

На правах рукописи



ПОЛЯНСКАЯ НАДЕЖДА АЛЕКСАНДРОВНА

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
НЕКОТОРЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АЗОПРОИЗВОДНЫХ 9,10-
ФЕНАНТРЕНХИНОНА**

02.00.01- неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва
2012

Работа выполнена на кафедре общей химии факультета физико - математических и естественных наук Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Российский университет дружбы народов»

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент
Линко Роман Владиславович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Иванов Вадим Михайлович

Химический факультет
МГУ имени В.М. Ломоносова

доктор химических наук, профессор
Ильин Евгений Григорьевич
ФГБУН ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО Московский педагогический
государственный университет

Защита диссертации состоится «25» декабря 2012 года в 15 час. 30 мин. на заседании Совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.203.11 при Российском университете дружбы народов по адресу: 117923, Москва, ул. Орджоникидзе, д. 3, зал № 2.

С диссертацией можно ознакомиться в Учебно-научном информационном библиографическом центре Российского университета дружбы народов по адресу: 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6.

Автореферат разослан 23 ноября 2012 года.

Ученый секретарь Совета по защите докторских и кандидатских диссертаций,
кандидат химических наук, доцент



В.В. Курилкин

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Гетероциклические азосоединения (ГАС) представляют собой широкий класс чрезвычайно реакционноспособных органических реагентов, которые взаимодействуют практически со всеми катионами металлов, за исключением щелочных металлов, образуя интенсивно окрашенные комплексные соединения. Особая роль принадлежит ГАС как аналитическим реагентам при фотометрическом, экстракционно-фотометрическом и гравиметрическом определении катионов многих металлов, а также в качестве кислотно-основных и комплексонометрических индикаторов.

Разнообразие и сложность большинства природных и промышленных объектов, а также необходимость проводить качественный и быстрый анализ ставят перед химиками задачу синтеза новых соединений, разработки новых методов контроля в части повышения селективности и чувствительности определений, надежности получаемых результатов.

В последнее время комплексные соединения на основе ГАС вызывают практический интерес в качестве красителей для синтетических волокон, цветной печати, а также носителей для записи и хранения информации, они потенциально могут обладать каталитической или биологической активностью, в зависимости от строения гетероциклической и ароматической составляющих и используемых ионов металлов.

Интерес к ГАС обусловлен еще и тем, что данные системы содержат несколько электронодонорных центров и предполагают разнообразные способы координации с ионами металлов, могут входить в состав комплексов в различных таутомерных формах, а также образовывать комплексы молекулярного и ионного типов.

Следует, однако, отметить, что лишь небольшое количество работ посвящено установлению строения ГАС, изучению их кислотно-основных и таутомерных равновесий, рассмотрению закономерностей между строением ГАС и процессом комплексообразования, а также строением и свойствами образующихся комплексов.

Таким образом, синтез новых ГАС на основе 9,10-фенантренхинона и гетероциклических производных гидразина, обладающих биологической активностью, установление строения и изучение свойств, получение на их основе координационных соединений Cu (II), Co (II), Ni (II), Cd (II), Zn (II), Fe (III) и Ag (I), которые могут обладать практически полезными свойствами, доказательство их строения и способов координации, является актуальным и представляет научный и практический интерес.

Цель работы. Синтез новых гетероциклических азосоединений на основе 9,10-фенантренхинона и 2-гидразинобензотиазола, хлоргидрата 1-гидразинофталазина и 4-амино-5-гидразино-4Н-1,2,4-триазол-3-тиола, а также установление их строения и изучение свойств; получение комплексных соединений с некоторыми *d*-металлами, установление их строения и закономерностей комплексообразования; изучение возможности практического использования полученных соединений.

Для достижения указанной цели поставлены следующие задачи:

- синтезировать и выделить в кристаллическом состоянии новые органические лиганды, установить их строение, получить монокристаллы пригодные для рентгеноструктурного исследования;
- изучить таутомерные равновесия лигандов и их кислотно-основные свойства;
- изучить процессы комплексообразования в растворах;
- получить в кристаллическом состоянии координационные соединения солей Cu (II), Co (II), Cd (II), Ni (II), Zn (II), Fe (III) и Ag (I) с 10-(2-бензотиазолилазо)-9-фенантролом (HL¹), 10-(1-фталазилазо)-9-фенантролом (HL²) и 10-(4-амино-5-меркапто-4Н-1,2,4-триазол-3-илазо)-9-фенантролом (HL³); получить монокристаллы комплексов, пригодных для рентгеноструктурного исследования;

- получить данные о физико-химических свойствах лигандов и металлокомплексов, на основании которых установить особенности их строения в кристаллическом состоянии и в растворах.

Для решения поставленных задач использованы: химический анализ, тонкослойная хроматография, хромато-масс-спектрометрия, электронная и инфракрасная спектроскопия, ядерный магнитный резонанс ^1H и ^{13}C , квантово-химическое моделирование* и рентгеноструктурный анализ**.

Научная новизна. Получены лиганды (HL^1 , HL^2 , HL^3) на основе 9,10-фенантренхинона и 2-гидразинобензотиазола, гидрохлорида 1-гидразинофталазина (гидралазин) и 4-амино-3-гидразино-5-меркапто-1,2,4-триазола (пюрпалд). Синтезированы комплексные соединения 10-(2-бензотиазолилазо)-9-фенантрола, 10-(1-фталазилазо)-9-фенантрола и 10-(4-амино-5-меркапто-4Н-1,2,4-триазол-3-илазо)-9-фенантрола с солями Cu (II), Co (II), Cd (II), Ni (II), Zn (II), Fe (III) и Ag (I). Выделены в кристаллическом состоянии и охарактеризованы совокупностью физико-химических методов 22 новых соединения.

Показано, что в процессе комплексообразования HL^1 и HL^2 меняют свою изомерную форму и входят в состав комплексных соединений в анионной форме, координируясь атомом металла через атом О фенантренового фрагмента, атом N азо-группы и атом N гетероциклического фрагмента, образуя два пятичленных металлохелатных цикла.

Определены молекулярные и кристаллические структуры двух лигандов и трех комплексных соединений: сольват 10-(2-бензотиазолилазо)-9-фенантрола с CHCl_3 , 10-(1-фталазилазо)-9-фенантрол, сольват бис[10-(2-бензотиазолилазо)-9-фенантролато]-кадмия (II) с ДМФА, сольват бис[10-(2-бензотиазолилазо)-9-фенантролато]-кобальта (II) с CHCl_3 и бис{перхлорат [10-(1-фталазилазо)-9-фенантролато]диаквамеди (II)}. Определены спектроскопические критерии строения лигандов и их способов координации с солями некоторых *d*-металлов.

На основании сравнительного анализа данных РСА и квантово-химических расчетов, полученных методом DFT/B3LYP/ def2-SV(P), показана возможность использования данного расчетного метода для прогнозирования строения комплексных соединений.

Установлена, методом электронной спектроскопии, возможность использования полученных ГАС в качестве аналитических реагентов на некоторые *d*-металлы.

Практическая значимость. Методики синтеза лигандов и их металлокомплексов могут быть использованы для получения подобных соединений. Найденные спектроскопические характеристики, связывающие строение полученных соединений с их электронными, инфракрасными спектрами и спектрами ядерного магнитного резонанса ^1H и ^{13}C , могут быть использованы для изучения систем близких по строению. Полученные в работе структурные и физико-химические характеристики лигандов и комплексов имеют фундаментальный и справочный характер и могут использоваться в учебном процессе. Синтезированные нами соединения имеют перспективу использования в качестве аналитических реагентов для количественного определения некоторых *d*-металлов.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены и обсуждены на XLIV-XLVI Всероссийских конференциях по проблемам математики, информатики, физики и химии (Москва, РУДН, 2008-2010 г.г.), на Всероссийской научной конференции с международным участием, посвященной Международному году химии (Москва, РУДН, 2011г.), на XXV

* Автор выражает искреннюю благодарность к.х.н., доценту Рябову М.А. и к.х.н. Страшнову П.В. за помощь и поддержку в работе.

** Автор выражает искреннюю благодарность к.х.н. Сокол В.И. и д.х.н. Сергиенко В.С. за помощь и поддержку в работе.

Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Суздаль, 2011г.), на XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011 г.), на VI Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием (Санкт-Петербург, 2012), на II Всероссийской научной конференции с международным участием (Москва, РУДН, 2012 г.).

По теме диссертации имеется 9 опубликованных работ, из них одна в научном журнале, рекомендованном ВАК Минобрнауки РФ.

Структура и объём диссертации. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы, содержащего 129 наименований. Работа изложена на 166 страницах машинописного текста, включая 32 рисунка, 30 таблиц и приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Синтез и строение 10-(2-бензотиазолилазо)-9-фенантрола (HL^1) и комплексных соединений на его основе

Синтез и строение HL^1 . Конденсацией 9,10-фенантренхинона с 2-гидразинобензотиазолом получено гетероциклическое азосоединение - 10-(2-бензотиазолилазо)-9-фенантрол (HL^1 , I), которое может существовать в виде трех таутомерных форм (а – с) (схема 1). Синтез данного соединения описан ранее, однако его строение и свойства не были изучены.

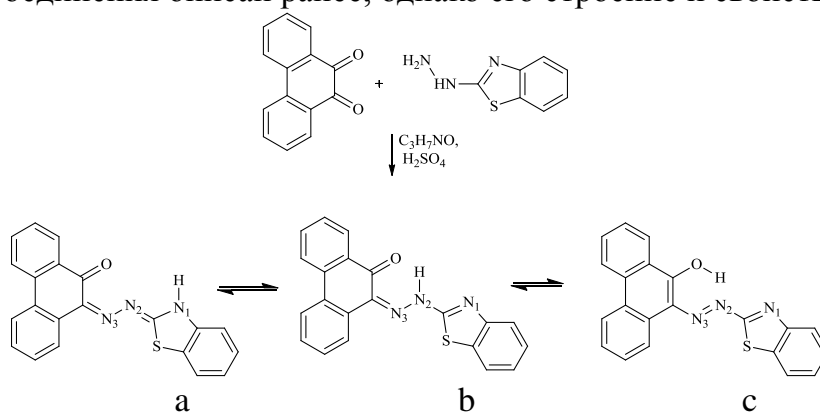


Схема 1

Согласно данным элементного анализа (табл. 1) и хромато-масс-спектрометрии, соединение HL^1 является индивидуальным и содержит молекулярный ион $M^+=355$, которому соответствует брутто-формула $C_{21}H_{13}N_3OS$.

В ИК-спектре соединения HL^1 в поликристаллическом состоянии (таблетка KBr) в области 3300 см^{-1} присутствует слабая широкая полоса, которую можно отнести к валентным колебаниям группы NH. Средней интенсивности полоса поглощения при 1620 см^{-1} , а также интенсивные полосы с максимумами поглощения 1591 , 1525 см^{-1} принадлежат валентным колебаниям связанной C=O группы и группам C=N и C=C соответственно. Полоса $\nu(C=O)$ 1620 см^{-1} сохраняет свое положение и в ИК-спектре раствора HL^1 в $CHCl_3$.

Таблица 1. Состав и данные элементного анализа соединений I – XXII

Соединение	Содержание элементов %, найдено/вычислено				
	C	H	N	S	M^{n+}
HL^1 , I	70.79/70.97	3.96/3.66	11.55/11.82	9.05/9.02	-
$[Cd(L^1)_2] \cdot \text{ДМФА}$, II	60.37/60.44	3.68/3.47	10.88/10.97	8.08/7.16	12.65/12.58
$[Zn(L^1)_2] \cdot \text{ДМФА}$, III	63.32/63.80	4.09/3.66	11.40/11.58	8.31/7.56	7.38/7.72
$[Ni(L^1)_2] \cdot \text{ДМФА}$, IV	63.39/64.31	3.63/3.69	11.64/11.67	7.98/7.62	6.27/6.99
$[Co(L^1)_2] \cdot \text{ДМФА}$, V	63.77/64.29	3.02/3.69	10.80/11.67	8.05/7.62	6.73/7.02

[Cu(L ¹) ₂]·ДМФА, VI	63.23/63.94	3.84/3.67	11.85/11.60	-/7.57	8.61/7.52
[AgL ¹ (NH ₃)], VII	50.77/52.64	2.75/3.13	10.33/11.69	6.33/6.69	22.90/22.51
[FeL ¹ (HL ¹)]Cl ₂ , VIII	58.51/60.32	3.63/2.99	9.22/10.04	6.94/7.67	-/6.67
HL ² , X	74.79/75.42	4.02/4.03	15.90/15.99	-	-
[Zn(L ²) ₂]·ДМФА, XI	66.99/67.42	3.69/3.97	15.00/15.06	-	7.84/7.81
[Cd(L ²) ₂]·ДМФА, XII	63.72/63.84	3.74/3.76	13.53/14.26	-	12.91/12.71
[NiL ² Ac], XIII	61.27/61.73	4.03/3.43	12.02/11.99	-	12.12/12.57
[CoL ² Ac]·ДМФА, XIV	59.99/60.02	4.30/4.26	12.98/12.96	-	11.64/10.91
[CuL ² Ac], XV	58.80/61.10	3.71/3.39	11.19/11.87	-	10.78/11.28
[Cu(L ²)(H ₂ O) ₂]ClO ₄ , XVI	48.45/48.20	3.03/3.10	10.28/10.20	-	11.28/11.59
[AgL ² (H ₂ O)], XVII	57.06/55.62	2.91/3.16	11.96/11.79	-	22.93/22.70
HL ³ , XVIII	56.87/57.14	4.33/3.57	24.42/25.0	8.21/9.52	-
[NiL ³ Ac]·ДМФА, XIX	47.78/47.95	4.55/3.99	18.29/18.63	5.87/6.10	10.83/11.16
[CoL ³ Ac]·ДМФА, XX	47.72/47.93	4.74/3.99	18.49/18.62	5.86/6.09	10.90/11.20
[CuL ³ (H ₂ O)]·ClO ₄ , XXI	38.67/37.23	2.66/2.52	16.87/16.27	6.37/6.21	12.15/12.31
[CuL ³ Ac], XXII	46.84/47.23	3.65/3.06	18.06/18.35	6.95/7.00	13.69/13.88

Теоретически молекула HL¹ может существовать в виде трех таутомеров (а, б и с) в зависимости от положения «подвижного» атома водорода, а для каждого из таутомеров характерны еще четыре формы за счет *цис*-, *транс*-изомерии относительно экзоциклических связей N(2)-C(1) и N(3)-C(8) (рис. 1). Для оценки относительной стабильности каждой из возможных форм молекулы HL¹ выполнены квантово-химические расчеты их моделей методом ППП. Хотя форма (а) (*цис*, *транс*-) и оказалась наиболее стабильной, однако отдать предпочтение необходимо изомерам (б) (*s-транс*, *цис*-) и (с) (*s-транс*, *s-цис*-), поскольку рассчитанные значения длинноволновой полосы поглощения для этих изомеров наилучшим образом согласуются с экспериментальными данными ЭСП ($\lambda_{\max} = 476$ нм, табл. 2), кроме того для этих изомеров необходимо учитывать возможность образования внутримолекулярной водородной связи (ВВС) с участием атомов О и N(2), а энергия ВВС может оказать решающее значение для стабильности изомера.

Рентгеноструктурные исследования показали, что молекула HL¹ реализуется в кристалле I (HL¹·CHCl₃) в виде одной из наиболее выгодных, по данным теоретического расчета методом ППП, таутомерной форме (б) (*s-транс*, *цис*-) (рис. 1), в которой протон локализован у атома N(2) азогруппы. Атомы N(1) и N(3) находятся относительно связи N(2)-C(1) в *s-транс*-, а атомы O(1) и N(2) относительно связи N(3)-C(8) в *цис*-позициях.

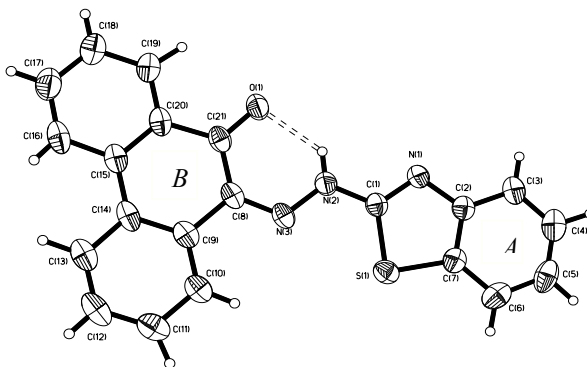


Рис. 1. Строение молекулы HL¹, согласно PCA.

В молекуле HL¹, ВВС N(2)-H...O(1) соединяет атомы кислорода и азота азогруппы (N(2)-H 0.85(3), O(1)...H(N2) 1.91(2), N(2)...O(1) 2.549(3)Å, угол N(2)H(N2)O(1) 131(1)°), при этом

замыкается плоский ($\Delta_{\text{ср.}}=0.006 \text{ \AA}$) шестичленный Н-цикл состава $\text{OC}_2\text{N}_2\text{H}$ (рис. 1). Длины связей С-С в бензотиазолильном *A* и фенантренхиноновом *B* фрагментах в молекуле HL^1 имеют обычные значения. В молекуле HL^1 в цепочке связей С(1)-N(2)-N(3)-С(8) между фрагментами *A* и *B*, наблюдается некоторая делокализация π -электронной плотности: так связи N(2)-С(1) 1.358(3) и N(2)-N(3) 1.337(3) Å существенно короче одинарных и по своему значению близки к полуторным, а связь N(3)-С(8) 1.317(3) Å , наоборот, длиннее двойной. Во фрагменте *A* связь N(1)-С(1) 1.296(3) Å типично двойная, вторая связь N(1)-С(2) 1.398(3) Å из-за сопряжения с бензольным циклом, немного короче одинарной. Обе связи S(1)-С(1) 1.737(3) и S(1)-С(7) 1.754(3) Å одинарные. Длина связи С(21)-O(1) 1.237(3) Å характерна для карбонильной группы, в которой атом кислорода принимает участие в образовании водородной связи. Между двумя соседними молекулами HL^1 , размноженными центрами инверсии, имеются π, π -стекинг взаимодействия, приводящие к образованию прочного димера, который становится основной структурной единицей кристалла I.

В спектрах ЯМР ^1H соединения HL^1 в $\text{DMSO-}d_6$ и CDCl_3 , в областях 15.42 и 15.57 м.д. соответственно присутствует синглетный сигнал протонов группы NH. Наблюдаемые величины химических сдвигов ^{12}H ароматических протонов в $\text{DMSO-}d_6$ и CDCl_3 равны соответственно 7.32-8.48 м. д. и 7.28-8.42 м.д. В спектре ЯМР ^{13}C в $\text{DMSO-}d_6$ в области 181.22 м.д. присутствует сигнал, который отвечает хиноидному (C=O), а не фенантрольному (C-O-) атому углерода. Сигналы, проявляющиеся в области 151.24-121.51 относятся к $\text{C}_{\text{ар}}=\text{N}$, $\text{C}_{\text{ар}}-\text{N}$, $\text{C}_{\text{ар}}-\text{C}_{\text{ар}}$. Столь значительное смещение сигналов NH в сильное поле характерно для гидразонных таутомеров ГАС, стабилизированных прочной ВВС ($\text{NH}\dots\text{O}=\text{C}$), а наблюдаемые величины химических сдвигов в CDCl_3 и $\text{DMSO-}d_6$, растворителях с сильно отличающейся диэлектрической проницаемостью, свидетельствуют о сохранении ВВС и таутомерной формы (b) (*s-транс, цис-*) в HL^1 .

ЭСП соединения HL^1 в гексане и этаноле характеризуются длинноволновой полосой поглощения $\lambda_{\text{макс}} = 476 \text{ нм}$ с высоким молярным коэффициентом поглощения ($\epsilon \approx 4.42 \cdot 10^4$). Положение данной полосы практически сохраняется (отклонение $\pm 3 \text{ нм}$) и в других протолитических и апротонных растворителях с достаточно широким диапазоном диэлектрической проницаемости, включая смеси этанола и ДМФА с водой в соотношении 3:2.

Таким образом, на основании данных РСА, ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C и ЭСП исследований можно утверждать, что соединение HL^1 в кристаллическом состоянии и в растворах находится в форме гидразотаутомера.

Кислотно-основные свойства и комплексообразование HL^1 в растворах. Согласно полученным данным, ЭСП соединения HL^1 в этаноле характеризуются длинноволновой полосой поглощения 476 нм. При добавлении стандартных буферных растворов в интервале $1.65 \leq \text{pH} < 9.18$ положение данных полос остается практически неизменным, что может свидетельствовать о нахождении молекулы HL^1 в нейтральной форме в изучаемом интервале pH. При добавлении стандартных буферных растворов с pH 9.18 и 12.43 наблюдается сдвиг длинноволновой полосы поглощения молекулы HL^1 в область 550 нм. При титровании HL^1 раствором NaOH в ЭСП наблюдается батохромное смещение длинноволновой полосы поглощения на 76 нм с одновременным ростом интенсивности и изобестическая точка при 485 нм (рис. 2), наличие которой свидетельствует об одновременном присутствии двух форм молекулы HL^1 в растворе. Полученные данные позволяют предположить, что при $\text{pH} \geq 9.18$ происходит депротонирование HL^1 с переходом в анионную форму L^1 , в которой отрицательный заряд, вероятнее всего, локализован преимущественно на атоме кислорода как наиболее электроотрицательном. Константа кислотности HL^1 - $\text{pK}_a = 10.1 \pm 0.1$. Гипсохромный сдвиг длинноволновой полосы поглощения на 63 нм и изобестическая точка при 439 нм наблюдаются в ЭСП соединения HL^1 (рис. 3) только при pH значительно ниже 1.65 (добавление конц. H_2SO_4).

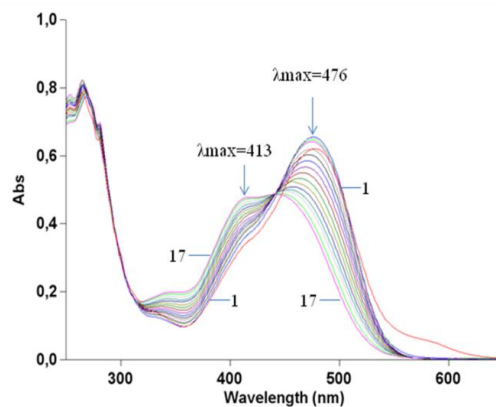
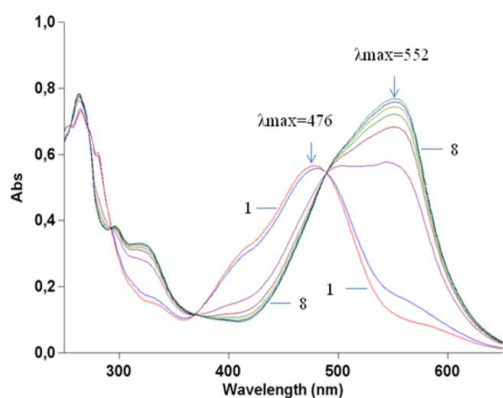


Рис. 2. Электронные спектры поглощения HL^1 (этанол, $c = 3.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, линия 1) и при добавлении раствора $NaOH$ (линии 2-8).

Рис. 3. Электронные спектры поглощения HL^1 (этанол, $c = 3.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, линия 1) и при добавлении конц. H_2SO_4 (линии 2-17).

Таким образом, изучение протолитического равновесия соединения HL^1 свидетельствует о его нахождении в нейтральной форме в широком интервале рН, что необходимо использовать при получении комплексных соединений.

Изучение процесса комплексообразования HL^1 с солями металлов в растворах с помощью ЭСП позволяет вычислить константу образования и установить состав комплексов в растворах. При титровании этанольного раствора HL^1 водными растворами солей $Cd(II)$, $Zn(II)$, $Ni(II)$, $Co(II)$, $Cu(II)$ и $Fe(III)$ в ЭСП наблюдается bathochromic сдвиг длинноволновой полосы на 67 - 126 нм (рис. 4, 5), а характер спектров аналогичен спектру титрования HL^1 раствором $NaOH$ (рис. 2). Данные результаты позволяют предположить, что HL^1 входит в состав комплексов в анионной форме.

Анализ ЭСП и кривых насыщения полученных при титровании свидетельствует, что в случае $Cd(II)$, $Zn(II)$, $Ni(II)$, $Co(II)$ в растворе образуются только комплексные соединения состава $M:L^1 - 1:2$, а в случае $Cu(II)$ – первоначально образуется комплекс состава 1:2, который затем переходит в комплекс - 1:1. Вычисленные логарифмы констант образования комплексов имеют значения от 9.98 до 12.90, что свидетельствует о высокой устойчивости комплексов в растворах (табл. 2).

Таблица 2. Данные ИК – спектроскопии и ЭСП соединений I - XXII, а также результаты титрования HL^1 , HL^2 и HL^3 солями некоторых d-металлов

Соединение	ИК-спектр, ν , cm^{-1} (в KBr)	λ_{max} , нм	Титрование HL^1 , HL^2 и HL^3 солями металлов		
			λ_{max} , нм/ $lg \epsilon$	$lg \beta$	$M^{n+}:L^1_{-3}$
HL^1, I	1620 (ср.), 1591 (с.), 1525 (с.), 1491 (с.), 1443 (сл.)	476	476/4.34		-
$[Cd(L^1)_2] \cdot ДМФА, II$	1601 (сл.), 1538 (ср.), 1520 (с.), 1506 (сл.), 1441 (сл.)	562	562/4.24	10.54	1:2
$[Zn(L^1)_2] \cdot ДМФА, III$	1676 (сл.), 1585 (ср.), 1540 (ср.), 1494 (сл.), 1459 (сл.)	544	543/4.41	9.98	1:2
$[Ni(L^1)_2] \cdot ДМФА, IV$	1677 (с.), 1582 (ср.), 1535 (с.), 1495 (ср.), 1425 (ср.)	552	548/4.46	11.41	1:2
$[Co(L^1)_2] \cdot ДМФА, V$	1604 (сл.), 1579 (сл.), 1524 (ср.), 1421 (сл.)	554	554/4.39	12.90	1:2

[Cu(L ¹) ₂]·ДМФА, VI	1636 (сл.), 1618 (сл.), 1538 (сп.), 1455 (сл.)	569	571/4.34 586/4.47	12.24 6.39	1:2 1:1
[AgL ¹ (NH ₃)], VII	1696 (сп.), 1649 (сл.), 1603 (сп.), 1565 (сп.), 1554 (сл.), 1512 (сл.), 1494 (сл.)	539	-	-	-
[FeL ¹ (HL ¹)]Cl ₂ , VIII	1621 (сл.), 1596 (сл.), 1533 (сп.), 1508 (сп.), 1445 (сп.)	601	602	-	-
HL ² , X	3124 (сл.), 3056 (сл.), 1615 (сп.), 1597 (с.), 1543 (сп.), 1502 (с.), 1446 (сп.)	472	472/4.15	-	-
[Zn(L ²) ₂]·ДМФА, XI	1674 (сл.), 1585 (сп.), 1553 (сп.), 1497 (сл.)	557	556/4.41	9.32	1:2
[Cd(L ²) ₂]·ДМФА, XI I	1675 (сл.), 1600 (сл.), 1580 (сп.), 1522 (с.), 1483 (сл.)	552	554 (4.48)	10.34	1:2
[NiL ² Ac], XIII	1752 (сл.), 1589 (сл.), 1539 (сл.), 1499 (сл.), 1482 (сл.)	581	577/4.35	6.65	1:1
[CoL ² Ac]·ДМФА, XIV	1751 (сл.), 1673 (сл.), 1605 (сп.), 1576 (сл.), 1507 (сп.), 1492 (сп.), 1449 (сп.), 1408 (сп.)	620	618/4.02	6.24	1:1
[CuL ² Ac], XV	1620 (сп.), 1582 (сп.), 1547 (сп.), 1489 (сл.), 1422 (сл.)	563	541/4.10 564/4.20	12.5 5.57	1:2 1:1
[Cu(L ²)(H ₂ O) ₂]ClO ₄ , XVI	1610 (сп.), 1581 (сп.), 1547 (сп.), 1513 (сп.), 1488 (сп.), 1447 (сп.), 1384 (с.)	572	539/4.23 565/4.37	11.5 6.09	1:2 1:1
[AgL ² (H ₂ O)], XVII	1626 (сп.), 1551 (сп.), 1525 (сл.), 1487 (сл.), 1449 (сл.), 1399 (сл.)	-	-	-	-
HL ³ , XVIII	1619 (с.), 1597 (с.), 1514 (сп.), 1487 (с.), 1451 (с.), 1379 (сл.)	468 ¹ 474 ² 485 ³	468 ¹ /4.04 474 ² /4.06 485 ³ /4.06	-	-
[NiL ³ Ac]·ДМФА, XIX	1677 (сл.), 1639 (сл.), 1540 (сл.), 1528 (сл.), 1490 (сп.), 1428 (сл.), 1393 (сп.)	542	544 ² /4.23 562 ³ /4.11	6.29	1:1
[CoL ³ Ac]·ДМФА, XX	1673 (сп.), 1607 (сл.), 1564 (сл.), 1535 (сл.), 1507 (сл.), 1493 (сп.), 1464 (сл.), 1435 (сл.), 1381 (сп.)	511	509 ² /4.16	6.08	1:1
[CuL ³ (H ₂ O)]·ClO ₄ , XXI	1626 (сл.), 1576 (сл.), 1514 (сл.), 1476 (сл.), 1400 (сп.)	549	532 ² /4.20 546 ³ /4.09	6.17	1:1
[CuL ³ Ac], XXII	1639 (сп.), 1589 (сл.), 1564 (сл.), 1540 (сл.), 1511 (сл.), 1486 (сл.), 1436 (сл.), 1423 (сл.)	539	539 ³ /4.07	6.87	1:1

¹раствор HL³ – выдержан более 3 суток; ²раствор HL³ – выдержан 2 суток; ³раствор HL³ – свежеприготовленный

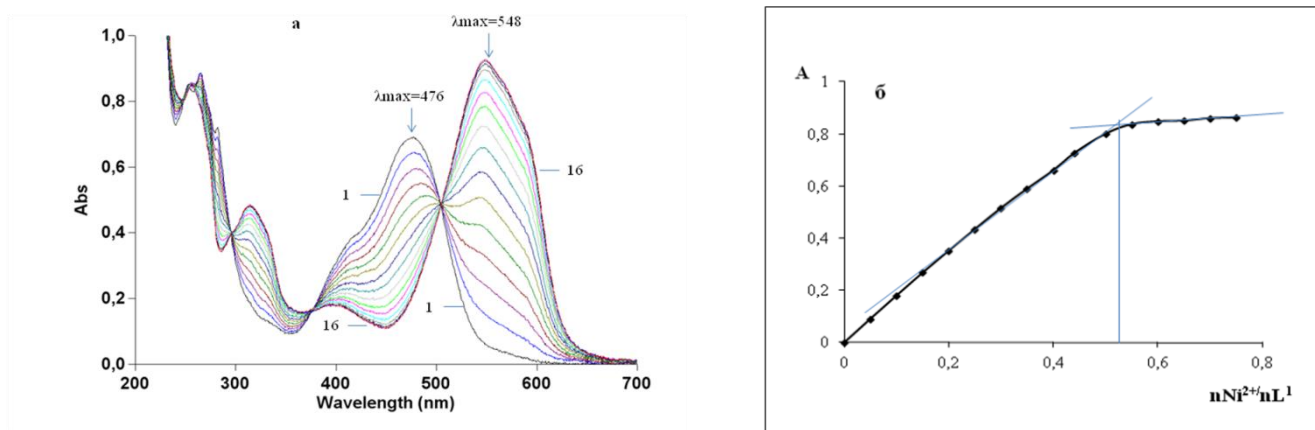


Рис. 4. Электронные спектры поглощения (а) и кривая насыщения (б), полученные по результатам титрования раствора HL^1 (этанол, $c = 3.2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, линия 1) раствором $NiAc_2$ (вода, $c = 2.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, линии 2-16).

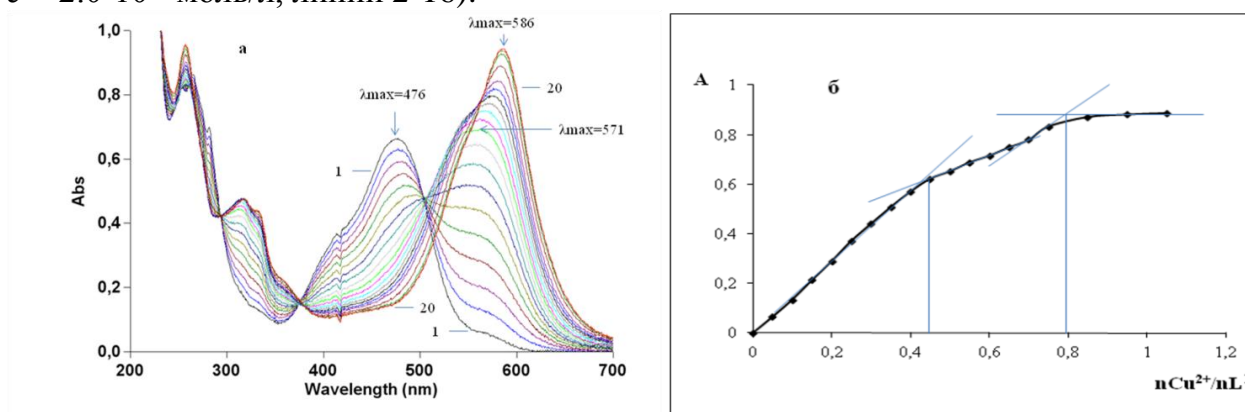


Рис. 5. Электронные спектры поглощения (а) и кривая насыщения (б), полученные по результатам титрования раствора HL^1 (этанол, $c = 3.2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, линия 1) раствором $CuAc_2$ (вода, $c = 2.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, линии 2-20).

Синтез и строение комплексных соединений с HL^1 . ГАС (ПАН-2, ТАН и т. п.) образуют комплексные соединения состава 1:1 и 1:2, в которых тридентатно-хелатные лиганды координированы в анионной форме. Поэтому можно предположить, что HL^1 также будет вступать в реакции комплексообразования в виде аниона и присоединяться к атому металла через атом кислорода, атом азота N(3) азогруппы и атом азота N(1) или серы S(1) бензотиазольного фрагмента, образуя при этом пятичленные металлоциклы.

Общая методика синтеза комплексных соединений с HL^1 заключалась в смешивании эквимольных количеств (1:1 или 1:2) растворов соли и лиганда с предварительным нагреванием каждого. Для синтеза соединений II-VI в качестве растворителя использовали ДМФА, а для VII, VIII - смесь $C_2H_5OH:CHCl_3$ (1:1). В синтезе соединения VII использовали свежеприготовленный раствор нитрата диаминсеребра (I). Полученные вещества выделяли в виде мелких кристаллов фиолетового или красно-коричневого цвета. Соединение IX получено встряхиванием раствора HL^1 в $CHCl_3$ и водного раствора ацетата $Co(II)$ и выделено в виде кристаллов фиолетового цвета при выпаривании $CHCl_3$.

Согласно ИК-спектрам соединений II-VIII в области 3300 см^{-1} и 1620 см^{-1} отсутствуют полосы, характерных для валентных колебаний групп N-H и C=O, образующих прочную ВВС N-H...O=C в молекуле HL^1 , что может свидетельствовать об образовании связи между атомом O и атомом металла. В области $1620 - 1525\text{ см}^{-1}$ наблюдается, относительно ИК-спектра HL^1 , небольшое низкочастотное смещение полос поглощения $\nu(C=O + C=N + C=C)$ с одновременным перераспределением их относительной интенсивности. В состав кристаллов II-VI входят

сольватные молекулы ДМФА, что подтверждается РСА для соединения II и наличием в ИК-спектрах для соединений III и IV полосы $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1677 см^{-1} , характерной для молекулы ДМФА.

Согласно РСА комплексное соединение $[\text{Cd}(\text{L}^1)_2]$ кристаллизуется в виде сольвата с молекулой ДМФА – $[\text{Cd}(\text{L}^1)_2] \cdot \text{ДМФА}$ (II). В результате реакции комплексообразования у молекулы HL^1 при переходе в анионную форму меняется изомерная форма. При потере протона у молекулы HL^1 разрывается ВВС ($\text{N}(2)\text{--H}\dots\text{O}(1)$) и азогруппа меняет свою ориентацию относительно связей $\text{N}(2)\text{--C}(1)$ из *транс*- в *цис*-положение, а относительно связи $\text{N}(3)\text{--C}(8)$ наоборот из *цис*- в *транс*- позицию. Соответственно в комплексе II лиганды L^1 , $(\text{L}^1)'$ в отличие от молекулы HL^1 , находятся в других *s-цис*-, *s-транс*-изомерных формах (рис. 6). Именно в такой форме анионы L^1 и $(\text{L}^1)'$ могут, присоединяясь к атому Cd в II, выполнять одну и ту же структурную функцию – N,N,O-тридентатно-хелатную. В комплексе II координационный полиэдр кадмия – несколько искаженный октаэдр, в котором аксиальные вершины заняты атомами $\text{N}(3)$ и $\text{N}(3')$ азогрупп двух независимых лигандов L^1 и $(\text{L}^1)'$. Так, в наибольшей степени угловые искажения проявляются в тетраэдрически искаженном экваториальном основании координационного полиэдра, вершины которого заняты атомами $\text{N}(1)$, $\text{N}(1')$ бензотиазольных A, A' и $\text{O}(1)$, $\text{O}(1')$ фенантроновых B, B' фрагментов лигандов, при присоединении которых в комплексах у каждого из них замыкаются по два пятичленных хелатных металлоцикла, сочлененных между собой по связям $\text{N}(3')\text{--Cd--N}(3)$, и имеющих разный состав: CdC_2NO и CdN_3C . Октаэдр атома металла в комплексе II вытянут: наиболее длинные в нем аксиальные связи $\text{Cd} - \text{N}(3), \text{N}(3')$ (средн. $2.394(5) \pm 0.006 \text{ \AA}$); экваториальные связи $\text{Cd} - \text{N}(1), \text{N}(1')$ (средн. $2.326(5) \pm 0.001 \text{ \AA}$) и $\text{Cd} - \text{O}(1), \text{O}(1')$ (средн. $2.330(5) \pm 0.013 \text{ \AA}$) в основании октаэдра заметно короче аксиальных.

Согласно РСА в состав соединения $[\text{Co}(\text{L}^1)_2]$ (IX) входит сольватная статистически разупорядоченная молекула хлороформа. Рентгеноструктурное исследование IX (рис. 7) показывает, что в молекуле $[\text{Co}(\text{L}^1)_2]$ наблюдается переход лиганда в анионную форму и изменение его изомерной формы, как и для комплекса II. Соответственно, в комплексе IX лиганд L^1 , в отличие от HL^1 в свободном состоянии, находится в *s-цис*-, *s-транс*-изомерной форме и присоединяется к атому Co в виде аниона, выполняя функцию N,N,O-тридентатно-хелатного лиганда. В комплексе IX координационным полиэдром кобальта является несколько искаженный октаэдр, в котором аксиальные вершины заняты атомами $\text{N}(3)$ и $\text{N}(3')$ азогрупп двух независимых лигандов L^1 и $(\text{L}^1)'$. В наибольшей степени угловые искажения проявляются в тетраэдрически искаженном экваториальном основании координационного полиэдра, аналогичные комплексу II. В результате образуются по два пятичленных металлоцикла, сочлененных между собой по связям $\text{Co--N}(3), \text{N}(3')$ и имеющих разный состав CoC_2NO и CoN_3C .

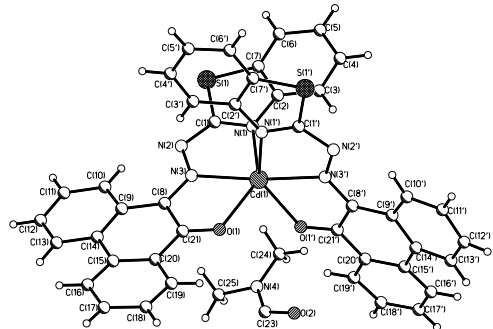


Рис. 6. Молекулярная структура $[\text{Cd}(\text{L}^1)_2]$ · ДМФА (II), согласно РСА.

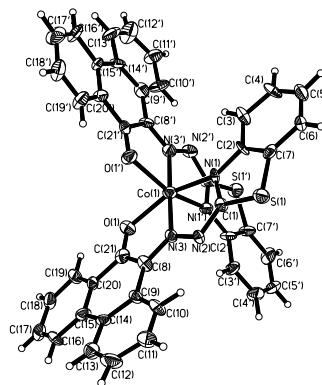


Рис. 7. Молекулярная структура соединения $[\text{Co}(\text{L}^1)_2]$ · CHCl_3 (IX), согласно РСА.

Для изучения состава и строения соединения IX использовали данные РСА, а также квантово-химические расчеты молекулярной и электронной структуры молекулы HL^1 , аниона L^1 и комплекса $[Co(L^1)_2]$, которые проводили в рамках приближения теории функционала плотности (DFT) с использованием гибридного функционала B3LYP и базисного набора def2-SV(P).

Сравнительный анализ данных для HL^1 и $[Co(L^1)_2]$, полученных РСА и рассчитанных DFT, показал хорошую сходимость по длинам связи и валентным углам. Расчет аниона L^1 представляет особый интерес, поскольку экспериментальное изучение его строения не проводилось. При переходе от молекулы HL^1 к анионной форме L^1 , отрицательный заряд должен быть локализован на наиболее электроотрицательном атоме кислорода, поэтому можно предполагать удлинение связей C(21)-O(1), C(8)-N(3) и укорочение связей C(8)-C(21), N(2)-N(3).

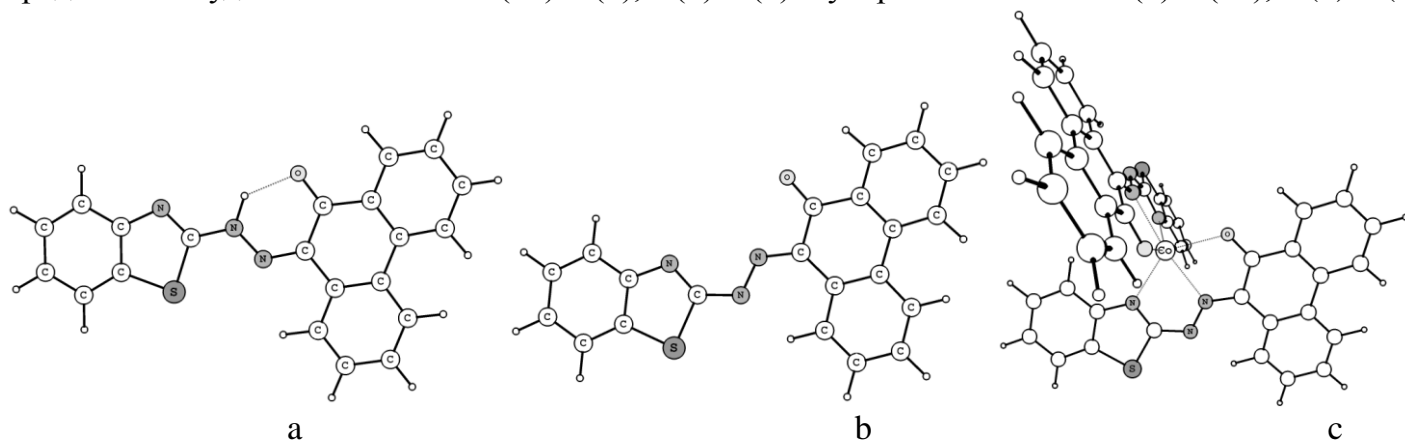


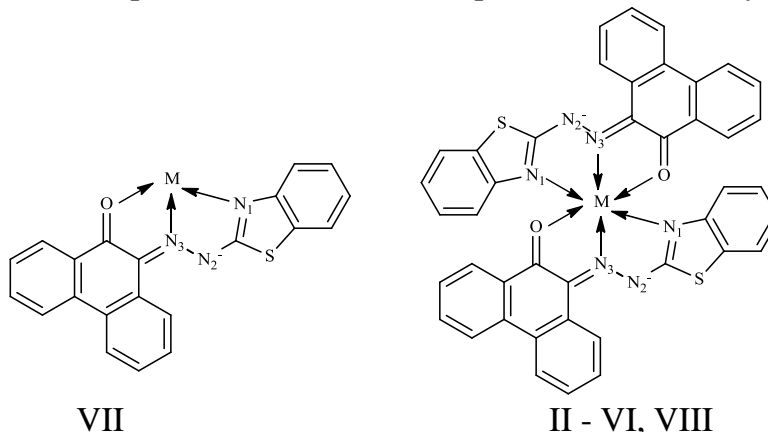
Рис. 8. Молекулярное строение, найденное методом DFT: (а) молекула HL^1 ; (б) анион L^1 ; (с) молекула $[Co(L^1)_2]$.

Из результатов расчета следует, что связь C(8)-N(3) действительно незначительно удлинилась (с 1.314 до 1.338 Å), а связь N(2)-N(3) несколько укоротилась (с 1.311 до 1.304 Å). При этом связь C(8)-C(21) не укоротилась, а удлинилась (с 1.480 до 1.482 Å), а связь C(21)-O(1) не удлинилась, а укоротилась (с 1.240 до 1.228 Å). При переходе от HL^1 к L^1 заряд на атоме кислорода несколько уменьшается (с -0.614 до -0.603). Следовательно, отрицательный заряд аниона не локализован на атоме кислорода, а делокализован по всей молекуле. Уменьшение заряда на атоме кислорода в анионе L^1 по сравнению с нейтральной молекулой HL^1 может быть связано с разрывом ВВС.

Расчет молекулы $[Co(L^1)_2]$ показывает, что связи кобальта с лигандами имеют в значительной степени ионный характер – заряд на атоме Co найден равным + 1.496. При этом электронная конфигурация валентного уровня кобальта в молекуле $CoL^1_2 - 3d^{7.19}4s^{0.29}4p^{0.01}$. Заряд на атоме кобальта, равный + 1.496, означает, что при образовании $[Co(L^1)_2]$ из Co^{2+} и $2L^1$ происходит перенос 0.252 электрона с каждого лиганда на катион металла. При этом предполагается, что существенную роль в этом переносе будут играть неподеленные пары атомов, координированных кобальтом. Однако, электронная плотность при переходе от L^1 к $[Co(L^1)_2]$ на этих атомах увеличилась: на O(1) с - 0.603 до - 0.701, на N(1) с - 0.535 до - 0.669, на N(3) с - 0.189 до - 0.336. Взаимодействие с катионом кобальта привело к перераспределению зарядов во всей сопряженной системе аниона, и в итоге электронная плотность на атомах O(1), N(1) и N(3) увеличилась, а уменьшилась на атомах, непосредственно с кобальтом не связанных. Так, при переходе от L^1 к $[Co(L^1)_2]$ заряд на S(1) увеличился с + 0.273 до + 0.388.

Анализ кривых насыщения соединений II-VI показывает, что в растворе образуются комплексы состава ML_2 , имеющие высокие значения констант образования (табл. 2). ЭСП комплексов, образующихся в растворах при титровании HL^1 солями соответствующих металлов (табл. 2), практически совпадают с ЭСП этанольных растворов выделенных комплексов

соединений II-VI. Это позволяет сделать вывод о том, что комплексы в растворах имеют состав и строение, аналогичные комплексам, выделенным в твердом состоянии. Учитывая сходный характер физико-химических характеристик (ИК-, электронные спектры, РСА) выделенных комплексных соединений можно предположить, что их строение соответствует схеме:



Синтез и строение 10-(1-фталазинилазо)-9-фенантрола (HL^2) и комплексных соединений на его основе

Синтез и строение HL^2 . Конденсацией 9,10-фенантренина с хлоргидратом 1-гидразиофталазина впервые получено гетероциклическое азопроизводное – 10-(1-фталазинилазо)-9-фенантрол (HL^2 , X) (схема 2).

Согласно данным элементного анализа (табл. 1) и хромато-масс-спектрометрии, соединение HL^2 является индивидуальным и содержит молекулярный ион $M^+ = 350$, которому соответствует брутто-формула $C_{22}H_{14}N_4O$.

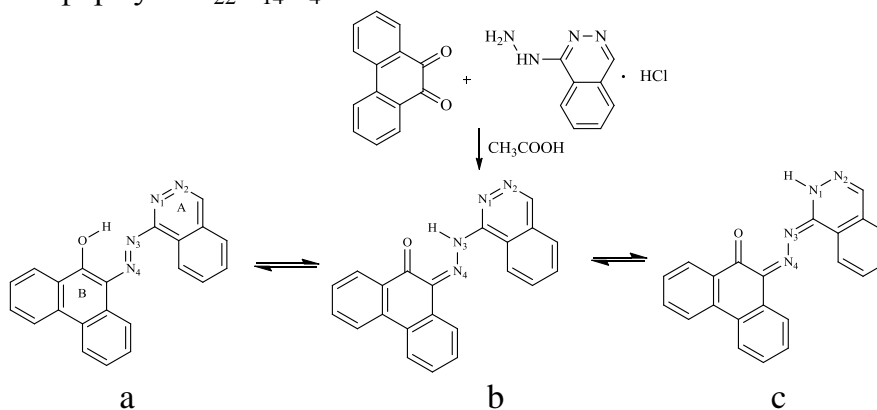


Схема 2

ИК-спектр соединения HL^2 в поликристаллическом состоянии содержит полосы в области 3124, 3056 cm^{-1} , которые относятся к валентным колебаниям $C_{sp}-H$. Средней интенсивности полоса поглощения при 1615 cm^{-1} , а также интенсивные полосы с максимумами поглощения 1502, 1597, 1446 cm^{-1} принадлежат валентным колебаниям связанной $C=O...HN$ группы и групп $C=N$, $N=N$ и $C=C$ соответственно.

Молекула HL^2 теоретически может существовать в форме трех таутомеров (a, b и c), которые, в свою очередь, способны образовывать по четыре *цис*-, *транс*-изомера, различающихся положением фталазинового A и фенантренинового B фрагментов относительно экзоциклических связей C-N.

Квантово-химический расчет методом ППП энергий изомерных и таутомерных форм молекулы HL^2 показал, что наиболее устойчивым является форма (b) (*s-транс*, *цис*-).

Методом РСА установлено, что, как и предполагалось на основании данных теоретического расчета методом ППП, молекула HL^2 кристаллизуется в наиболее выгодной для нее форме гидрата таутомера (b) (рис. 9), в которой «подвижный» атом H локализован у атома

N(3) азогруппы с образованием прочной ВВС N(3)-H(1)...O(1) (N(3)-H(1) 1.19(2), O(1)...H(1) 1.58(2), N(3)...O(1) 2.535(4) Å; угол O(1)H(1)N(3) 132.0(11)°). Фталазиновый фрагмент *A* ориентирован относительно азо-группы таким образом, что связь C(1)-N(1) находится относительно нее в *транс*-позиции (торсионный угол N(1)C(1)N(3)N(4) равен 167.5°). В то же время, из-за образования ВВС азо-группа по отношению к связи C(9)-C(22) фрагмента *B* находится в *цис*-позиции (торсионный угол N(3)N(4)C(9)C(22) – 1.6°). Соответственно молекула HL² в кристалле находится в форме (b) (*s-транс*-, *цис*-) изомера. По связям N-C и N-N фрагмента *A* делокализация π-электронной плотности наблюдается в небольшой степени: N(1)-C(1) и N(2)-C(8) (1.304(4)±0.001 Å) имеют значения немного удлинённых двойных, связь N(1)-N(2) (1.365(5) Å) - укороченной одинарной. По цепочке связей C-N-N-C между фрагментами *A* и *B* π-электронная плотность делокализована неравномерно: одинарные связи N(3)-C(1) 1.399(5) и N(4)-C(9) 1.340(4) Å немного укорочены, а связь N(3)-N(4) 1.328(4) Å близка к полуторной связи. Связь C(22)-O(1) 1.253(5) Å имеет обычное значение для карбонильной группы, в которой атом кислорода участвует в ВВС.

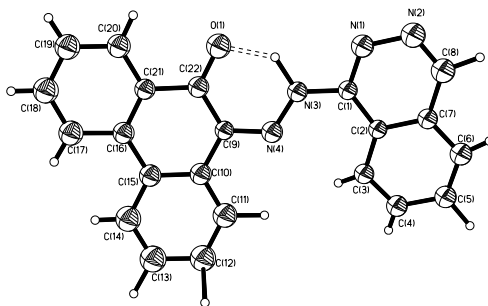


Рис. 9. Строение молекулы HL² в кристалле X, согласно РСА.

В спектре ЯМР ¹H соединения HL² в CDCl₃, в области 16.15 м.д. присутствует синглетный сигнал протонов группы NH. Химический сдвиг сигналов протона группы NH в слабое поле характеризует гидразонный таутомер, образующий прочную ВВС C=O...H-N. Наблюдаемые величины химических сдвигов ¹³N ароматических протонов для соединения HL² в CDCl₃ равны 7.41–9.26 м.д. В спектре ЯМР ¹³C в CDCl₃ в области 181.38 м.д. присутствует сигнал, который отвечает хиноидному, а не фенантрольному атому углерода. Сигналы, проявляющиеся в области 118.97 - 151.87 относятся к C_{ар}=N, C_{ар}-N, C_{ар}-C_{ар}.

Согласно полученным данным, ЭСП соединения HL² в хлороформе и этаноле характеризуются длинноволновой полосой поглощения 471 нм и 472 нм соответственно. В водноэтанольном растворе наблюдается небольшой гипсохромный сдвиг в пределах 3 нм (λ_{max} = 469 нм).

Таким образом, на основании данных РСА, ИК, ЯМР ¹H и ¹³C, ЭСП, можно утверждать, что соединение HL² в кристаллическом состоянии и в растворах находится в форме гидратаутомера, как и HL¹.

Кислотно-основные свойства и комплексообразование HL² в растворах. Установлено, что при подкислении длинноволновая полоса поглощения HL² (λ_{max} = 469 нм) гипсохромно смещается на 59 нм с сохранением интенсивности, а также наблюдается наличие изобестической точки (рис. 10). В ЭСП HL² при повышении pH наблюдается батохромный сдвиг длинноволновой полосы поглощения на 66 нм при значительном росте интенсивности (рис. 11), а также наличие изобестической точки, что может свидетельствовать о протекании процесса депротонирования молекулы HL². Вычисленная по результатам потенциометрического титрования константа кислотности составила pK_a = 11.65 ± 0.1.

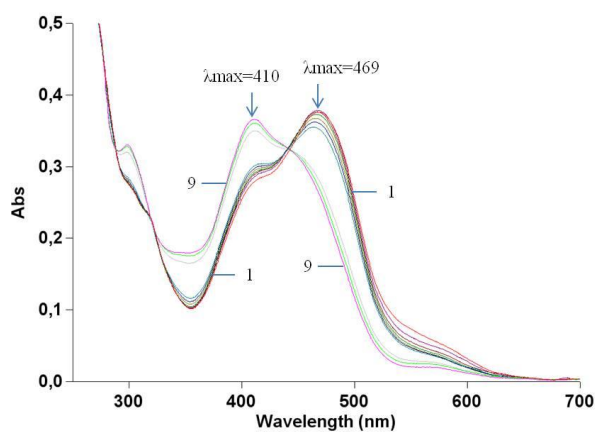


Рис. 10. Электронные спектры поглощения HL^2 (этанол:вода, $c = 3.27 \cdot 10^{-5}$ моль/л, линия 1) и при добавлении раствора HCl (линии 2-9).

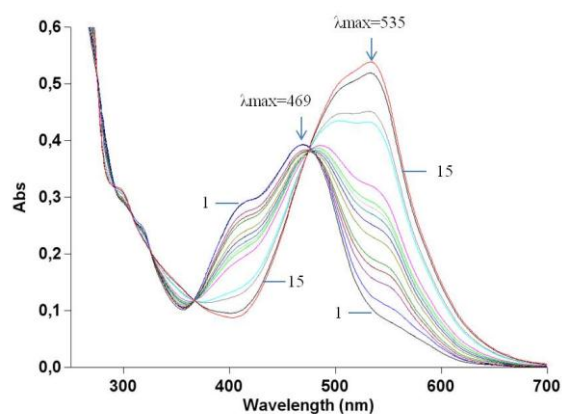


Рис. 11. Электронные спектры поглощения HL^2 (этанол:вода, $c = 3.27 \cdot 10^{-5}$ моль/л, линия 1) и при добавлении раствора NaOH (линии 2-15).

При титровании этанольного раствора HL^2 растворами солей Zn (II), Cd (II), Ni (II), Co (II) и Cu (II) в ЭСП наблюдается батохромный сдвиг длинноволновой полосы на 67-146 нм (рис. 12 - 13). Характер спектров титрования HL^2 солями металлов аналогичен спектру титрования HL^2 раствором NaOH (рис. 11), следовательно, можно предположить, что в состав комплексов HL^2 входит в анионной форме.

Анализ кривых насыщения показывает, что в растворе образуются комплексы состава $M:L^2 - 1:2$ для Zn (II) и Cd (II) и состава 1:1 для Ni (II), Co (II), Cu (II), Ag (I). Следует отметить, что в случае меди (II) – первоначально образуется комплекс состава 1:2, который затем переходит в комплекс 1:1. Логарифмы констант образования, полученных комплексных соединений, имеют высокие значения (табл. 2), что свидетельствует об устойчивости комплексов в растворе.

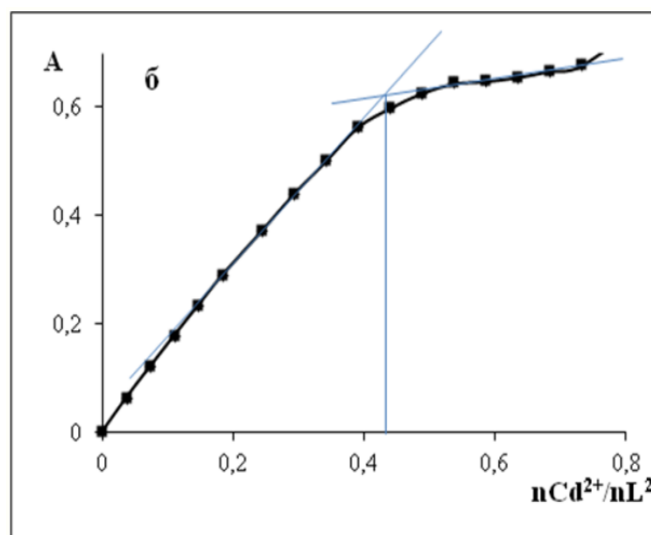
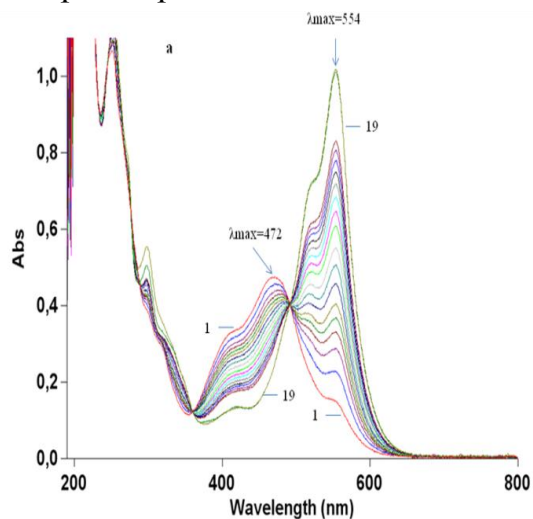


Рис. 12. Электронные спектры поглощения (а) и кривая насыщения (б), полученные по результатам титрования раствора HL^2 (этанол, $c = 3.36 \cdot 10^{-5}$ моль/л, линия 1) раствором $Cd(NO_3)_2$ (вода, $c = 2.05 \cdot 10^{-3}$ моль/л, линии 2-19).

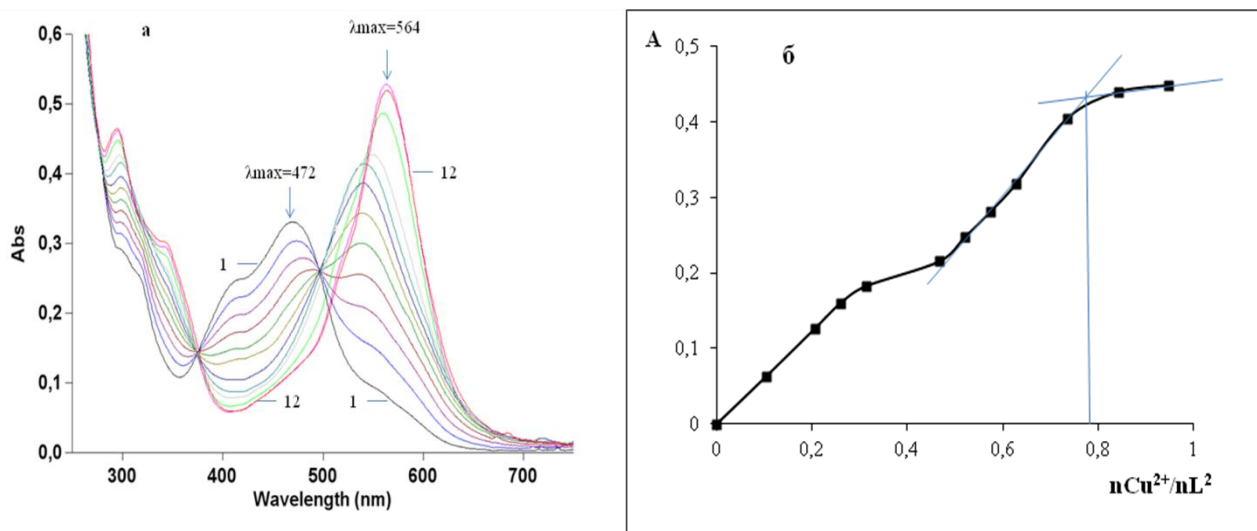


Рис. 13. Электронные спектры поглощения (а) и кривая насыщения (б), полученные по результатам титрования раствора HL^2 (этанол, $c = 3.36 \cdot 10^{-5}$ моль/л, линия 1) раствором $Cu(As)_2$ (вода, $c = 2.18 \cdot 10^{-3}$ моль/л, линии 2-12).

Синтез и строение комплексных соединений с HL^2 . Общая методика синтеза комплексных соединений с HL^2 заключалась в смешивании эквимольных количеств (1:1 или 1:2) растворов соли и лиганда с предварительным нагреванием каждого. Для синтеза соединений XI, XII и XIV в качестве растворителя использовали ДМФА, для XIII, XV - ДМСО и для XVI, XVII - смесь $C_2H_5OH : CHCl_3$ (1:1). В синтезе соединений XVI, XVII использовали свежеприготовленные растворы перхлората тетраамминмеди (II) и нитрата диамминсеребра (I). Полученные вещества выделяли в виде мелких кристаллов фиолетового или красно-коричневого цвета.

В ИК-спектрах выделенных комплексных соединений XI – XVII в поликристаллическом состоянии полосы поглощения $\nu(C=O)$ 1615 см^{-1} , характерной для молекулы HL^2 не наблюдается. Полосы с максимумами поглощения 1597 и 1543 см^{-1} , характерные для связей $C=N$ и $C=C$ немного смещены в низкочастотную область с одновременным перераспределением их относительной интенсивности. В состав кристаллов XI, XII и XIV входят сольватные молекулы ДМФА, что подтверждается наличием в ИК-спектрах для данных соединений полосы $\nu(C=O)$ 1677 см^{-1} , характерной для ДМФА.

Согласно РСА в XVI, ион L^2 присоединяется к иону меди (II) в форме (*s*)-*цис*, *транс*-изомера и выполняет функцию O,N,N-тридентатнохелатного лиганда. Подобно комплексам II, IX, в XVI в процессе реакции комплексообразования у лиганда HL^2 при разрыве водородной связи $N(3)H \dots O(1)$, теряется протон, а азогруппа ($N(3)-N(4)$) меняет свою ориентацию относительно соседних связей $N(1)-C(1)$ от *транс*- к *цис*- и относительно связи $C(9)-C(22)$ наоборот от *цис*- к *транс*- позициям, в результате чего лиганд переходит в (*s*)-*цис*-, *транс*-форму, такую же как в II и IX. Однако в XVI к атому меди в отличие от комплексов II, IX присоединяется только один лиганд в анионной форме, что приводит к наличию в XVI внешнесферных перхлоратных анионов. В нецентросимметричной триклинной ячейке кристаллов XVI два независимых псевдоцентросимметричных комплексных катиона $[CuL^2(H_2O)_2]^+$ располагаются друг относительно друга таким образом, что плоскопараллельные фрагменты соседних лигандов L^2 и $(L^2)'$ A' ($N(1)N(2) C(1)-C(8)$) фталазинового и B ($C(15)-C(21)$) фенантренового фрагмента с одной стороны и такие же фрагменты A и B' с другой образуют димерные ассоциаты $[Cu_2(L^2)_2(H_2O)_4](ClO_4)_2$ (рис. 14). При присоединении тридентатнохелатного лиганда через атомы азота и кислорода по вершинам основания тетрагональной пирамиды, происходит замыкание двух плоских пятичленных металлоциклов, разного состава $CuONC_2$ и Cu_3NC . При этом хелатные циклы существенно стягивают соседние

Cu-O и Cu-N связи, что приводит к тетраэдрическому искажению основания тетрагональной пирамиды. Четвертую вершину в основании тетрагональной пирамиды и пятую аксиальную занимают в XVI координированные молекулы воды.

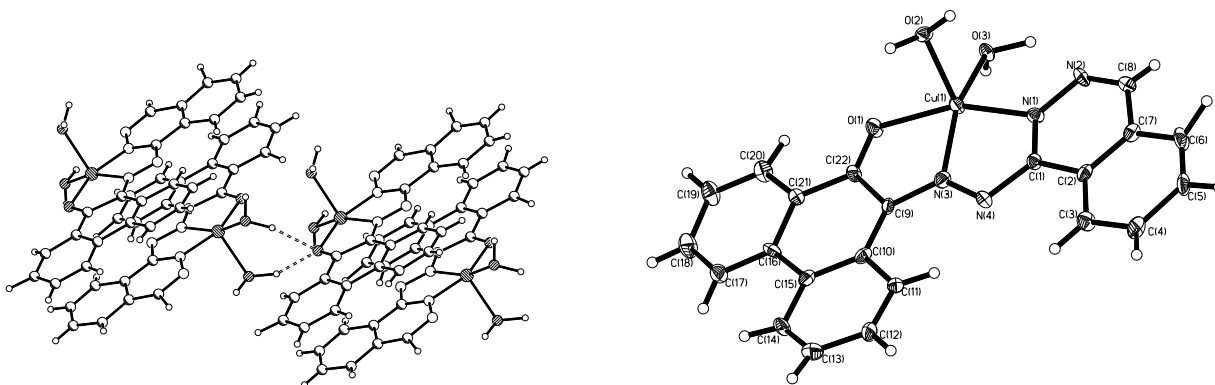
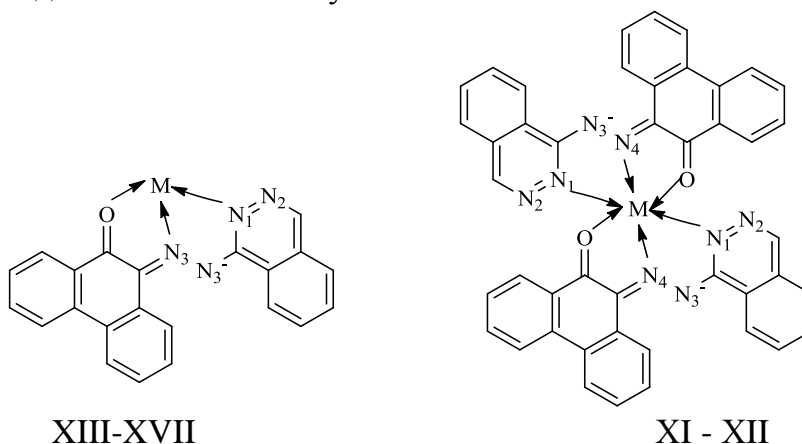


Рис. 14. Димерный ассоциат молекулы $[Cu_2(L^2)_2(H_2O)_4](ClO_4)_2$ и его фрагмент в кристалле XVI, согласно РСА.

ЭСП комплексов, образующихся в растворах при титровании HL^2 солями соответствующих металлов (табл. 2), практически совпадают с ЭСП этанольных растворов выделенных комплексов соединений XI - XVI. Эти результаты позволяют сделать вывод о том, что комплексы выделенным в твердом состоянии имеют аналогичный состав и строение комплексным соединениям, образующимся в растворе. Таким образом можно предположить, что строение полученных соединений соответствует схеме:



Синтез и строение 10-(4-амино-5-меркапто-4Н-1,2,4-триазол-3-илазо)-9-фенантрола (HL^3) и комплексных соединений на его основе

Синтез и строение HL^3 . Конденсацией 9,10-фенантренина с 4-амино-5-гидразином-4Н-1,2,4-триазол-3-тиолом впервые получено гетероциклическое азосоединение - 10-(4-амино-5-меркапто-4Н-1,2,4-триазол-3-илазо)-9-фенантрол (HL^3 , XVIII) (схема 3).

Согласно данным элементного анализа (табл. 1) и хромато-масс-спектрометрии, соединение HL^3 является индивидуальным и содержит молекулярный ион $M^+=336$, которому соответствует брутто-формула $C_{16}H_{12}N_6OS$.

Молекула HL^3 потенциально может существовать в виде ряда изомеров. Изомерия, во-первых, связана с наличием «подвижного» атома водорода и возможностью образования хинонгидазо- (а), гидроксоазо- (b) и азо-NH- (атом Н локализован на атоме N гетероциклического фрагмента) (с) таутомеров. Во-вторых, изомерия обусловлена возможной тион-тиольной перестройкой триазольного фрагмента. В-третьих, изомерия *цис*, *транс*- связана

с различным положением фенантронового и триазольного фрагментов HL^3 относительно экзоциклических связей C-N. Всего возможно 24 формы существования HL^3 .

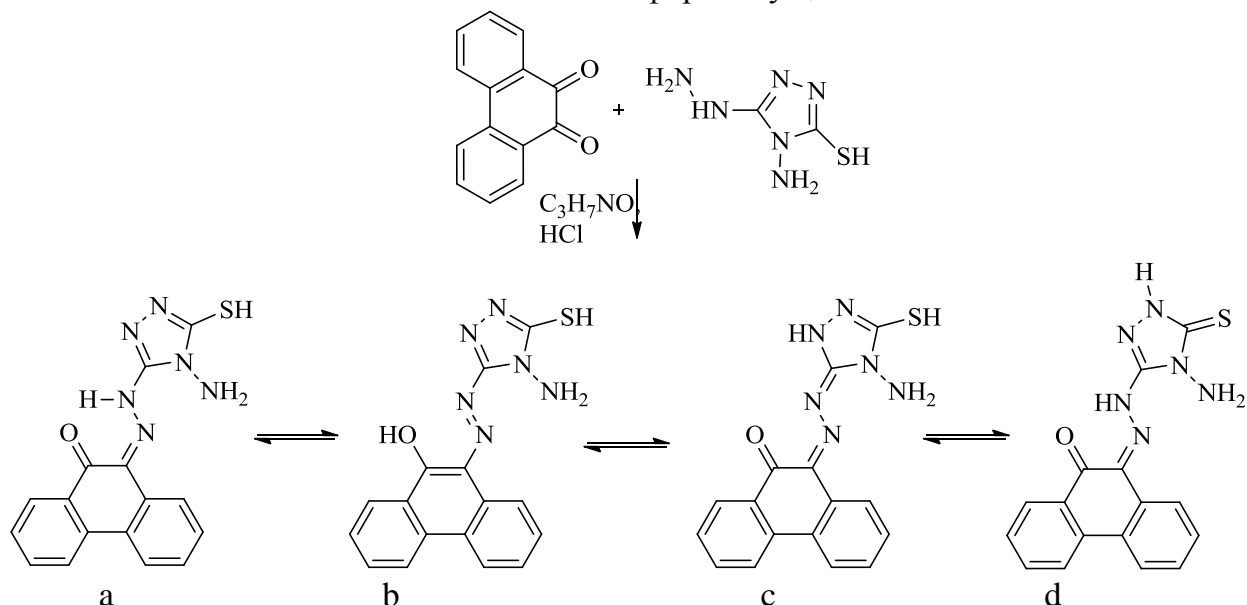


Схема 3

Сравнение энергий изомеров, полученных методом РМЗ, показывает, что наиболее устойчивыми являются (*цис, цис-*) и (*цис, транс-*). При этом для таутомера (а) более устойчив изомер (*цис, цис-*), а для таутомеров (b) и (c) более устойчив изомер (*цис, транс-*). Подобные небольшие различия не позволяют однозначно определить наиболее устойчивую форму существования молекулы HL^3 . Согласно квантово-химическим расчетам методом ППП изомер (а) (*s-цис, цис-*) наиболее устойчив, к тому же в нем возможно образование двух ВВС.

ЭСП соединения HL^3 в ДМФА характеризуются наличием интенсивной длинноволновой полосы в области 468 - 485 нм. Длинноволновая полоса поглощения свежеприготовленного раствора HL^3 (485 нм), с течением времени (через 48 часов) постепенно сдвигается гипсохромно до 474 нм, а затем до 468 нм. С экспериментальными значениями наиболее согласуется ЭСП, рассчитанный для формы (а) (*s-цис, цис-*) (457 нм). На основании выше изложенного можно предположить, что соединение HL^3 существует в виде изомера (а) (*s-цис, цис-*).

В ИК-спектре соединения HL^3 в поликристаллическом состоянии (таблетка KBr) присутствует широкая интенсивная полоса в области 3433 см^{-1} , а также слабые узкие полосы поглощения при 3188 , 3069 и 2924 см^{-1} , которые следует отнести к валентным колебаниям группы NH_2 , связанной ВВС, и групп S-H, $C_{аром}-H$. Максимумы поглощения при 1619 см^{-1} , а также при 1597 , 1487 , 1451 см^{-1} следует отнести к валентным колебаниям связанной C=O группы и групп C=N, N=N и C=C соответственно.

В спектре ЯМР 1H соединения HL^3 в ДМСО- d_6 в области 15.08 м.д. присутствует синглетный сигнал протонов группы NH. Синглетный сигнал в области 13.54 м.д. следует отнести к протону группы SH, а дуплет при 5.77 м.д. - к сигналу протонов группы NH_2 . В спектре ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6) в области 180.80 м.д. присутствует сигнал, который, отвечает хиноидному, а не фенантрольному атому углерода. Сигналы, проявляющиеся в области 123.44-165.90 относятся к $C_{ар}=N$, $C_{ар}-N$, $C_{ар}-C_{ар}$. Следует добавить, что в ЯМР спектрах соединения HL^3 свежеприготовленных и выдержанных во времени образцов различий не наблюдается.

Таким образом, совокупность экспериментальных и расчетных данных позволяет предположить, что HL^3 в кристаллическом состоянии и в растворе вероятнее всего находится в форме (а) (*s-цис, цис-*) изомера, стабилизированного за счет образования двух ВВС.

Кислотно-основные свойства и комплексообразование HL^3 в растворах. При добавлении к раствору HL^3 в ДМФА (раствор выдержан во времени более 3 сут) раствора HCl в

ЭСП наблюдается гипсохромный сдвиг длинноволновой полосы с величины 468 нм до 390 и затем до 376 нм (рис. 15). В спектре наблюдаются две изобестические точки, которые свидетельствуют о последовательном нахождении трех форм в растворе. Следует предположить, что наблюдаемые изменения ЭСП обусловлены последовательным протонированием молекулы HL^3 . Вероятнее всего, на первом этапе протонируется атом N триазольного цикла, а затем – по amino-группе. При добавлении к раствору HL^3 в ДМФА (раствор выдержан во времени более 3 сут) раствора NaOH в ЭСП наблюдается bathochромный сдвиг длинноволновой полосы поглощения на 43 нм, что может свидетельствовать о протекании процесса (наличие изобестической точки) депротонирования (рис. 16).

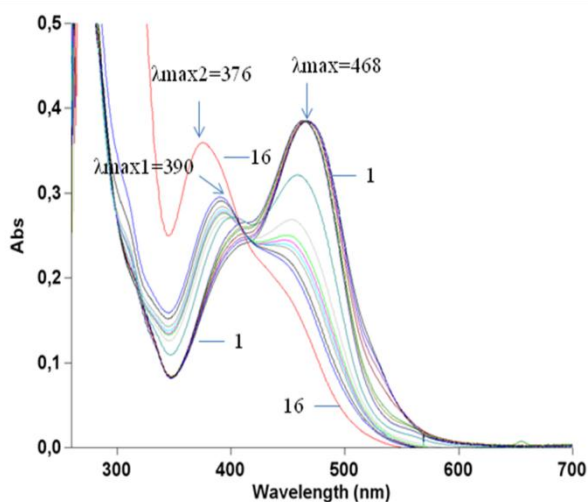


Рис. 15. Электронные спектры поглощения (раствор выдержан более 3 сут) HL^3 (ДМФА, $c = 3.52 \cdot 10^{-5}$ моль/л, линия 1) и при добавлении раствора HCl ($c = 0.1$ моль/л, $c = 0.5$ моль/л, конц. HCl, линии 2-13).

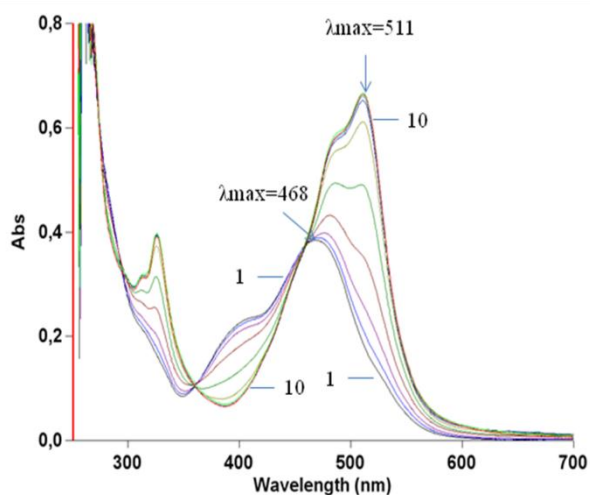


Рис. 16. Электронные спектры поглощения (раствор выдержан более 3 сут) HL^3 (ДМФА, $c = 3.52 \cdot 10^{-5}$ моль/л, линия 1) и при добавлении раствора NaOH (линии 2-10).

Поскольку ЭСП соединения HL^3 в растворе претерпевает изменения с течением времени (свежеприготовленный раствор - $\lambda_{max} = 485$ нм, выдержан 48 часов - $\lambda_{max} = 474$ нм) проведено изучение процесса комплексообразования для обоих случаев. При титровании выдержанного раствора HL^3 ($\lambda_{max} = 474$ нм) в ДМФА водными растворами $NiAc_2$, $CoAc_2$ и $Cu(ClO_4)_2$ в ЭСП (рис. 17) наблюдается bathochромный сдвиг длинноволновой полосы на 70, 35 и 58 нм соответственно, а при титровании свежеприготовленного раствора HL^3 ($\lambda_{max} = 485$ нм) растворами $NiAc_2$, $CoAc_2$ и $Cu(ClO_4)_2$ (рис. 18) наблюдается bathochромный сдвиг длинноволновой полосы на 77, 26 и 61 нм соответственно. Во всех полученных ЭСП наблюдается только одна изобестическая точка, на основании чего можно говорить, что в состав комплексного соединения HL^3 входит именно в той форме, в которой он находился в исходном растворе до момента добавления соли металла, т.е. процесс комплексообразования стабилизирует имеющуюся в данный момент форму HL^3 . Максимумы длинноволновой полосы, в случае свежеприготовленных растворов HL^3 , наблюдаются в более длинноволновой области, поэтому для синтеза комплексных соединений использованы свежеприготовленные растворы HL^3 . Характер спектров, полученных при титровании HL^3 растворами солей, аналогичен спектру титрования HL^3 раствором NaOH (рис. 16), на основании чего можно предположить, что HL^3 входит в состав комплексов в анионной форме - L^3 .

Анализ кривых насыщения показал, что в случае солей Ni(II), Co(II), Cu(II) в растворах образуются комплексные соединения, в которых соотношение M: L^3 составляет 1:1, а для солей Cd(II) и Zn(II) - 1:2 (рис. 19).

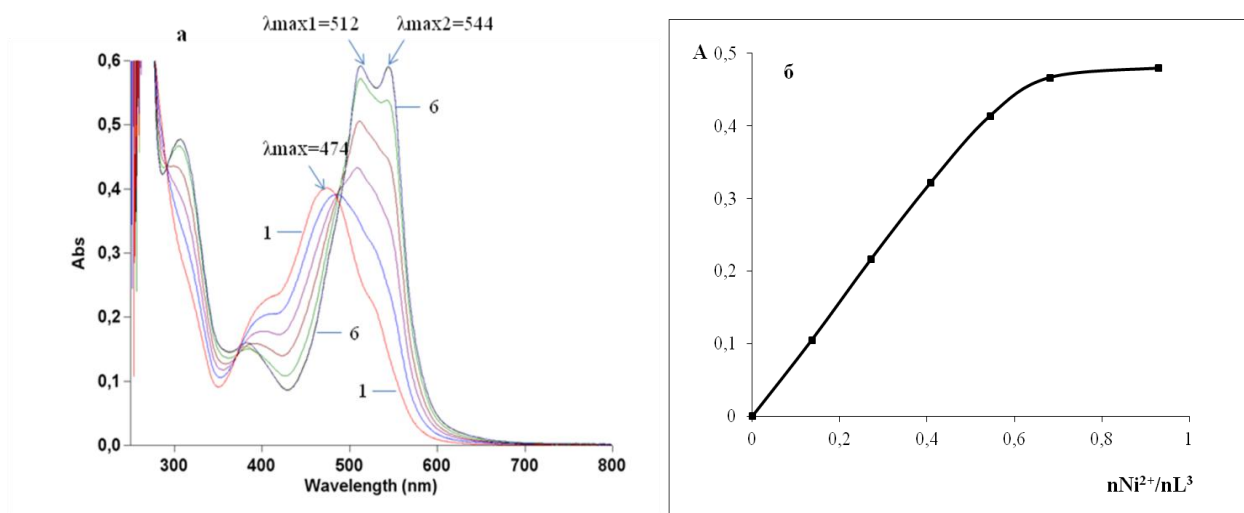


Рис 17. Электронные спектры поглощения (выдержан 2 суток) (а) и кривая насыщения (б), полученные по результатам титрования раствора HL^3 (ДМФА, $c = 3.52 \cdot 10^{-5}$ моль/л, линия 1) раствором $Ni(As)_2$ (вода, $c = 2.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, линии 2-6).

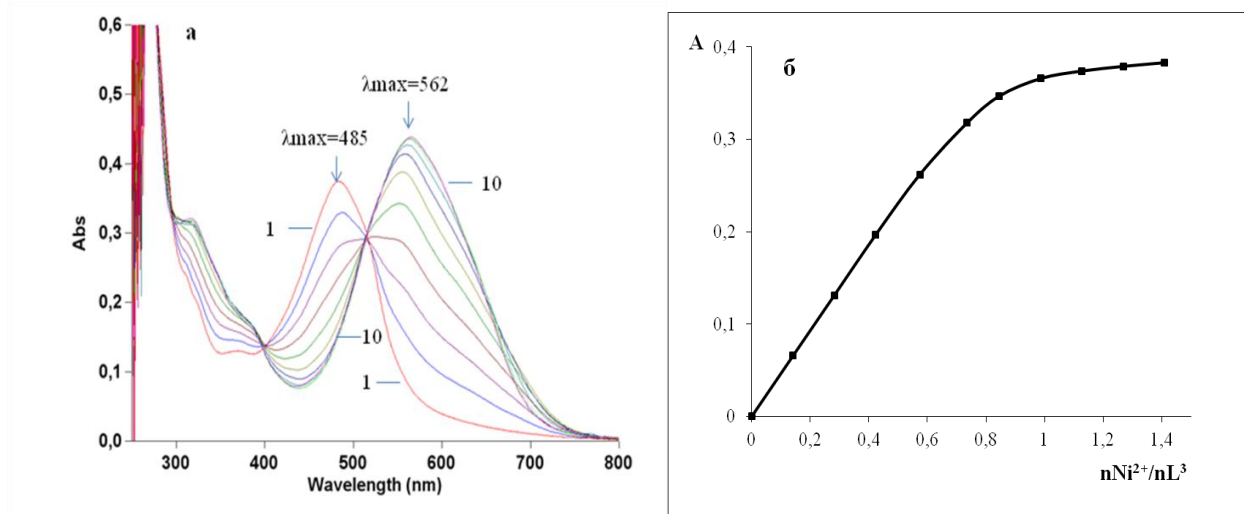


Рис. 18. Электронные спектры поглощения (свежеприготовленный) (а) и кривая насыщения (б), полученные по результатам титрования раствора HL^3 (ДМФА, $c = 3.4 \cdot 10^{-5}$ моль/л, линия 1) раствором $Ni(As)_2$ (вода, $c = 2.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, линии 2-10).

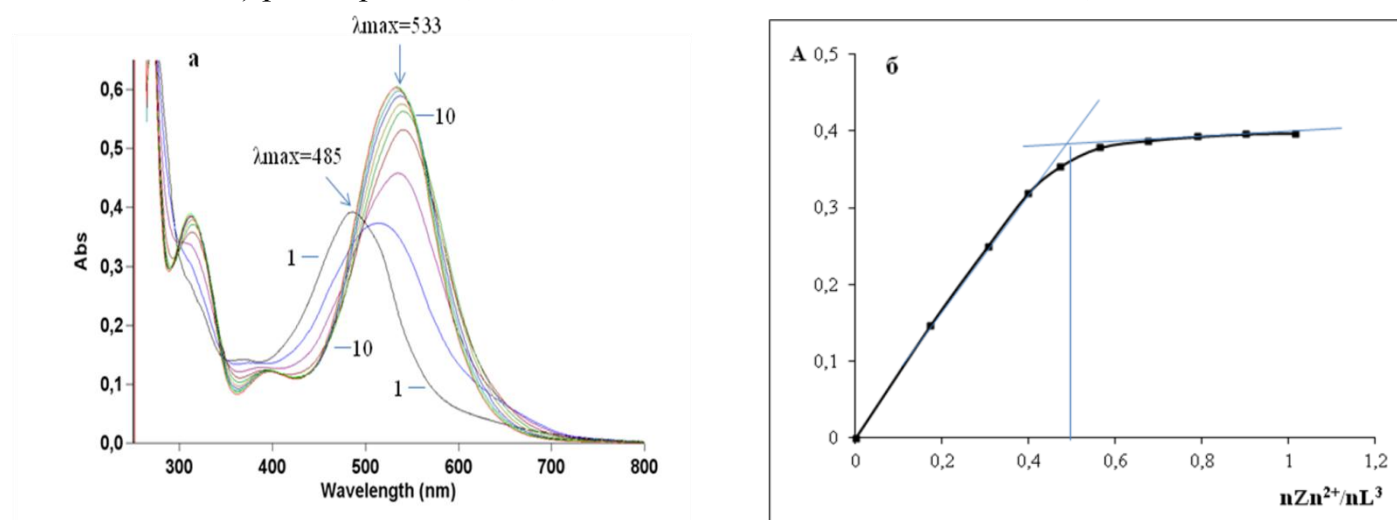


Рис. 19. Электронные спектры поглощения (свежеприготовленный раствор) (а) и кривая насыщения (б), полученные по результатам титрования раствора HL^3 (ДМФА, $c = 3.4 \cdot 10^{-5}$ моль/л, линия 1) раствором $ZnSO_4$ (вода, $c = 2.4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, линии 2-10).

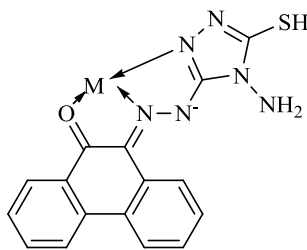
Синтез и строение комплексных соединений с HL³. Общая методика синтеза комплексных соединений XIX-XXII заключалась в смешивании эквимольных количеств (1:1) растворов соответствующей соли металла (NiAc₂·4H₂O, CoAc₂·4H₂O, Cu(ClO₄)₂·6H₂O, CuAc₂·H₂O) и HL³ в ДМФА с предварительным нагреванием каждого. В синтезе соединения XXII к раствору лиганда в ДМФА предварительно добавляли раствор аммиака. Полученные вещества выделяли в виде мелких кристаллов фиолетового (соединения XIX, XXI, XXII) и зеленого (XX) цвета.

Согласно данным элементного анализа (табл. 1), для соединения HL³ выделены комплексные соединения (XIX-XXII) состава металл: лиганд 1:1 с солями кобальта (II), никеля (II), меди (II). Молекула HL³ имеет четыре донорных центра и может координировать атом металла через атомы атом О и атом N азогруппы с образованием одного пятичленного цикла, а также через атом N азогруппы и атом N триазольного фрагмента или amino-группы с образованием второго пятичленного или шестичленного металлоциклов. При этом металл может достраивать свою координационную сферу до 4 или 6, используя анионы кислот или молекулы воды.

В ИК-спектрах соединений XIX-XXII в поликристаллическом состоянии (KBr) в области 3430 см⁻¹ сохраняется широкая интенсивная полоса, которая, в случае HL³, была отнесена к валентным колебаниям группы NH₂ связанной ВВС. Характерная для HL³ полоса ν(C=O) 1619 см⁻¹ отсутствует, а полосы с максимумами поглощения 1597 см⁻¹, 1514 см⁻¹, которые относятся к колебаниям связей C=N и C=C немного сдвигаются в низкочастотную область с одновременным перераспределением их относительной интенсивности. В состав кристаллов XIX, XX входят сольватные молекулы ДМФА, что подтверждается наличием в ИК-спектрах для данных соединений полосы ν(C=O) 1677 см⁻¹, характерной для ДМФА. Наличие в ИК-спектрах соединений XIX, XX и XXII средней интенсивности полос в области 1639 см⁻¹, которые можно отнести к валентным колебаниям координированной карбоксильной группе ацетат аниона, позволяет предположить, что ацетат ион достраивает внутреннюю координационную сферу никеля (II), кобальта (II) и меди (II) до тетраэдрического окружения. В случае соединения XXI, внутренняя сфера меди (II) достраивается молекулой воды и присутствует внешнесферный перхлорат ион, аналогично соединению XVI.

ЭСП комплексов, образующихся в растворах при титровании HL³ солями указанных металлов, практически совпадают с ЭСП растворов выделенных комплексов XIX - XXII (табл. 2).

Учитывая характер ИК-, электронных спектров комплексов, а также данные квантово-химического расчета можно предположить, что строение полученных соединений XIX - XXII соответствует схеме:



Сравнительная характеристика HL¹, HL² и ПАН-2. Для решения вопроса о возможности использования полученных нами соединений HL¹, HL² в качестве аналитических реагентов для фотометрического определения некоторых d-металлов проведено сравнение спектрофотометрических характеристик (λ_{max}, lg ε) HL¹, HL² и ПАН-2 в аналогичных условиях. Установлено, что сдвиг длинноволновой полосы при титровании солями металлов HL¹, HL² и ПАН-2 составляет Δλ_{max} (HL¹) = 67 - 110 нм, Δλ_{max} (HL²) = 67 - 146 нм и Δλ_{max} (ПАН-2) = 83-96 нм; значения молярных коэффициентов экстинкции комплексных соединений с HL¹ и HL² не

хуже аналогичных значений для комплексных соединений ПАН-2. Отсюда следует, что HL¹ и HL² по контрастности и чувствительности не уступает ПАН-2.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы, выделены в кристаллическом состоянии и охарактеризованы совокупностью физико-химических методов – 10-(2-бензотиазолилазо)-9-фенантрол (HL¹), (1-фталазирилазо)-9-фенантрол (HL²) и 10-(4-амино-5-меркапто-4Н-1,2,4-триазол-3-илазо)-9-фенантрол (HL³). Соединения HL² и HL³ синтезированы впервые.

2. На основании экспериментальных данных (РСА, ЯМР ¹Н и ¹³С, ИК- и электронной спектроскопии) и результатов квантово-химического моделирования установлено, что соединения HL¹, HL² и HL³ в кристаллическом состоянии и в растворах находятся форме хиногидразонного таутомера.

3. Изучены кислотно-основные равновесия HL¹, HL² и HL³ в растворах, определены их константы кислотности, а также процессы комплексообразования с некоторыми *d*-металлами, рассчитаны константы образования и состав комплексов.

4. Выделены в кристаллическом состоянии и охарактеризованы совокупностью физико-химических методов 19 комплексных соединений HL¹, HL² и HL³ с солями некоторых *d*-металлов: Zn (II), Cd (II), Ni (II), Co (II), Cu (II), Ag (I) и Fe (III).

5. Определены молекулярные и кристаллические структуры двух лигандов и трех комплексных соединений: сольват 10-(2-бензотиазолилазо)-9-фенантрола с CHCl₃, 10-(1-фталазирилазо)-9-фенантрол, сольват бис[10-(2-бензотиазолилазо)-9-фенантролато]-кадмия (II) с ДМФА, сольват бис[10-(2-бензотиазолилазо)-9-фенантролато]-кобальта (II) с CHCl₃ и бис{перхлорат [10-(1-фталазирилазо)-9-фенантролато]диаквамеди (II)}.

6. Синтезированные гетероциклические азосоединения (HL¹, HL² и HL³) могут иметь перспективу в качестве аналитических реагентов для количественного определения некоторых *d*-металлов.

Публикации

1. Давыдов В.В., Сокол В.И., Полянская Н.А., Линко Р.В., Рябов М.А., Сергиенко В.С. Синтез, кристаллическая структура и спектральные исследования 10-(2-бензотиазолилазо)-9-фенантрола. // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 2. С. 312 – 319.
2. Полянская Н.А., Рычагина Н.В., Линко Р.В., Давыдов В.В. Изучение взаимодействия 9,10-фенантренхинона с бензо-[b]-тиофен-2-гидразидом и 2-гидразинобензотиазолом. // XLIV Всероссийская конференция по проблемам математики, информатики, физики и химии (тезисы докладов). Секция химии. РУДН, 2008 г. С. 50.
3. Полянская Н.А., Линко Р.В., Рябов М.А., Давыдов В.В., Сокол В.И., Сергиенко В.С. Рентгеноструктурное, спектрохимическое, квантово-химическое исследование строения (9E)-фенантрен-9,10-дион(2E)1,3-бензотиазол-2(3H)-илиденгидразона (тезисы докладов). // XLV Всероссийская конференция по проблемам математики, информатики, физики и химии Секция химии. РУДН, 2009 г. С. 45-46.
4. Полянская Н.А., Линко Р.В., Давыдов В.В. Координационные соединения Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺ с (9E)-фенантрен-9,10-дион(2E)1,3-бензотиазол-2(3H)-илиденгидразоном. // XLVI Всероссийская конференция по проблемам математики, информатики, физики и химии (тезисы докладов). Секция химии. РУДН, 2010 г. С. 69.
5. Полянская Н.А., Линко Р.В., Сокол В.И., Сергиенко В.С., Давыдов В.В. Рентгеноструктурное и спектрохимическое исследование 10-(1-фталазирилазо)-9-фенантрола. // Тезисы докладов Всероссийской научной конференции с

международным участием, посвященной Международному году химии. РУДН, 2011 г. С. 233.

6. Линко Р.В., Сокол В.И., Полянская Н.А., Давыдов В.В., Сергиенко В.С. Изомерия 10-(1-фталазилазо)-9-фенантрола в комплексах кадмия (II) и кобальта (II) (тезисы докладов). // XXV Международная Чугаевская конференция по координационной химии и II молодежная конференция-школа «Физико-химические методы в химии координационных соединений». Суздаль. 2011. С. 393 - 394.
7. Полянская Н.А., Линко Р.В., Сокол В.И., Давыдов В.В. Гетероциклические азопроизводные 9,10-фенантренхинона как перспективные реагенты для фотометрического определения некоторых *d*-металлов. // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (тезисы докладов). Волгоград. 2011. С. 362
8. Полянская Н.А., Линко Р.В., Давыдов В.В. Синтез и строение 10-(4-амино-5-меркапто-4Н-1,2,4-триазол-3-илазо)-9-фенантрола. Тезисы докладов II Всероссийская научная конференции (с международным участием). РУДН, 2012 г. С. 29.
9. Полянская Н.А., Рябов М.А., Сокол В.И. Кристаллическая и молекулярная структура $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4$. // VI Всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов, студентов с международным участием (тезисы докладов). Секция 2. Неорганическая химия. Санкт-Петербург. 2012. С. 282-283.

Полянская Надежда Александровна

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
НЕКОТОРЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АЗОПРОИЗВОДНЫХ 9,10-
ФЕНАНТРЕНХИНОНА**

Выделены в кристаллическом состоянии и изучены совокупностью химических и физико-химических методов анализа гетероциклические азосоединения (10-(2-бензотиазолилазо)-9-фенантрол, 10-(1-фталазилазо)-9-фенантрол и 10-(4-амино-5-меркапто-4Н-1,2,4-триазол-3-илазо)-9-фенантрол) и 19 комплексных соединений металлов на их основе. Изучены процессы комплексообразования в растворах, определены константы ионизации лигандов и константы образования комплексных соединений. Проведено квантово-химическое моделирование лигандов и их комплексов. На основании физико-химических характеристик определен наиболее предпочтительный тип координации.

Polyanskaya Nadezhda Aleksandrovna

**SYNTHESIS, STRUCTURE, AND PROPERTIES OF COMPLEX COMPOUNDS OF
SOME HETEROCYCLIC 9,10 PHENANTHRENE QUINONE AZO DERIVATIVES**

New heterocyclic compounds i.e. 10-(2-benzothiasolylazo)-9-phenantrol; 10-(1-phtalasylo)-9-phenantrol; and 10-(4-amino-5-mercapto-4H-1,2,4-triazole-3-ylazo)-9-phenantrol and 19 complex compounds of the above substances with metals were isolated in the crystalline form and studied by a set of chemical and physicochemical methods. The processes of complex formation in solutions were studied, and the ionization constants of ligands and the formation constants of the complexes were calculated. Quantum chemical modeling of the ligands and their complex compounds was performed. Basing on the physico chemical characteristics, the most preferable type of coordination was determined.
