

УДК 541.49 + 548.737

Металлокомплексы амбидентатных краун-содержащих азометиновых лигандов

А. И. Ураев, С. Е. Нефедов, А. В. Дорохов, Р. Н. Борисенко,
И. С. Васильченко, А. Д. Гарновский, А. Ю. Цивадзе

СЕРГЕЙ ЕВГЕНЬЕВИЧ НЕФЕДОВ — доктор химических наук, заведующий сектором химии синтетических аналогов природных металлоферментов Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (ИОНХ РАН). Область научных интересов: синтез, строение и физико-химические свойства органических, элементоорганических, неорганических соединений, рентгеноструктурный анализ.

ДОРОХОВ АНДРЕЙ ВИКТОРОВИЧ — аспирант 3-го года обучения ИОНХ РАН. Область научных интересов: координационная и супрамолекулярная химия, краун-эфиры и поданды, ион-селективные электроды, колебательная спектроскопия.

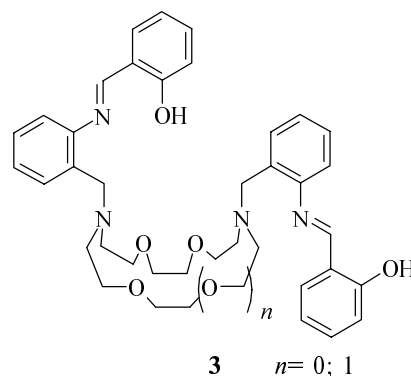
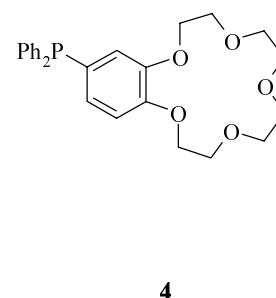
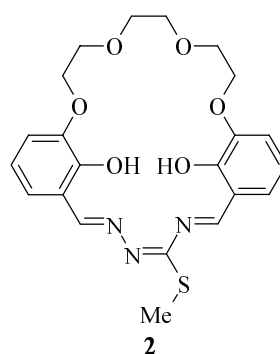
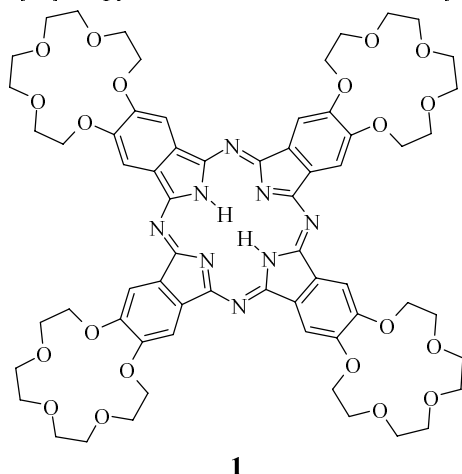
РОМАН НИКОЛАЕВИЧ БОРИСЕНКО — научный сотрудник отдела физической и органической химии Южного научного центра (ЮНЦ) РАН. Область научных интересов: исследование строения и молекулярной динамики органических и координационных соединений.

АСЛАН ЮСУПОВИЧ ЦИВАДЗЕ — доктор химических наук, академик РАН, директор Института физической химии РАН, заведующий лабораторией координационной химии щелочных и редких металлов ИОНХ РАН, профессор МГУ им. М.В. Ломоносова. Лауреат Государственной премии РФ (2000 г.), Государственной премии Грузии (1998 г.), Премии Правительства РФ (2002 г.), Заслуженный работник высшего образования РФ (2003 г.), имеет правительственные награды. Область научных интересов: координационная, бионеорганическая, супрамолекулярная, квантовая и спектроскопия, макроциклические соединения. E-mail tsiv@phycs.ac.ru

119991 Москва, Ленинский проспект, д. 31, ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН: факс (095)954-12-79, E-mail snef@igic.ras.ru

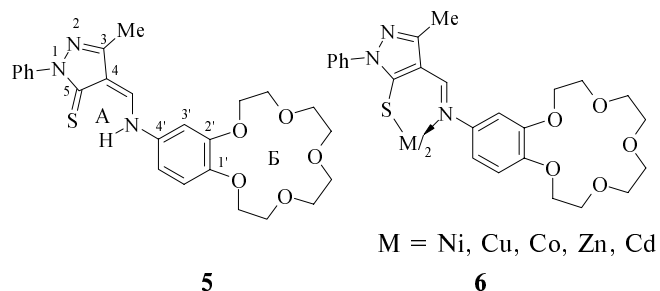
344006 Ростов-на-Дону, ул. Чехова, д. 41, ЮНЦ РАН, факс (8632)66-56-77, E-mail roman@chimfak.rsu.ru

Краун-соединения, содержащие помимо экзоциклических донорных центров внекольцевые координационно активные фрагменты, и их металлокомплексы являются объектами постоянных исследований [1–12]. При рассмотрении конкурентной координации [13] указанных лигандных систем представляют интерес краун-модифицированные фталоцианины **1** [1, 3–6], изосемикарбазоны **2** [7–10], азометины **3** [2, 11], фосфины **4** [12] и другие азометиновые лиганды [14–18].

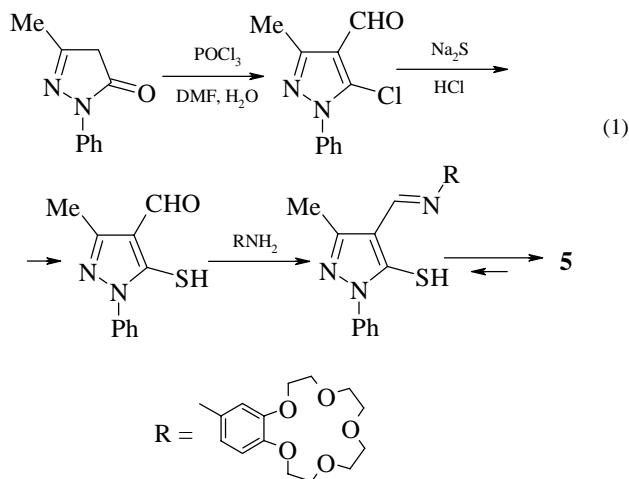


Металлохелаты депротонированных соединений **1** и **2** получены в результате темплатных реакций; азометинов **3** — из лигандов и солей лантанидов за счет краун-эфирного фрагмента. Бензо-15-краун-5-лигандная система участвует в координации с Na^+ , K^+ , Pb^+ , Cs^+ в комплексе $\text{Ph}_2\text{P} \rightarrow \text{PdCl}_2$, полученном на основе **4**.

В настоящей статье обсуждены особенности синтеза одного из амбидентатных лигандов — 1-фенил-3-метил-4'-[N-(1',2'-бензо-15-краун-5)-4-аминометилен-пиразол-5-тиона (**5**), его комплексов с переходными металлами (**6**) и предварительные данные по рентгеноструктурному исследованию одного из полученных металлохелатов (**6**: $\text{M} = \text{Ni}$).

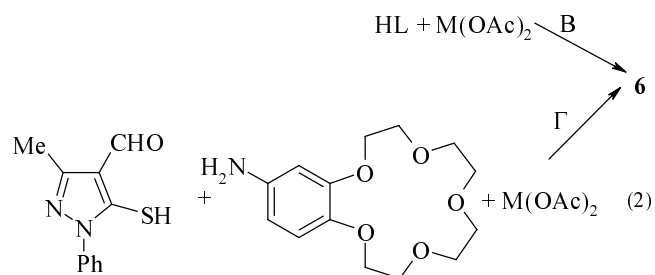


Синтез соединения **5** осуществлен по схеме (1) с использованием методики, ранее примененной для получения 4-аминометиленовых производных тиопиразолонна [19].



4-Аминобензо-15-краун-5 был получен из 4-нитропроизводного по методике [20]. Синтез комплекса **6** проводили с использованием двух методик: В — кипячением лиганда **5** (LH) с ацетатами соответствующих металлов [$\text{LH} : \text{M}(\text{OAc})_2 = 2 : 1$] в метаноле в течение 30 мин.; Г — темплатной реакцией альдегида и амина на матрице соответствующего металла (схема 2) [21—24].

Предполагалось, что, как и в случае известных комплексов никеля с хелатно-связанными открытоцепными аминотиленовыми производными пиразол-5-тиона, в получаемых соединениях типа **6** состава ML_2 атомы Ni^{II} должны иметь искаженное тетраэдрическое окружение [25—29]. Действительно,



согласно предварительным данным рентгеноструктурного исследования коричневых монокристаллов комплекса **6** ($\text{M} = \text{Ni}$) (рис. 1) обнаружено, что атом Ni^{II} находится в искаженном тетраэдрическом окружении двух атомов азота и двух атомов серы, принадлежащих двум краун-замещенным азометиновым лигандам [$\text{Ni}(1) - \text{N}(1)$ 1,983(4) Å; $\text{Ni}(1) - \text{N}(4)$ 1,985(5) Å, $\text{Ni}(1) - \text{S}(1)$ 2,2513(17) Å, $\text{Ni}(1) - \text{S}(2)$ 2,2514(17) Å]. Заметим, что в комплексе присутствуют две сольватные молекулы воды, атомы водорода которых образуют межмолекулярные водородные связи со всеми атомами кислорода бензо-15-краун-5 заместителей ($\text{O} \cdots \text{H}$ 2,06—2,94 Å).

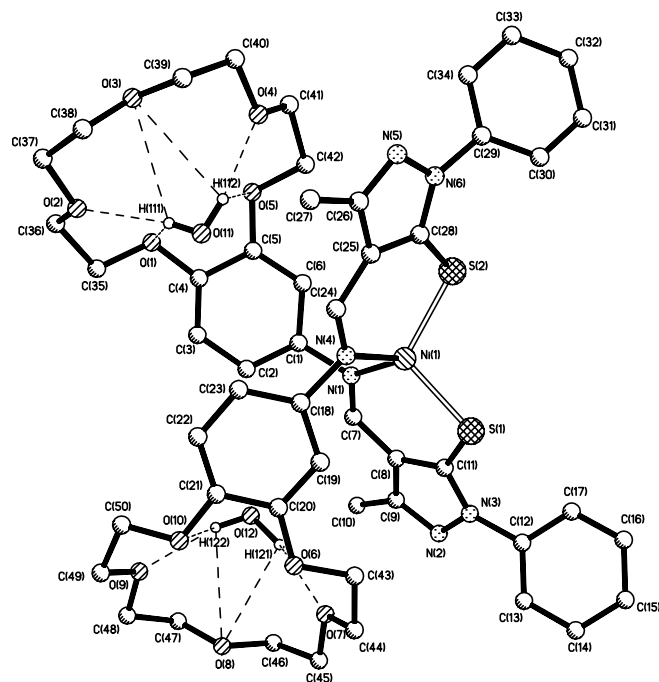


Рис. 1. Структура комплекса **6** ($\text{M} = \text{Ni}^{\text{II}}$)

Эта ситуация достаточно характерна для супрамолекулярных ансамблей, построенных на основе краун-эфиров и родственных им молекул [30—35].

Полученные результаты свидетельствуют, что из двух хелатирующих фрагментов («мягкого» тиаминометиленового А и «жесткого» краун-эфирного Б) у соединения **5** в координации с переходными металлами (в частности, с никелем) в согласии с концепцией «жестких» и «мягких» кислот и оснований (ЖМКО) Пирсона [21, 22, 36, 37], участвует более «мягкая» N,S-донорная группировка (А).

Если рассматривать образование водородной связи (рис. 1) как взаимодействие «жесткого» протона с «жест-

кими» атомами кислорода фрагмента Б (ср. [38, 39]), то и этот результат согласуется с принципом ЖМКО.

Дальнейшие подтверждения развиваемых нами [40] представлений о возможности рассмотрения краун-содержащих азометинов как амбидентатных «жестко»-«мягких» лигандных систем будут получены в результате изучения взаимодействия соединений типов 5 и 6 с другими «жесткими» кислотами Пирсона — катионами металлов 1-й группы Периодической системы элементов.

В заключение подчеркнем, что лиганды типа 5, вероятно, будут удобными строительными блоками, например, для создания биомиметических моделей активных центров медьсодержащих белков (фрагмент А) [41—43] и ионофоров (Б) катионов Li^+ , K^+ , Na^+ [44—46].

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (проект ОХНМ РАН «Химия и физико-химия супрамолекулярных систем и атомных кластеров» № 100002-251/ОХНМ-07/135-119/180603-728) и Министерства образования РФ (грант Е 02-5.0-334).

ЛИТЕРАТУРА

1. Цивадзе А.Ю., Варнек А.А., Хуторский В.Е. Координационные соединения металлов с краун-лигандами. М.: Наука, 1991, 396 с.
2. Van Veggel F.C.J.M., Verboom W., Reinhoudt D.N. Chem. Rev., 1994, v. 94, p. 279.
3. Цивадзе А.Ю. Успехи химии, 2004, № 1, с. 6.
4. Lapkina L.A., Niskanen E., Rukkomaki H. e. a. J. Porphyrins and Phthalocyan, 2000, v. 4, p. 587.
5. Мартынов А.Г., Горбунова Ю.Г., Храпова И.В. и др. Ж. неорг. химии, 2002, т. 47, № 1, с. 1479.
6. Gorbunova Yu.G., Lapkina L.A., Tsvivadze A.Yu. J. Coord. Chem., 2003, v. 56, № 14, p. 1223.
7. Reetz M.T., Arion V.B., Goddard R. e. a. Inorg. chim. Acta, 1995, v. 238, № 1, p. 23.
8. Arion V.B., Bill E., Reetz M.T. e. a. Ibid., 1998, v. 282, № 1, p. 61.
9. Arion V.B., Kravtsov V.Ch., Goddard R. e. a. Ibid., 2001, v. 317, № 1, p. 33.
10. Arion V.B., Kravtsov V.Ch., Gradinaru J.I. e. a. Ibid., 2002, v. 328, № 2, p. 123.
11. Gonzales-Lorenzo M., Platas-Iglesias C., Angelica F. Inorg. Chem., 2003, v. 42, № 21, p. 6946.
12. Yam V.W.-W., Lu X.-X., Ko Ch.-Ch. Angew. Chem., 2003, v. 115, p. 3507.
13. Гарновский А.Д., Гарновский Д.А., Васильченко И.С. и др. Успехи химии, 1997, т. 66, № 5, с. 434.
14. Hokelek T., Akduran N., Yildiz M., Kilic Z. Anal. Sci., 2000, v. 16, p. 553.
15. Hokelek T., Kilic Z., Hayvali Z. Ibid., 2002, v. 18, p. 495.
16. Houjou H., Tsuzuki S., Nagawa Y., Hiratani K. Bull. Chem. Soc. Jap., 2002, v. 75, p. 831.
17. Shimakoshi H., Kai T., Aritome I., Hisaeda Y. Tetrahedron Lett., 2002, v. 43, p. 8261.
18. Ciemente D.A., Marzotto A. Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. 2003, v. 59, p. 43.
19. Курковская Л.Н., Шанетко Н.Н., Самарцева Е.Д. и др. Ж. орган. химии, 1975, т. 11, № 8, с. 1734.
20. Gokel G.W., Korzenowski V.E. Macrocyclic Polyether Synthesis. Berlin: Verlag Chemie, 1982, 320 p.
21. Гарновский А.Д., Васильченко И.С., Гарновский Д.А. Современные аспекты синтеза металлокомплексов. Основные лиганды и методы. Ростов-на-Дону: изд-ние ЛаПО, 2000, 354 с.
22. Synthetic Coordination and Organometallic Chemistry (Ed. by A.D. Garnovskii, B.I. Kharisov), New York—Basel: Marcel Dekker, 2003, 520 p.
23. Гэрблэу Н.В., Арион В.Б. Темплатный синтез макроциклических соединений. Кишинев: Штиинца, 1990, 373 с.
24. Gerbeleu N.V., Arion V.B., Burgess J. Template Synthesis of Macrocyclic Compounds. Weinheim e. a.: Wiley-VCH, 1999, 565 p.
25. Mistryukov A.E., Vasilchenko I.S., Sergienko V.S. e. a. Mendeleev Commun., 1992, № 1, p. 30.
26. Garnovskii A.D., Nivorozhkin A.L., Minkin V.I. Coord. Chem. Rev., 1993, v. 126, № 1—2, p. 1.
27. Гарновский А.Д., Васильченко И.С. Успехи химии, 2002, т. 71, № 11, с. 1064.
28. Nivorozhkin A.L., Nivorozhkin L.E., Minkin V.I. e. a. Polyhedron, 1991, v. 10, № 2, p. 179.
29. Тахиров Т.Г., Дьяченко О.А., Тагиев Д.В. и др. Коорд. химия, 1991, т. 17, № 4, с. 505.
30. Johnson K., Steed J.W. Chem. Commun., 1998, p. 1479.
31. Junk P.C., Atwood J.L. J. Organomet. Chem., 1998, v. 565, p. 179.
32. Hassaballa H., Steed J.W., Junk P.C. Chem. Commun., 1998, p. 577.
33. Calleja M., Mason S.A., Prince P.D. e. a. New J. Chem. (Nouv. J. Chim.), 2001, v. 25, p. 1475.
34. Calleja M., Johnson K., Belcher W.J., Steed J.W. Inorg. Chem., 2001, v. 40, p. 4978.
35. Steed J.W., Atwood J.L. Supramolecular Chemistry, Chichester: J. Wiley, 2000, 745 p.
36. Pearson R.G. J. Am. Chem. Soc., 1963, v. 85, № 22, p. 3533.
37. Пирсон Р.Дж., Зонгстад И. Успехи химии, 1969, т. 38, № 7, с. 1223.
38. Бородкина И.Г., Анцыпкина А.С., Садилов Г.Г. и др. Коорд. химия, 2003, т. 29, № 7, с. 555.
39. Бородкина И.Г. Дисс. ... канд. хим. наук. Ростов-на-Дону: Ростовский государственный университет, 2004, 127 с.
40. Цивадзе А.Ю., Гарновский А.Д., Брень В.А. и др. Тез. докл. XXI Международной Чугаевской конф. по коорд. химии. Изд-во Киевского национального ун-та им. Т.Г. Шевченко, 2003, с. 400.
41. Ураев А.И., Ниворожкин А.Л., Бондаренко Г.И. и др. Докл. АН, 1999, т. 367, № 1, с. 67.
42. Ураев А.И., Ниворожкин А.Л., Коршунов О.Ю. и др. Коорд. химия, 1999, т. 25, № 1, с. 79.
43. Vlasenko V.G., Shuvaev A.T., Shuvaeva V.A., Uraev A.I. Powder Diffraction, 2003, v. 18, № 2, p. 144.
44. Овчинников Ю.А., Иванов В.Т., Шкроб А.Н. Мембранно-активные комплексоны. М.: Наука, 1974, 463 с.
45. Comprehensive Supramolecular Chemistry. V. 1—5. Ed. by J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.A. Mac Nicol, F. Fögtle. Oxford: Pergamon Press, 1996.
46. Лен Ж.М. Супрамолекулярная химия: Концепции и перспективы. Новосибирск: Наука, 1998, 334 с.