы и впервые структурно охарактеризованы три типа координационных соединений переходных металлов с основаниями Шиффа пространственно затрудненного *o*-аминофенола: аддукты метанола моноядерных хелатов никеля(II), кобальта(II), меди(II), цинка(II) и кадмия(II) производных N-(2-((3,5-ди-*трет*-бутил-2-гидроксифенил)имино)метил)фенил)-4-метилбензенсульфонамида; биядерные комплексы никеля(II), кобальта(II), меди(II), цинка(II) и кадмия(II) на основе 2,4-ди-*трет*-бутил-6-(2-гидроксифенил)иденамино)фенола и 2,4-ди-*трет*-бутил-6-(2-гидрокси-5-нитробензил)иденамино)фенола; координационные соединения «неожиданного» строения – бис-хелаты меди(II) и марганца(II) 5,7-ди-*трет*-бутил-2-(2-гидроксифенил)-1,3-бензоксазол-4-ола. Впервые получен и структурно охарактеризован биядерный никелевый хелат тридентатного основания Шиффа, в котором ион металла координирован с различными аддуктообразующими молекулами – метанол и уксусная кислота. Открыта новая металлопротонируемая реакция гидроксирования 2-(2-гидроксифенил)бензоксазола, образующегося в ходе электрохимического (медь) и химического (марганец) синтеза комплексов.

**Практическая значимость.** Биядерный комплекс кобальта и исходное тридентатное стерически затрудненное ОШ являются эффективными катализаторами реакций передачи цепи при радикальной полимеризации стирола. Димерные комплексы цинка и меди могут рассматриваться как потенциальные магнито- и люминесцентно активные материалы.

**Апробация работы.** Результаты исследований докладывались на IV Международной конференции по новым технологиям и приложениям современных физико-химических методов для изучения окружающей среды, Ростов-на-Дону, 2007; Международной конференции «Новые направления в химии гетероциклических соединений», 2009, Кисловодск; XXIV Международной Чугаевской конференции по координационной химии, Санкт-Петербург, 2009; X Международном семинаре по магнитному резонансу (спектроскопия, томография и экология), Ростов-на-Дону, 2010; 5-ой Международной конференции по химии и химическому образованию «Свиридовские чтения – 2010», Минск, 2010.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 9 работ, из них 2 статьи и 7 тезисов докладов на международных конференциях.

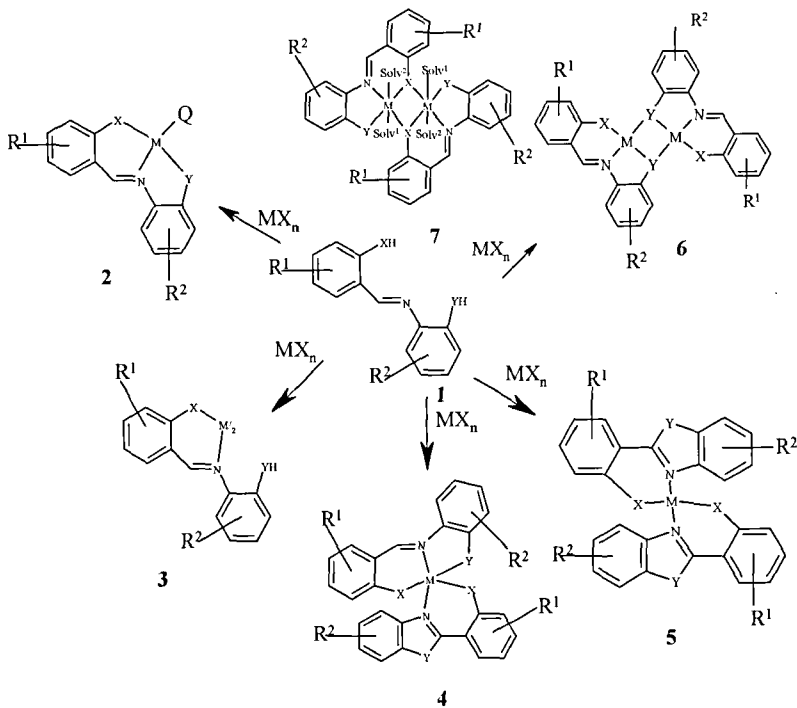
**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы,

включающего 121 наименование. Работа изложена на 117 страницах печатного текста, содержит 28 схем, 8 таблиц и 37 рисунков.

### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

К тридентатным ОШ, полученным из различных альдегидов ( $X = \text{NTs}, \text{O}, \text{S}$ ) и *o*-замещенных aminoфенолов ( $Y = \text{NHR}, \text{O}, \text{S}$ ), проявляется постоянный интерес благодаря возможности получения металлокомплексов различного состава и строения, представленных на схеме 1.

Схема 1



$X = \text{NTs}, \text{O}, \text{S}; Y = \text{HNR}, \text{O}, \text{S};$   
 $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}, \text{Alk}, \text{OAlk}, \text{NO}_2, \text{Hal}$   
 $\text{Q} = \text{Solv}, \text{Py}, \text{dipy}, 1,10\text{-Phen}$

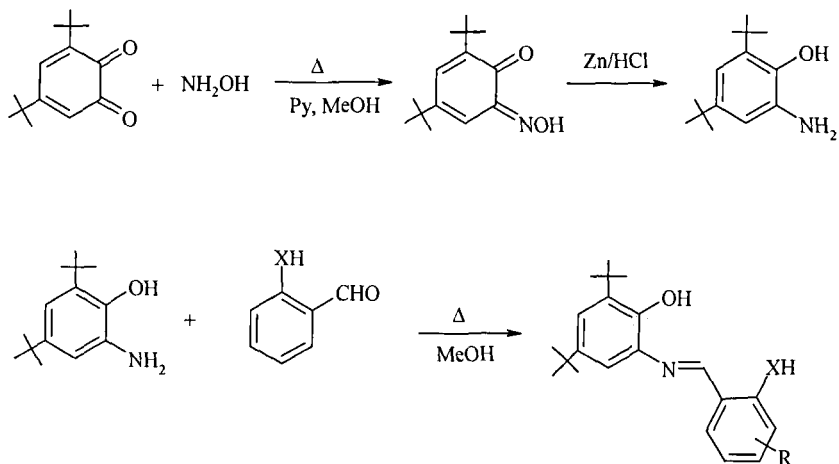
Диссертационное исследование включает три основные части: химический и электрохимический синтез комплексных соединений различных типов на основе ациклических тридентатных ОШ пространственно затрудненного *o*-аминофенола, установление их строения с

использованием данных современных физических методов исследования, их использование в качестве потенциальных магнито-, люминесцентно- и каталитически активных материалов.

### 1. Синтез лигирующих соединений

Синтез всех лигирующих соединений – тридентатных ОШ, использованных в работе N-(2-((3,5-ди-*tert*-бутил-2-гидроксифенилимино)метил)фенил)-4-метилбензенсульфонамид ( $H_2L$ ), 2,4-ди-*tert*-бутил-6-(2-гидроксibenзилиденамино)фенол ( $H_2L^1$ ) и 2,4-ди-*tert*-бутил-6-(2-гидрокси-5-нитробензилиденамино)фенол ( $H_2L^2$ ), представлен на схеме 2.

Схема 2



$H_2L$  (8) R = H, X = NTs  
 $H_2L^1$  (9) R = H, X = O  
 $H_2L^2$  (10) R = 5-NO<sub>2</sub>, X = O

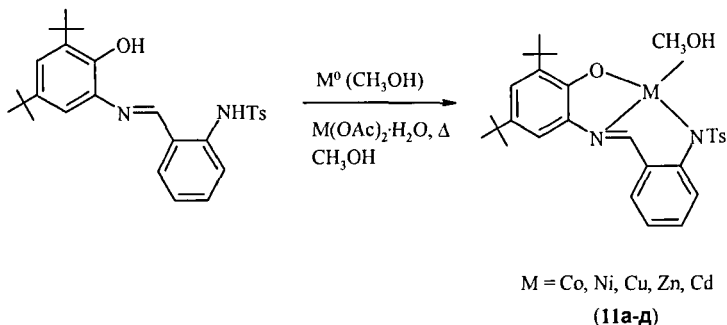
### 2. Синтез и строение моноядерных соединений

Из схемы 1 видно, что для моноядерных комплексов тридентатных ОШ характерны структурные формы 2 и 3, в которых металлоцентр находится в хелатном окружении  $NXYD$  (2) (X = O, S, Se; Y = O, S, Se; D – тип донорного атома аддуктообразующей молекулы) или объединяет два шестичленных хелатных цикла с координационным узлом  $MN_2X_2$  (M – ион металла, X = O) (3).

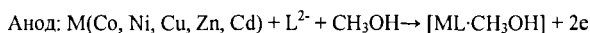
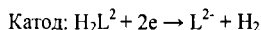
В качестве лигирующего соединения был использован N-(2-((3,5-ди-*tert*-бутил-2-гидроксифенилимино)метил)фенил)-4-метилбензенсульфонамид ( $H_2L$ ) (8), комплексообразующая способность которого была исследована в реакциях с ионами Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) и Cd(II) в условиях химического (ацетаты соответствующих металлов в

метаноле) и электрохимического (растворимый анод соответствующего металла в метаноле) синтезов (схема 3).

Схема 3



Суммарно процесс электролиза при образовании моноядерных комплексов может быть представлен в следующем виде:



Выходы электрохимически полученных соединений **11a-d** выше на 3-10%.

В ИК спектрах комплексных соединений **11a-d** в сравнении со спектром соединения **8** наблюдается исчезновение полосы валентных колебаний OH-группы ( $\nu_{OH}$ ) *o*-аминофенольного фрагмента при  $3513 \text{ см}^{-1}$ . Кроме этого, в ИК спектрах комплексов наблюдается низкочастотный сдвиг полосы валентных колебаний  $\nu_{C-N}$  на  $4-7 \text{ см}^{-1}$ , что может свидетельствовать в пользу участия атома азота азометиновой группировки  $C=N$  в координации. В области  $3800-3400 \text{ см}^{-1}$  в зависимости от центрального иона наблюдается интенсивная размытая полоса валентных колебаний гидроксильной группы, которая может быть отнесена к координированной молекуле метанола, выступающего в качестве дополнительного лиганда.

В  $^1H$  ЯМР спектре (DMSO- $d_6$ ) комплекса цинка **11g** наблюдается исчезновение сигналов от протонов гидроксильной группы ( $\delta_{OH}$ ) аминного и аминотозильного фрагментов ( $\delta_{NHTs}$ ) (в  $^1H$  ЯМР спектре N-(2-((3,5-ди-*трет*-бутил-2-гидроксифенилимино)метил)фенил)-4-метилбензенсульфонамида эти сигналы проявляются при 8.58 и 11.10 м.д., соответственно), а также слабый сдвиг сигнала протона азометиновой группы  $HC=N$  на 0.23 м.д. (в  $^1H$  ЯМР спектре **8** этот сигнал зарегистрирован при 8.18 м.д.). В  $^1H$  ЯМР спектре комплекса кадмия **11d**, кроме перечисленных выше изменений, при комплексообразовании наблюдается сигнал от

метинового протона иминогруппы  $HC=N$  (8.44 м.д.) с характерной константой  $^3J^{111}_{Cd-N}$ , 23.8 Гц, что является еще одним подтверждением локализации координационной связи на атоме азота иминогруппы  $H_2L$ . На основании совокупности ЯМР и ИК спектральных данных можно предположить, что **8** в реакциях с ионами цинка(II) и кадмия(II) выступает в дидепротонированной форме  $L^{2-}$  и образует моноядерные комплексы **11а-д** типа **2** (схема 1). Моноядерный характер полученных соединений подтвержден данными магнетохимических измерений, выполненных для комплексов **11а-в** (4.81, 3.17 и 1.82 МБ, соответственно). Значения магнитных моментов для координационных соединений кобальта **11а** и никеля **11б** свидетельствуют в пользу тетраэдрической геометрии координационного узла  $MN_2O_2$ .

Моноядерное строение метанольных аддуктов хелатов **11а-д** нашло свое подтверждение и в ходе EXAFS спектральных исследований (для примера выбран комплекс кадмия). Как видно из рис. 1, МФТ (модуль Фурье трансформант) EXAFS для комплекса *Cd* состоит из основного пика при малых  $r = 1.52 \text{ \AA}$ , который однозначно соответствует рассеянию на ближайших легких КС, состоящих из атомов O и N, и пиков малой амплитуды с большими  $r$ , которые отвечают рассеянию на атомах лигандов. Варьирование пределов интегрирования при проведении Фурье-преобразования EXAFS качественно показало, что среди этих пиков в комплексах *Cd*, *Cu*, *Ni*, *Co* не существует пика, обусловленного рассеянию на тяжелом атоме металла. Таким образом, можно утверждать, что исследованные металлокомплексы *Cd*, *Cu*, *Ni*, *Co* являются моноядерными.

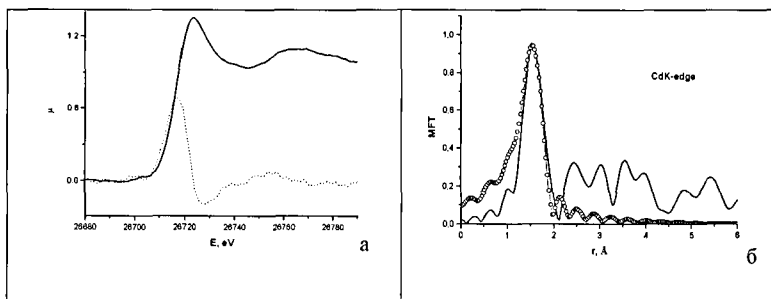


Рис. 1. Cd К-край и его первая производная (а) и МФТ EXAFS Cd К-края рентгеновского спектра поглощения комплекса кадмия **11д** (сплошная линия – эксперимент, пустые кружки – теория) (б).

### 3. Синтез и строение биядерных соединений

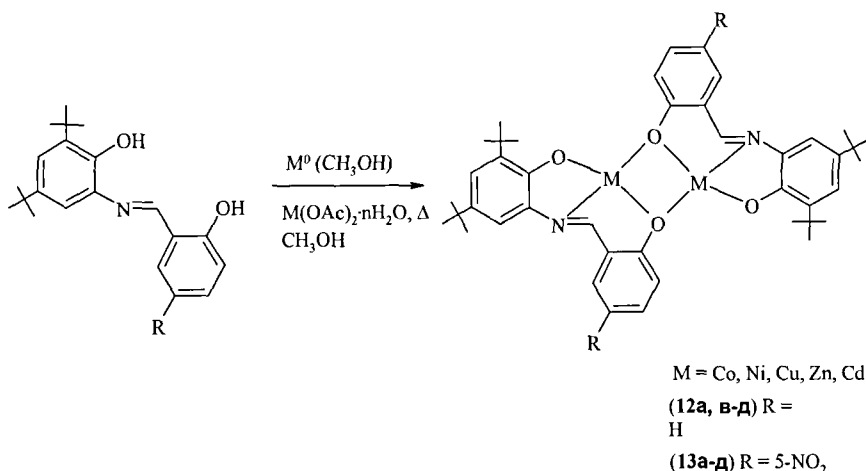
Триденатные ОШ легко образуют биядерные комплексы различных металлов, для которых наиболее распространенными и структурно охарактеризованными являются системы **4**



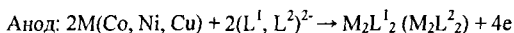
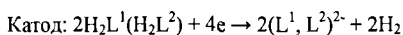
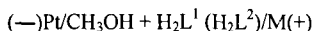
(схема 1), которые различаются между собой природой мостикового атома. Роль связывающего элемента («мостика») может выполнять атом кислорода или серы альдегидного или аминного фрагмента координированного ОШ. В зависимости от природы этого центра биядерные комплексы тридентатных ОШ являются удобными моделями магнитоактивных соединений с различным типом обменных взаимодействий (анти- и ферромагнитный тип обменных взаимодействий).

Был осуществлен синтез серии биядерных металлохелатов никеля(II), кобальта(II), меди(II), цинка(II) и кадмия(II) на основе 2,4-ди-*tert*-бутил-6-(2-гидроксипензилиденамино)фенола ( $H_2L^1$ ) **9** и 2,4-ди-*tert*-бутил-6-(2-гидрокси-5-нитробензилиденамино)фенола ( $H_2L^2$ ) **10** химическим и электрохимическим методами (схема 4).

Схема 4



Суммарно процесс электролиза может быть представлен следующим образом:



Выходы биядерных хелатов, синтезированных электрохимическим методом, выше на 11-38%.

В ИК спектрах комплексных соединений **12a, в, г, д** и **13a-д** в сравнении со спектрами свободных лигандов наблюдается исчезновение полосы валентных колебаний ОН-группы ( $\nu_{OH}$ ) *o*-аминофенольного фрагмента при  $3620 \text{ см}^{-1}$ . Кроме этого, в ИК спектрах комплексов наблюдается низкочастотный сдвиг полосы валентных колебаний  $\nu_{C=N}$  на  $7\text{-}15 \text{ см}^{-1}$ , что

свидетельствует в пользу участия атома азота азотметиновой группировки C=N в координации. В отличие от ИК спектров соединений **12а**,в,г,д и **13а**-д в спектре никелевого димера **12б**, синтезированного химическим путем, кроме вышеперечисленных изменений, наблюдается присутствие полосы валентных колебаний при  $1670\text{ см}^{-1}$ , которая была отнесена к колебаниям координированной карбонильной группы уксусной кислоты, образующейся в процессе синтеза **12б**. В области  $3400\text{ см}^{-1}$  присутствует широкая полоса валентных колебаний ОН-группы, появление которой обусловлено координацией метанола с ионами никеля. Таким образом, в случае никелевого димера реализуется октаэдрическое строение хелатного узла из-за дополнительной координации уксусной кислоты и метанола.

Этот вывод подтверждается данными рентгеноструктурного исследования, выполненного для комплексов **12б** и **12в** (рис. 2, 3 и 4).

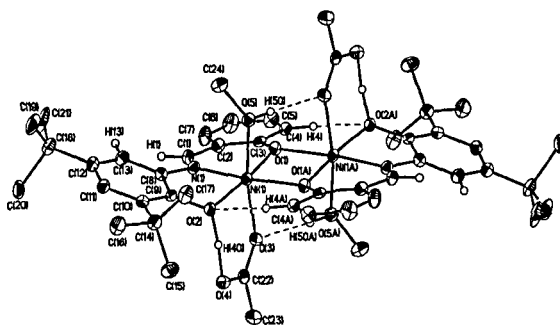
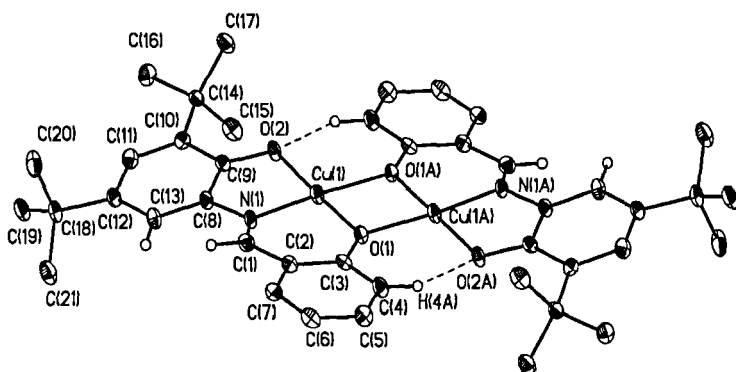


Рис. 2. Общий вид комплекса **12б** в представлении неводородных атомов тепловыми эллипсоидами колебаний ( $p = 50\%$ ).

Принципиальным для координационной химии тридентатных оснований Шиффа является тот факт, что в отличие от аддуктов **7** (схема 1) ( $\text{solv}^1 = \text{solv}^2$ ) нами на примере биядерного никелевого хелата **12б** впервые получен и структурно охарактеризован комплекс, в котором ион металла координирован с различными аддуктообразующими молекулами – метанол и уксусная кислота ( $\text{solv}^1 \neq \text{solv}^2$ ).

В отличие от **12б**, в центросимметричном комплексе меди **12в** сольватные молекулы обнаружены не были. Таким образом, в **12в** атом меди характеризуется координационным числом 4 и плоскоквадратным окружением. Выход атома меди из плоскости связанных с ним атомов кислорода и азота составляет  $0.05\text{ \AA}$ .



**Рис. 3.** Общий вид комплекса **12в** в представлении неводородных атомов тепловыми эллипсоидами колебаний ( $p = 50\%$ ).

Анализ кристаллической упаковки в кристалле **12в** показал, что атом меди участвует в достаточно необычном взаимодействии с  $\pi$ -плотностью ароматического цикла соседней молекулы (рис. 4). Расстояние  $\text{Cu}(1)\dots\text{C}(6)$  ( $x, 1.5-y, -0.5+z$ ) составляет  $2.912(3) \text{ \AA}$ , а углы  $\text{C}(6)\text{Cu}(1)\text{X}$  ( $\text{X} = \text{O}, \text{N}$ ) варьируют от  $81.5(1)$  до  $100.5(1)^\circ$ . Таким образом, можно предположить, что в кристалле **12в** медь характеризуется  $4+1$  координацией, где апикальное положение занимает атом углерода ароматического цикла соседней молекулы.

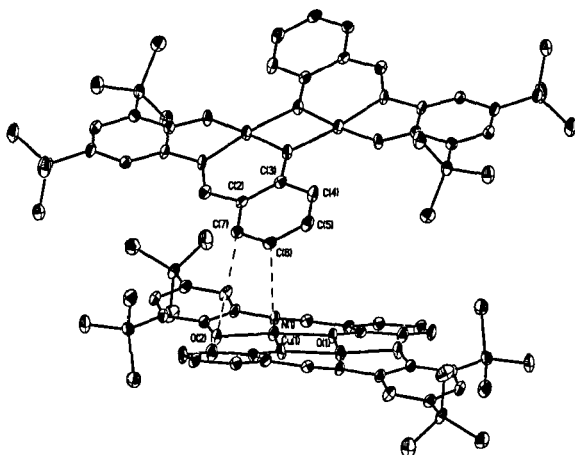


Рис. 4. Фрагмент кристаллической упаковки, иллюстрирующий возможное Cu...π взаимодействие в 12в.

Доказательство димерного строения синтезированных координационных соединений было получено также в результате магнетохимических измерений, выполненных в температурном интервале 300 – 2 К для комплексов меди 12в и 13в.

Экспериментальные кривые зависимости  $\chi_m(T)$  и  $\mu_{эфф}(T)$  для комплексов 12в и 13в приведены на рис. 5 и 6, где сплошные линии – теоретические кривые. Предполагая димерное строение комплексов, теоретическое моделирование полученных зависимостей было выполнено с использованием уравнения Блинни-Бауэrsa для магнитной восприимчивости димера:

$$\chi_{(Cu-Cu)} = \frac{N\beta^2 g^2}{3kT} \left[ 1 + \frac{1}{3} \exp\left(\frac{-2J}{kT}\right) \right]^{-1} + N\alpha$$

с включением обменного взаимодействия между димерами  $\pm J'$ :

$$\chi' = \frac{\chi_{(Cu-Cu)}}{\left(1 - (2\pm J' / N g^2 \beta^2) \cdot \chi_{(Cu-Cu)}\right)},$$

и возможной мономерной примеси  $p$  со спином  $S = 1/2$ :

$$\chi = \chi'(1-p) + \frac{N\beta^2 g^2 S(S+1)}{3k(T-\theta)} \cdot p,$$

где  $N$ ,  $N\alpha$ ,  $k$ ,  $\beta$ ,  $J$ ,  $g$ ,  $\theta$  – соответственно число Авогадро, ван-Флековский парамагнетизм, постоянная Больцмана, магнетон Бора, параметр обменного взаимодействия, фактор Ланде и константа Вейса.

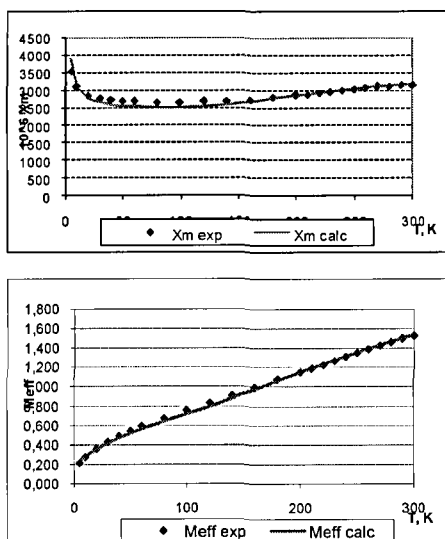


Рис. 5. Кривые зависимости магнитной восприимчивости и магнитного момента от температуры для соединения 12в.

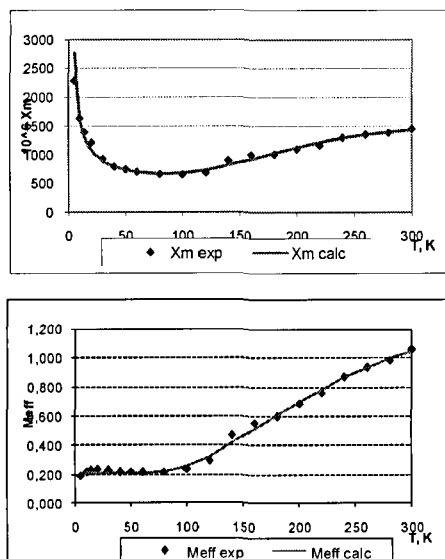


Рис. 6. Кривые зависимости магнитной восприимчивости и магнитного момента от температуры для соединения 13в.

Вид приведенных кривых (рис. 5, 6) и значения параметров обменного взаимодействия ( $2J$ ,  $\text{см}^{-1}$ ),  $-488 \text{ см}^{-1}$  и  $-440 \text{ см}^{-1}$  для **12в** и **13в**, соответственно, свидетельствуют в пользу реализации в этих комплексах антиферромагнитного типа обменного взаимодействия.

В  $^1\text{H}$  ЯМР спектрах (ДМСО- $d_6$ ) комплексов цинка (**12г**, **13г**) наблюдается исчезновение сигналов от протонов гидроксильных групп ( $\delta_{\text{OH}}$ ) аминного и альдегидного фрагментов (в  $^1\text{H}$  ЯМР  $\text{H}_2\text{L}^1$  и  $\text{H}_2\text{L}^2$  эти сигналы проявляются в районе 12.0 и 8.8 м.д.), а также сдвиг сигнала протона азометиновой группы  $\text{HC}=\text{N}$  в слабое поле на 0.3-0.6 м.д. (в  $^1\text{H}$  ЯМР спектрах  $\text{H}_2\text{L}^1$  и  $\text{H}_2\text{L}^2$  этот сигнал зарегистрирован при 8.2 м.д.). В  $^1\text{H}$  ЯМР спектрах комплексов кадмия **12д** и **13д**, кроме перечисленных выше изменений, при комплексообразовании наблюдаются сигналы от протонов иминогруппы  $\text{HC}=\text{N}$  (8.58 и 8.85 м.д.) с характерными константами  $^3J^{111}_{\text{Cd-H}}$ , 26.8 Гц и  $^3J^{111}_{\text{Cd-H}}$ , 27.3 Гц, соответственно, что является еще одним подтверждением локализации координационной связи на атоме азота иминогруппы лигандов (рис. 7). Данные ЯМР позволяют предположить, что пространственно затрудненные тридентатные ОИШ в реакциях с ионами цинка(II) и кадмия(II) выступают в дидепротонированной форме  $(\text{L}^1)^{2-}$  и  $(\text{L}^2)^{2-}$  и образуют биядерные комплексы **12г**, **12д**, **13г**, **13д**.

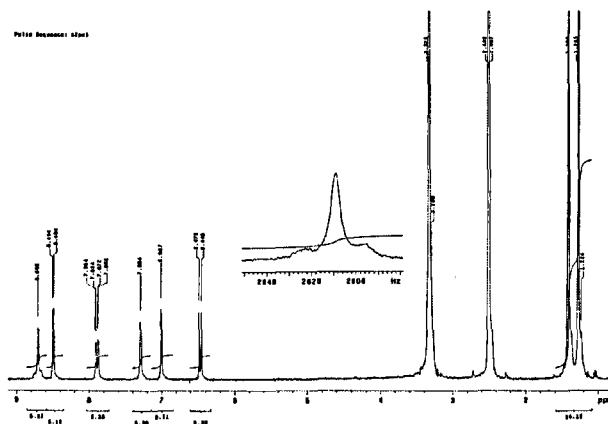
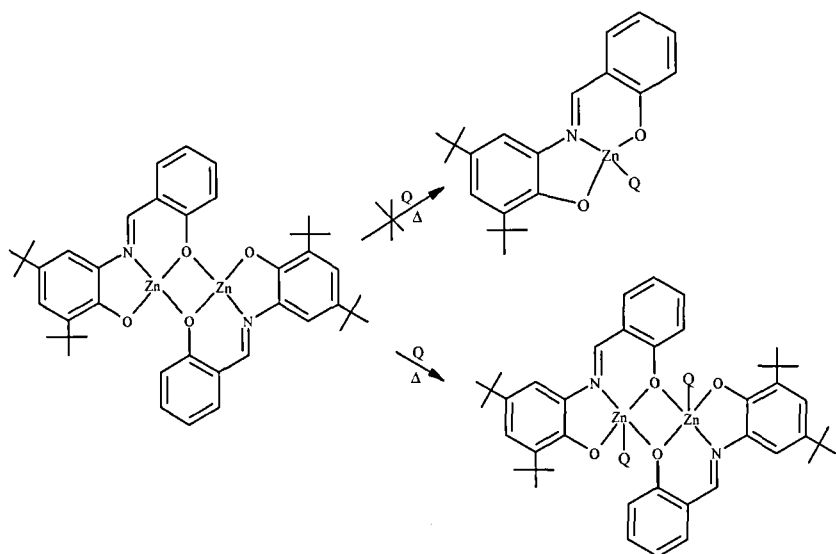


Рис. 7.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр комплекса  $\text{Cd}_2(\text{L}^2)_2$  (**13д**) (ДМСО- $d_6$ )

Кипячение в течение продолжительного времени (96 ч) комплекса цинка **12г** в среде донорных апротонных растворителей (пиридин, ДМФА) с целью выяснения возможности получения моноядерных аддуктов тридентатных оснований Шиффа (схема 5) приводит к выделению аддуктов биядерных хелатов, в которых металл дополнительно координирован с аддуктообразующими компонентами – молекулами растворителей, образуя координационные соединения состава  $\text{Zn}_2\text{L}_2\text{Q}_2$ , где  $\text{Q} = \text{Py}$ , ДМФА (**14а** и **14б**).

Схема 5



**14a** Q = Py  
**146** Q = DMF

Строение аддуктов цинка(II) состава  $Zn_2L_2 \cdot 2Py$  (**14a**) и  $Zn_2L_2 \cdot 2DMF$  (**146**) однозначно доказано методом РСА. В кристалле молекулы комплекса занимают частное положение – центр симметрии, совпадающий с центром  $Zn_2O_2$ -цикла (рис. 8). Полиэдр цинка в обоих комплексах с пиридином **14a** и диметилформамидом **146** – искаженная тригональная бипирамида с атомами O(1) и O(2) в аксиальных положениях.

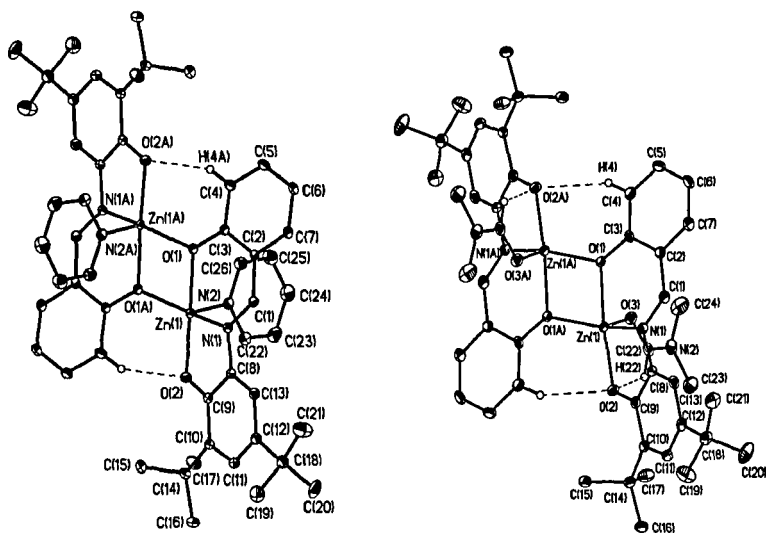


Рис. 8. Общий вид комплексов **14a** и **14b** в представлении неводородных атомов тепловыми эллипсоидами ( $p = 50\%$ ).

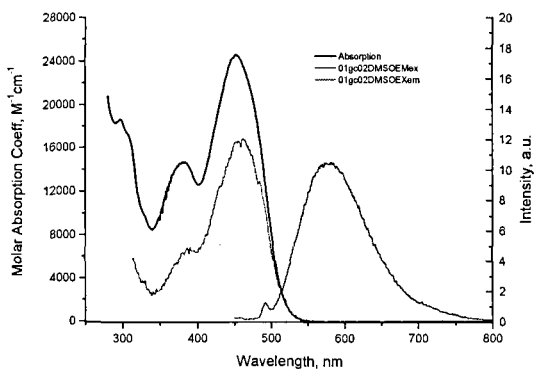
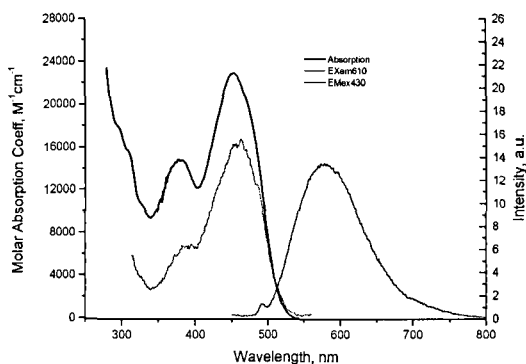
Электронные спектры поглощения комплексов **14a** и **14b** в растворах ДМСО характеризуются длинноволновыми полосами поглощения с максимумом в области 377–453 нм и молекулярными коэффициентами экстинкции в максимумах 14700–24540 л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> в зависимости от строения лиганда и аддуктообразующей компоненты (табл. 1). В растворах ДМСО эти соединения обладают флуоресценцией с максимумами полос при 577 нм, независимо от природы координированного растворителя.

Таблица 1. Параметры спектров поглощения комплексов цинка **14a** и **14b**

DMSO / T = 25C	$\lambda_{\text{abs}}$ , nm	$\epsilon$ , L M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>	$\lambda_{\text{fl}}$ , nm	$\lambda_{\text{ex}}$ , nm
Комплекс <b>14a</b>	377	14820	577	459
	453	22900		
Комплекс <b>14b</b>	383	14700	577	460
	452	24540		



### Соединение 14а



### Соединение 14б

#### 4. Бис-хелаты меди и марганца 5,7-ди-*трет*-бутил-2-(2-гидроксифенил)-1,3-бензоксазол-4-ола

В ходе электрохимического получения биядерного комплекса меди **12в** удалось выделить (схема 6) при упаривании маточного раствора с последующей кристаллизацией из ДМФА или ДМСО и структурно охарактеризовать продукты «неожиданного» строения – моноядерные комплексы (ДМСО)<sub>2</sub>бис{5,7-ди-*трет*-бутил-2-(2-гидроксифенил)-1,3-бензоксазол-4-ол}медь(II) (**15а**) (рис. 9) и (ДМФА)<sub>2</sub>бис{5,7-ди-*трет*-бутил-2-(2-гидроксифенил)-1,3-бензоксазол-4-ол}медь(II) (**15б**) (рис. 10).

### Схема 6

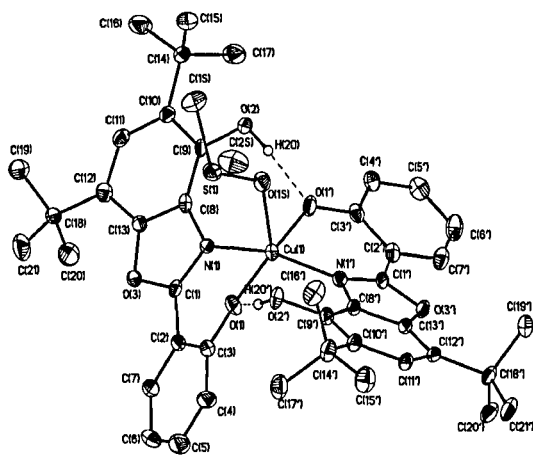
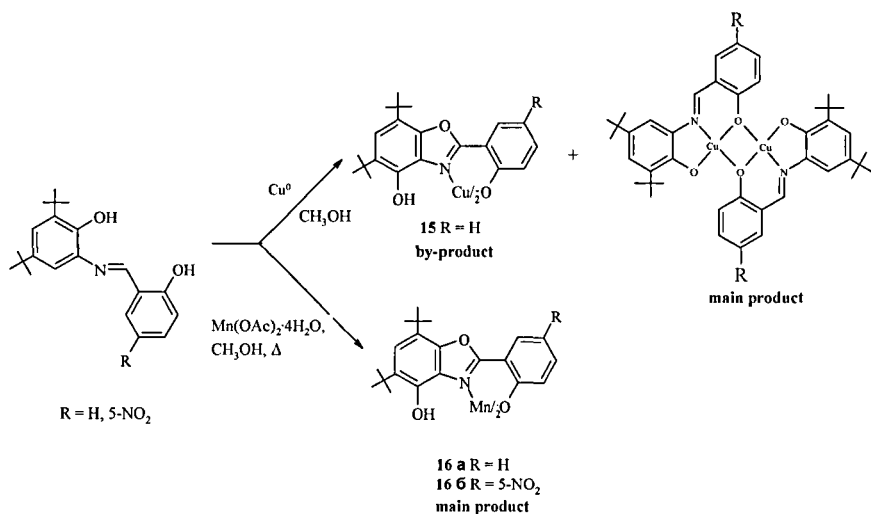


Рис. 9. Общий вид одной из независимых молекул комплекса **15a** в представлении неводородных атомов тепловыми эллипсоидами колебаний ( $p = 50\%$ ).

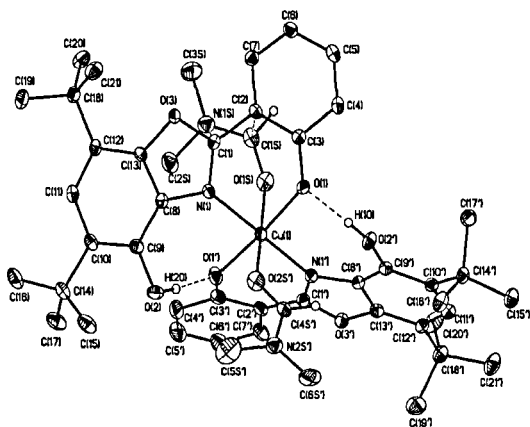
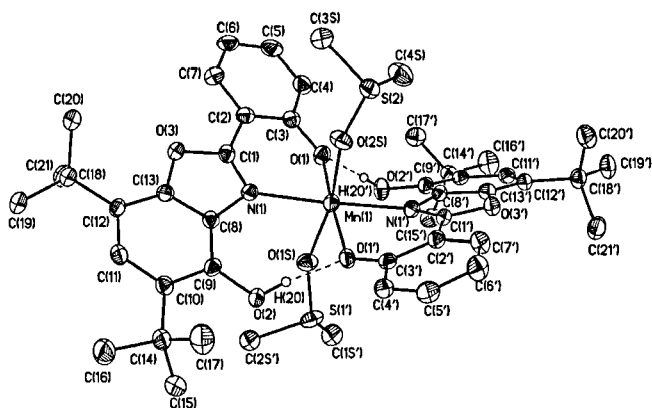


Рис. 10. Общий вид комплекса **156** в представлении неводородных атомов тепловыми эллипсоидами колебаний ( $p = 50\%$ )

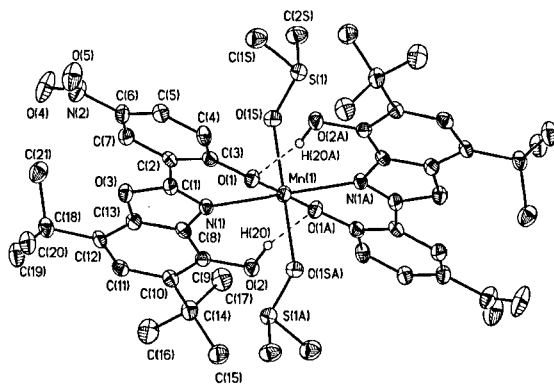
Возможность протекания реакций гетероциклизации ациклических ОШ в процессе комплексообразования объясняется наличием в молекулах исходных органических соединений объемных *трет*-бутильных заместителей в *орто*- и *пара*-положениях фенольных групп, что понижает потенциал окисления фенольного гидроксила и создает достаточные стерические препятствия для подавления бимолекулярных реакций рекомбинации радикальных частиц, позволяя легко получать стабильные свободнорадикальные комплексы. Окислительно-восстановительные процессы, протекающие с участием генерированных феноксильных радикалов, позволяют получать комплексы с гетарилсодержащими фрагментами.

Наиболее интересной особенностью соединений **15a** и **156** является появление в четвертом положении бензоксазольного цикла гидроксильной группы, что является первым примером металлопротонируемых реакций гидроксирования гетероциклов. Предполагается, что реакция гидроксирования протекает через стадию образования  $\mu$ -оксо-димера меди(II) с последующей внутримолекулярной нуклеофильной атакой кислородом мостикового фрагмента углерода гетероциклической части молекулы. В нашем случае образование соединений **15a** и **156**, скорее всего, объясняется условиями синтеза (электрохимическое окисление), присутствием кислорода воздуха и ионов меди(II) в реакционной смеси.

Реакция ацетата марганца(II) (химический синтез) (схема 6) с  $H_2L^1$  и  $H_2L^2$  также сопровождается образованием моноядерных бис-хелатов Mn(II) на основе 5,7-ди-*трет*-бутил-2-(2-гидроксифенил)-1,3-бензоксазол-4-ола (рис. 11 и 12).



**Рис. 11.** Общий вид комплекса **16a** в представлении неводородных атомов тепловыми эллипсоидами колебаний ( $p = 50\%$ )



**Рис. 12.** Общий вид комплекса **16b** в представлении неводородных атомов тепловыми эллипсоидами колебаний ( $p = 50\%$ )

В отличие от подобных соединений меди(II) **15a** и **156**, полученных в условиях электролиза как побочных продуктов, комплексы марганца **16a** и **16b** являются единственными соединениями, которые удалось выделить из реакционной смеси. В случае иона

Mn(II) из-за высокого сродства к кислороду также возможно образование оксо-димеров с последующей внутримолекулярной нуклеофильной атакой кислородом мостикового фрагмента (разрыв связи Mn-O) углерода гетероциклической части молекулы лиганда.

Моноядерное строение комплексов **15a**, **15b**, **16a** и **16b** подтверждено данными магнетохимических измерений. Значения магнитных моментов составляют 1.81 и 1.79, 5.81 и 5.72 МБ, соответственно.

## 5. Каталитическая активность

Биядерный комплекс кобальта **13a** и исходное тридентатное стерически затрудненное ОШ (**10**) представляются эффективными катализаторами реакций передачи цепи при радикальной полимеризации стирола. Проблема важна для регулирования молекулярной массы полимеров в ходе их получения (для управления технологическими и эксплуатационными свойствами полимеров). Сейчас эту проблему (не всегда эффективно) решают добавками (0.1-1.0%) порфиринов кобальта: растущий макромолекулярный радикал (R<sup>•</sup>) формирует готовый полимер, отдавая атом водорода PCo(II) (П-порфириновая система), превращая его в гидридный комплекс PCo(III)H, который, в свою очередь, инициирует рост новой цепи: R<sup>•</sup> + PCo(II) → R(H) + PCo(III)H; PCo(III)H + стирол → R<sup>•</sup> + PCo(II)H и т.д. Это так называемый "пинг-понговый" механизм. Оказалось, что полимеризация стирола в массе (без растворителя) при 60°C, инициированная 0.5% динитрила азобисизомаэляной кислоты, приводит к получению полистирола с молекулярными массами: среднечисленной (полимер – это набор гомологов) 145000 (число присоединенных звеньев стирола – мол. масса 104-1400), среднемассовой 380000, коэффициент полидисперсности  $M_w/M_n = 2.62$ . Для полистирола, полученного с добавками 0.1 мол.% **10** и комплекса **13a**,  $M_w$ ,  $M_n$  и  $M_w/M_n$  составляют соответственно 1753, 1115, 1.57; 25131, 6571, 3.82; 83913, 42363, 1.98, что, несомненно, подтверждает факт влияния кобальта на процессы полимеризации стирола.

## ВЫВОДЫ

1. Химическим и электрохимическим методами синтезированы и впервые структурно охарактеризованы моно- и биядерные комплексы марганца, кобальта, никеля, меди, цинка и кадмия на основе тридентатных оснований Шиффа производных пространственно затрудненного *o*-аминофенола. Преимуществом электрохимического синтеза являются большие по сравнению со стандартной химической методикой выходы конечных продуктов и мягкие условия (комнатная температура) его проведения. Всего получено 51 новое соединение.

2. Установлено, что в как условиях химического (ацетаты соответствующих металлов в метаноле), так и электрохимического (растворимый анод соответствующего металла в метаноле) синтезов образуются аддукты метанола моноядерных хелатов никеля(II), кобальта(II), меди(II), цинка(II) и кадмия(II) производных N-(2-((3,5-ди-*трет*-бутил-2-гидроксифенил)имино)метил)фенил)-4-метилбензенсульфонамида.
3. Показано, что в процессе комплексообразования ионов никеля(II), кобальта(II), меди(II), цинка(II) и кадмия(II) с 2,4-ди-*трет*-бутил-6-(2-гидроксibenзилиденамино)фенолом и 2,4-ди-*трет*-бутил-6-(2-гидрокси-5-нитробензилиденамино)фенолом образуются биядерные хелаты с кислородными мостиковыми атомами. Установлено, что для биядерных комплексов меди характерен антиферромагнитный тип обменного взаимодействия. На примере биядерного никелевого хелата впервые получен и структурно охарактеризован комплекс, в котором ион металла координирован с различными аддуктообразующими молекулами – метанол и уксусная кислота.
4. Открыта новая металлопрототируемая реакция гидроксилрования 2-(2-гидроксифенил)бензоксазола, образующегося в ходе электрохимического (медь) и химического (марганец) синтеза комплексов.
5. Показано, что лигирующее соединение 2,4-ди-*трет*-бутил-6-(2-гидрокси-5-нитробензилиденамино)фенол и его биядерный комплекс кобальта являются эффективными катализаторами реакций передачи цепи при радикальной полимеризации стирола.

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

1. Шмакова Т.О., Гарновский Д.А., Лысенко К.А., Ивахненко Е.П., Симаков В.И., Васильченко И.С., Ураев А.И., Бурлов А.С., Антипин М.Ю., Гарновский А.Д., Уфлянд И.Е. Химический и электрохимический синтез биядерных хелатов цинка и кадмия на основе пространственно затрудненных оснований Шиффа. // Координационная химия. – 2009. – Т. 35. – № 9. – С. 667-672.
2. Шмакова Т.О., Гарновский Д.А., Лысенко К.А., Ивахненко Е.П., Красников В.В., Симаков В.И., Васильченко И.С., Ураев А.И., Бурлов А.С., Сенникова Е.В., Богомяков А.С., Антипин М.Ю., Гарновский А.Д., Уфлянд И.Е. Биядерные хелаты ациклических и циклических тридентатных оснований Шиффа производных стерически затрудненных о-аминофенолов. Новый тип реакционной способности тридентатных лигандов в условиях электросинтеза. // Известия АН. Серия химическая. – 2009. – № 7. – С. 1344-1352.
3. Шмакова Т.О., Лысенко К.А., Уфлянд И.Е., Симаков В.И., Ивахненко Е.П., Гарновский Д.А., Гарновский А.Д. Химический и электрохимический синтез биядерных хелатов цинка и кадмия на основе стерически затрудненных оснований Шиффа. // Материалы IV

- Международной конференции по новым технологиям и приложениям современных физико-химических методов. – Ростов-на-Дону, 2007. – С. 22.
4. Шмакова Т.О., Лысенко К.А., Уфлянд И.Е., Симаков В.И., Ивахненко Е.П., Гарновский Д.А., Гарновский А.Д. Синтез и исследование биядерных хелатов кобальта, никеля и меди на основе стерически затрудненных оснований Шиффа. // Материалы IV Международной конференции по новым технологиям и приложениям современных физико-химических методов. – Ростов-на-Дону, 2007. – С. 38.
  5. Шмакова Т.О., Уфлянд И.Е., Лысенко К.А., Симаков В.И., Ивахненко Е.П., Бурлов А.С., Ураев А.И., Васильченко И.С., Гарновский Д.А., Антипин М.Ю., Гарновский А.Д. Первый пример медь(II) промотируемого гидроксильирования бензоксазольного цикла в условиях электрохимического синтеза. // Материалы Международной конференции «Новые направления в химии гетероциклических соединений». – Кисловодск, 2009. – С. 483.
  6. Garnovskii D.A., Shmakova T.O., Uflyand I.E., Lyssenko K.A., Simakov V.I., Ivakhnenko E.P., Burlov A.S., Uraev A.I., Vasilchenko I.S., Antipin M.Yu., Garnovskii A.D. The first example of copper(II) mediated hydroxylation of benzoxazole ring in course of electrochemical synthesis. // Материалы XXIV Международной Чугаевской конференции по координационной химии. – Санкт-Петербург, 2009. – С. 206.
  7. Garnovskii D.A., Shmakova T.O., Uflyand I.E., Lyssenko K.A., Simakov V.I., Ivakhnenko E.P., Burlov A.S., Uraev A.I., Vasilchenko I.S., Antipin M.Yu., Garnovskii A.D. Synthesis of binuclear chelates of Zn(II) and Cd(II) based on the sterically hindered Schiff bases. // Материалы XXIV Международной Чугаевской конференции по координационной химии. – Санкт-Петербург, 2009. – С. 207.
  8. Shmakova T.O., Uflyand I.E., Lyssenko K.A., Simakov V.I., Ivakhnenko E.P., Burlov A.S., Uraev A.I., Vasilchenko I.S., Garnovskii D.A., Antipin M.Yu., Garnovskii A.D.. The complexation of tridentate Schiff bases derivatives of sterically hindered o-aminophenol. // Материалы 5-й Международной конференция по химии и химическому образованию «Свиридовские чтения – 2010». – Минск, Беларусь, 2010. – С. 124.
  9. Шмакова Т.О., Уфлянд И.Е., Лысенко К.А., Симаков В.И., Ивахненко Е.П., Бурлов А.С., Ураев А.И., Васильченко И.С., Гарновский Д.А., Антипин М.Ю., Гарновский А.Д. Комплексообразующая способность тридентатных оснований Шиффа производных пространственно затрудненного о-аминофенола. // Материалы X Международного семинара по магнитному резонансу (спектроскопия, томография и экология). – Ростов-на-Дону, 2010. – С. 148.

---

Печать цифровая. Бумага офсетная. Гарнитура «Таймс».

Формат 60x84/16. Объем 1,0 уч.-изд.-л.

Заказ № 1844. Тираж 100 экз.

Отпечатано в КМЦ «КОПИЦЕНТР»

344006, г. Ростов-на-Дону, ул. Суворова, 19, тел. 247-34-88

---