

На правах рукописи

Шебалдина Лидия Сергеевна

УДК 541.49:543.42:547.775

**СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ d- И f-МЕТАЛЛОВ С
ОКСО- И ТИОПРОИЗВОДНЫМИ ПИРИМИДИНА И
ПИРИДИНА**

(02.00.01 – неорганическая химия)

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2003

Работа выполнена на кафедре общей химии факультета физико-математических и естественных наук Российского университета дружбы народов

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор **Б.Е. Зайцев**

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук, профессор
Доктор химических наук, профессор

Т.М.Буслаева
А.К. Молодкин

Ведущая организация:

Московский педагогический государственный университет,
(кафедра неорганической химии)

Защита состоится « 23 » XII 2003 г. в 15 час. 30 мин. на заседании Диссертационного совета Д 053.22.07 в Российском университете дружбы народов по адресу: 117198, Москва, ул. Орджоникидзе, 3.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Российского университета дружбы народов по адресу: 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6.

Автореферат разослан « » 200 г.

Ученый секретарь
специализированного совета
кандидат химических наук, доцент



В.В. КУРИЛКИН

2003-A
17586

ВВЕДЕНИЕ¹

Актуальность работы. Изучение роли металлов в биологических системах на молекулярном уровне привлекает все большее внимание исследователей, стремящихся находить корреляции между физиологическим действием биологически активных молекул и их способностью к комплексообразованию с металлами.

Гидроксипроизводные пиримидина и пиридина широко распространены в природе. Так, пиримидиновое ядро входит в состав нуклеиновых кислот, витаминов (например В₁), антибиотиков (амицитин, биомицин), лекарственных препаратов (барбитураты, пиримидиновые сульфамиды и др.), сильных ядов (тетродотоксин), коэнзимов (уридинфосфатглюкоза). Тетраоксопиримидин – аллоксан – присутствует в живом организме как продукт разложения мочевой кислоты, его способность влиять на содержание сахара в крови используется при изучении экспериментального диабета. Известно, что частично гидрированные оксо- и тиопроизводные пиримидина рассматриваются рядом исследователей как перспективные противоопухолевые препараты.

Гидрокси- и оксопроизводные пиридина находят применение в медицине как антиоксиданты, мембранопротекторы, рентгеноконтрастные препараты. Полигидроксипроизводные пиридины входят в состав алкалоидов (рицин, мимозин).

Гидроксипроизводные пиримидина и пиридина являются полидентатными лигандами, содержащими по меньшей мере два координационных центра: гетероциклические атомы азота и атомы кислорода гидроксильной или карбонильных групп. Функциональные группы в указанных молекулах способны к таутомерным превращениям и кислотно-основным переходам, а следовательно, к возможности реализации нескольких типов металлокомплексов. Поэтому для получения детальных данных о строении и свойствах соединений и их металлокомплексов необходимы глубокие физико-химические исследования.

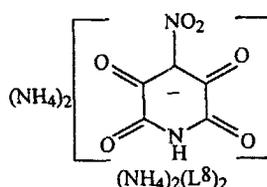
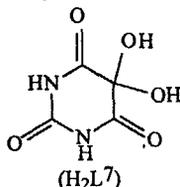
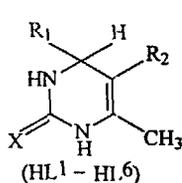
Цель работы. Целью настоящей работы явилась разработка методик синтеза комплексных соединений ряда d- и f- металлов с некоторыми производными 2-оксо(тио)-1,2,3,4-тетрагидропиримидина, 2,4,6-тетраоксо-5,5-дигидрокси-пиримидином (аллоксаном) и бис-2,3,5,6-тетраоксо-4-нитропиридинамом аммония, выделение индивидуальных комплексов с вышеуказанными лигандами, изучение физико-химических свойств некоординированных лигандов и синтезированных металлокомплексов, установление закономерностей молекулярного и ионного строения и их связь с физическими и физико-химическими свойствами комплексов.

¹ В руководстве работой принимала участие к.х.н. доцент Ковальчукова О.В.



Для реализации данной цели были использованы химические и физико-химические методы исследования: рентгеноструктурный, рентгенофазовый, термический и химический анализ, ИК- и электронная спектроскопия, квантовохимические расчеты.

Научная новизна. Разработаны методики синтеза комплексных соединений меди (II), кобальта (II) и ртути (II) с рядом производных 2-оксо(тио)-6-метил-1,2,3,4-тетрагидропиримидина (HL¹ – HL⁶); кобальта (II), цинка, кадмия, ртути (II), скандия (III), лантана (III), празеодима (III), тербия (III), гадолиния (III), диспрозия (III), европия (III) с 2,4,6-триоксо-5,5-дигидроксипиримидином (аллоксаном, H₂L⁷); кобальта (II), никеля (II), меди (II), цинка, самария (III), европия (III), ртути (II) с бис-2,3,5,6-тетраоксо-4-нитропиридином аммония ((NH₄)₂(L⁸)₂). По разработанным методикам выделено и идентифицировано 28 координационных соединений металлов с вышеуказанными лигандами.



Соединение	X	R ₁	R ₂	Соединение	X	R ₁	R ₂
HL ¹	O		-COCH ₃	HL ⁴	O		-COCH ₃
HL ²	S		-COCH ₃	HL ⁵	S		-COOC ₂ H ₅
HL ³	O		-COOC ₂ H ₅	HL ⁶	O		-COOC ₂ H ₅

Выделены в виде монокристаллов и охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа три органических лиганда из группы 2-оксо(тио)-1,2,3,4-тетрагидропиримидина (HL¹, HL², HL⁵), показано, что органические молекулы кристаллизуются в виде амидной формы и имеют конформацию полукресла. В процессе комплексообразования и при ионизации происходит лактимная перестройка молекул, координация лигандов идет бидентатно.

Установлено, что аллоксан (H₂L⁷) образует с металлами два типа комплексов. Легкие редкоземельные элементы, а также комплексные

аллоксанаты d-металлов, выделенные из нейтральных растворов, координируют с молекулой аллоксана через депротонированный атом кислорода в положении 2 и соседний атом азота пиримидинового цикла. При координации тяжелых редкоземельных элементов, а также кобальта(II), цинка, кадмия и ртути(II) в щелочной среде аллоксан присутствует в составе комплексов в виде дианиона, образуя два металлохелатных цикла, один из которых аналогичен моноаниону, а другой образуется с участием карбонильной группы в положении 4.

Выделен монокристалл и определена кристаллическая структура бис(2,3,5,6-тетраоксо-4-нитропиридината аммония) $(\text{NH}_4)_2(\text{L}^8)_2$. Показано, что гетероциклические анионы практически плоские и состоят из двух фрагментов с сопряженными связями (иминный и β -дикетонный), объединенными $\text{C}=\text{O}\dots\text{C}$ контактами аналогично аллоксану и другим модельным полиоксосоединениям. Анионы ориентированы в пространстве таким образом, что образуют димеры типа "хвост – голова", связанные водородными связями через катионы аммония.

Выделены комплексы Ni(II), Co(II), Cu(II), Zn, Hg(II), Sm(III) и Eu(III) с L^8 , методом рентгеноструктурного анализа никелевого комплекса установлено, что 2,3,5,6-тетраоксо-4-нитропиридинат-анион входит в состав соединения в качестве внешнесферного иона и участвует в образовании водородных связей.

Научное и прикладное значение. Теоретические, экспериментальные результаты и выводы работы вносят определенный вклад в координационную химию металлокомплексов оксо- и тиопроизводных пиримидина и пиридина. Они могут быть также использованы для исследования родственных соединений. Результаты работы войдут в справочные данные и обзоры.

Апробация работы. Основные результаты работы заложены и обсуждены на научных конференциях РУДН (Москва, 2002, 2003 г.г.), XX Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Ростов-на-Дону, 2001 г.), III Национальной кристаллохимической конференции (Черноголовка, 2003 г.). По теме диссертации имеется 7 печатных работ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, трех глав обсуждения результатов, выводов, списка литературы, содержащего 108 наименований и изложена на 173 страницах, включая 80 рисунков и 36 таблиц.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза комплексных соединений были использованы кристаллогидраты хлоридов кобальта (II), никеля (II), меди (II), цинка, кадмия, нитратов ртути (II), скандия (III), лантана (III), празеодима (III), самария (III), европия (III), тербия (III), гадолиния (III), диспрозия (III) марки "хч", а также органические лиганды: производные 2-оксо(тио)-6-метил-1,2,3,4-тетрагидропиримидина ($HL^1 - HL^6$), синтезированные по методике Биджинелли на кафедре органической химии РУДН, аллоксан (H_2L^7) марки "ч"; бис(2,3,5,6-тетраоксо-4-нитропиридинат аммония) $(NH_4)_2(L^8)_2$, синтезированный на кафедре общей химии РУДН.

Синтез комплексных соединений проводили из водно-этанольных растворов в интервале pH 6 – 10. Индивидуальность комплексных соединений доказывали методами кристаллооптического и рентгенофазового анализов. Состав комплексных соединений, определенный методами химического анализа, приведен в таблице 1.

Таблица 1

Состав синтезированных координационных соединений

№	Соединение	№	Соединение	№	Соединение
I	$Cu(L^1)_2 \cdot 2H_2O$	IX	$Co(L^7) \cdot 5H_2O$	XIX	$Tb(L^8)NO_3 \cdot 2H_2O$
II	$Hg(L^1)_2 \cdot 2H_2O$	X	$Co(HL^1)Cl \cdot 7H_2O$	XX	$Gd(L^8)NO_3 \cdot 2H_2O$
III	$Cu(L^4)_2 \cdot 4H_2O$	XI	$Cd(HL^1)Cl \cdot 5H_2O$	XXI	$Dy(L^8)NO_3 \cdot 9H_2O$
IV	$Cu(L^3)Cl \cdot 4H_2O$	XII	$Cd_2(L^1)Cl_2 \cdot 6H_2O$	XXII	$Ni(H_2O)_6(L^8)_2$
V	$Cu(L^4)_2 \cdot 3H_2O$	XIII	$Zn(HL^1)OH \cdot 2H_2O$	XXIII	$Co(H_2O)_6(L^8)_2$
VI	$Co(L^3)_2 \cdot 4H_2O$	XIV	$Zn_2(L^1)(OH)_2 \cdot 6H_2O$	XXIV	$Cu(H_2O)_6(L^8)_2$
VII	$Cu(L^3)_2 \cdot 2H_2O$	XV	$Sc(HL^1)_2NO_3 \cdot 7H_2O$	XXV	$Zn(H_2O)_6(L^8)_2$
VIII	$Cu(L^6)_2 \cdot 4H_2O$	XVI	$La(HL^1)_2NO_3 \cdot 9H_2O$	XXVI	$Sm(L^8)_2NO_3 \cdot 5H_2O$
		XVII	$Pr(HL^1)_2NO_3 \cdot 2H_2O$	XXVII	$Eu(L^8)_2NO_3 \cdot 7H_2O$
		XVIII	$Eu(HL^1)_2NO_3 \cdot 5H_2O$	XXVIII	$Hg(L^8)_2 \cdot 6H_2O$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Используемые лиганды и их металлокомплексы можно разделить на три группы: а) замещенные 2-тио(оксо)-6-метил-1,2,3,4-тетрагидропиримидина - $(HL^1 - HL^6)$ – лиганды, содержащие пиримидиновый цикл и одну карбонильную (тионную) группу; б) аллоксан (H_2L^7), содержащий три карбонильные группы в пиримидиновом цикле; в) бис-2,3,5,6-тетраоксо-4-нитропиридинат аммония (L^8) – лиганд, содержащий четыре карбонильные группы в пиридиновом цикле.

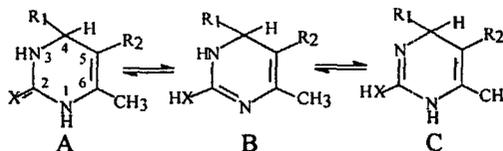
Координационные соединения металлов с производными 2-оксо(тио)-6-метил- 1,2,3,4-тетрагидропиримидина (HL¹-HL⁶)

Было установлено, что комплексообразование соединений HL¹-HL⁶ с солями металлов в нейтральных водно-этанольных растворах при любых соотношениях M : L не происходит. Это обусловлено недостаточной концентрацией анионных форм лиганда в нейтральных растворах. В связи с этим был использован метод синтеза комплексов из слабощелочной среды, состоящий в медленном добавлении щелочи к реакционной смеси. Поскольку лиганды координируют с металлами в анионной форме, были определены их константы кислотности (pKa) (табл. 2).

Таблица 2.
Электронные спектры поглощения (водно-этанольные растворы)
и константы ионизации HL¹-HL⁶

Соединение	Нейтральная форма		Ионизированная форма		pKa
	ν_{\max} см ⁻¹	lgε	ν_{\max} см ⁻¹	lgε	
HL ¹	45470	4,09	45400	4,35	12,91±0,28
	33750	4,06	28594	3,74	
HL ²	48125	4,11	45620	4,15	13,21±0,32
	31406	4,11	25547	3,88	
HL ³	47970	5,11	47190	5,70	12,69±0,11
			40313	3,71	
	35470	3,92	34840	3,84	
HL ⁴	46250	5,4	44220	5,52	13,07±0,34
	33440	5,29	27968	3,99	
HL ⁵	43925	3,89	43910	3,70	13,15±0,03
	32970	3,57	27188	3,57	
HL ⁶	47340	5,38	47330	4,45	12,85±0,45
			41250	4,33	
	36400	4,45	35000	4,08	

Строение лигандов определяется возможной таутомерией и кислотно-основным равновесием:



Определенные значения pKa кислотности потенциально могут характеризовать диссоциацию N-H, O-H, S-H и C-H связей. Наиболее вероятной является диссоциация S-H и O-H групп соответствующих

таутомеров В и С, так как функциональные группы S-H и O-H обладают более высокой кислотностью, чем N-H и C-H группы.

В ходе работы перекристаллизацией из ацетона выделены монокристаллы соединений HL^1 , HL^2 и HL^5 и определены их кристаллические и молекулярные структуры (рис. 1).

Согласно РСА, в кристаллическом состоянии пиримидиновые фрагменты соединений HL^1 , HL^2 , HL^5 реализуются в виде амидных форм (структура А) и имеют конформацию полукресла с максимальным выходом из плоскости атома углерода C(4). Длины связей в циклах N(3)-C(2)-N(1)-C(6)-C(5) в значительной степени выровнены, что свидетельствует об определенной делокализации π -р электронной плотности. Длины связей C(2)-N(3) и C(2)-N(1) незначительно изменяются в зависимости от типа гетероатома в положении 2: при переходе от группы C=O к C=S длина этих связей уменьшается на $\sim 0,01$ Å.

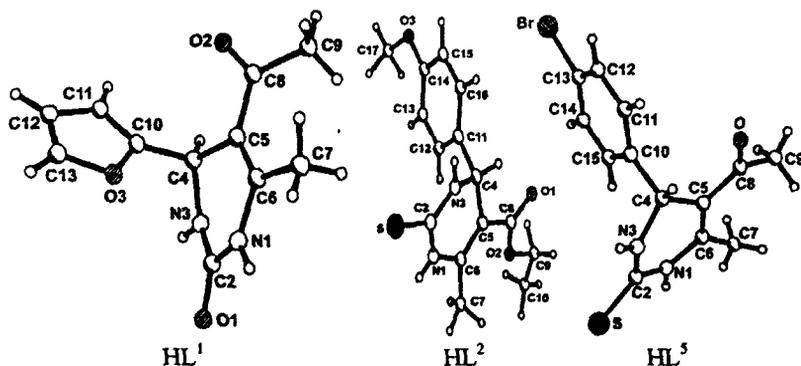
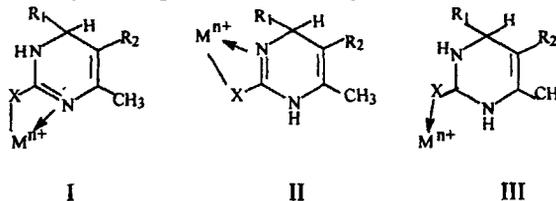
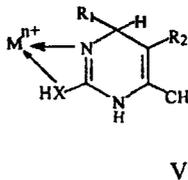
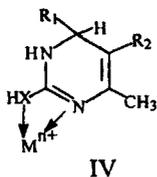


Рис.1. Кристаллические структуры HL^1 , HL^2 , HL^5

Исходя из строения соединений $HL^1 - HL^6$, в щелочной среде потенциально могут быть реализованы следующие типы комплексов:





Согласно элементному анализу (табл. 1), лиганды $\text{HL}^1\text{--HL}^6$ входят во внутреннюю сферу комплексов в анионной форме, следовательно, структуры III, IV и V не реализуются. Для выбора предпочтительного типа координации I или II, рассмотрены электронные и ИК спектры поглощения.

Изменения электронных спектров поглощения (ЭСП) при титровании 50% водно-этанольных растворов $\text{HL}^1\text{--HL}^6$ растворами хлорида меди (II) аналогичны изменениям при титровании этих же лигандов раствором NaOH (рис. 2,3). Это означает, что лиганд входит в состав комплекса в анионной форме. Спектрофотометрически определена константа образования комплекса $\text{Cu}(\text{L}^2)_2$ ($\lg\beta = 3,83$).

Дополнительные данные в пользу структур I или II сделаны на основании расчетов теплот атомизации таутомеров В и С, согласно которым таутомер С стабильнее на 0,5 эВ. Следовательно, при комплексообразовании наиболее вероятно реализуется хелатная координация через атомы кислорода или серы карбонильной и тионной групп в положении 2 и азота N(3). Образование металлохелатных циклов стабилизирует комплексные соединения.

Из сравнительного рассмотрения инфракрасных спектров свободных лигандов и их металлокомплексов установлены следующие изменения в спектрах. При вхождении в состав комплекса серосодержащих лигандов (HL^2 и HL^5) в ИК спектрах значения частот валентных колебаний кетонных и сложнэфирных групп заместителей в положении 5 (ν_{CO} и ν_{COO}) смещаются в высокочастотную область на 20 – 30 cm^{-1} (рис. 4). Это объясняется разрывом водородных связей $\text{C}=\text{O}\dots\text{NH}$ при образовании комплексов и индукционным эффектом катиона центрального атома. Полосы валентных колебаний циклических карбонильных групп $\text{C}(2)=\text{O}$, напротив, претерпевают низкочастотный сдвиг в процессе комплексообразования, что подтверждает их участие в координации с металлом.

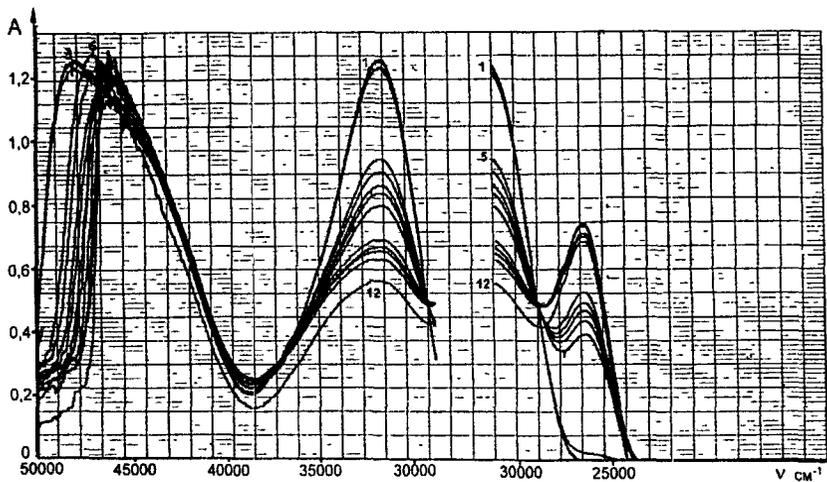


Рис. 2. ЭСП титрования HL^2 (кривая 1) раствором $NaOH$ (кривые 2 – 12)

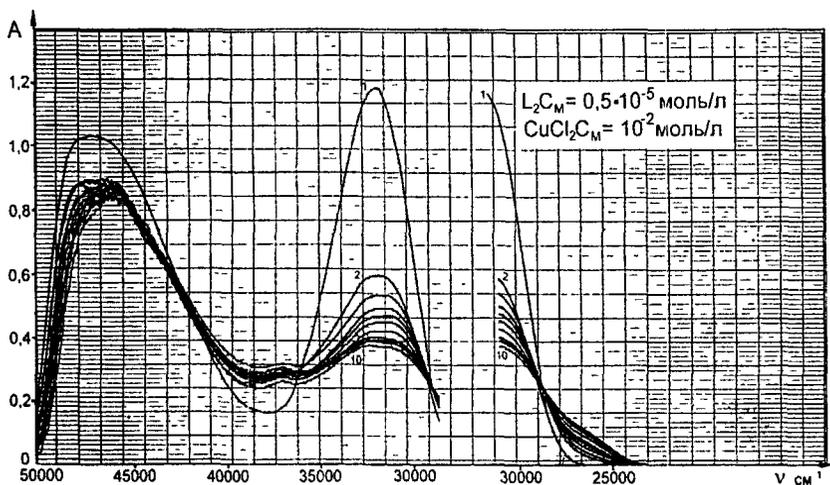


Рис. 3. ЭСП титрования HL^2 (кривая 1) раствором $CuCl_2$ (кривые 2 – 9)

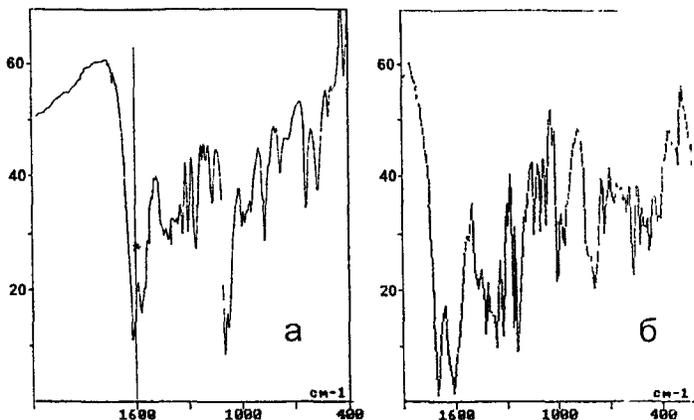


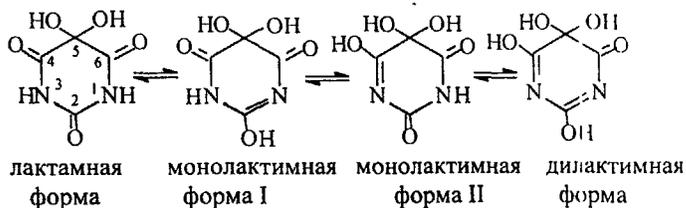
Рис. 4. ИК спектры поглощения: а) HL^2 ; б) соединение III.

Наличие широких интенсивных полос в области $3500 - 3000 \text{ см}^{-1}$ свидетельствует о вхождении в состав комплексов молекул воды, что согласуется с данными элементного анализа.

Координационные соединения d- и f-металлов с аллоксаном (H_2L^2)

Состав выделенных координационных аллоксанатов d-металлов определялся как выбором растворителя, так и величиной pH исходных растворов. Так, при $pH=6 - 7$ выделялись соединения с соотношением M:L как 1:1, а при $pH = 9 - 10$ на одну молекулу лиганда приходилось два иона металла. Синтез комплексных аллоксанатов скандия и редкоземельных элементов проводили на нейтральных водно-этанольных 50%-ных растворах, причем согласно результатам химического анализа в случае легких РЗЭ лиганд входил в состав комплекса в моноанионной форме, а для тяжелых РЗЭ – в виде дианиона.

Известно, что потенциально гидратированный аллоксан может существовать в виде нескольких таутомерных форм, которые могут принимать участие в комплексообразовании:



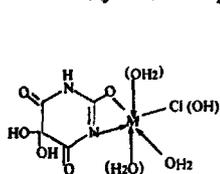
Расчет теплот атомизации ΔH показал, что в газовой фазе наиболее стабильной из представленных форм является моноенольная форма II ($\Delta H=62,71$ эВ). Устойчивость диенольной ($\Delta H=62,44$ эВ) и лактамной ($\Delta H=62,65$ эВ) форм несколько ниже. Согласно имеющимся в литературе рентгеноструктурным данным, молекула аллоксана существует в кристаллическом состоянии в лактамной (триоксо) форме. Однако в связи с тем, что энергии теплот атомизации и межмолекулярного взаимодействия (М) для приведенных таутомеров мало различаются и равны соответственно 4,86; 4,27; 4,53 и 5,22 эВ, следует ожидать существование в растворах сразу нескольких форм, способных стабилизироваться при комплексообразовании.

ИК спектр аллоксана в кристаллическом состоянии характеризуется интенсивным поглощением валентных колебаний карбонильных групп, полоса имеет два слабо разрешенных максимума (1777 и 1715 см^{-1}) и плечо 1695 см^{-1} . Полоса 1777 см^{-1} относится к колебаниям карбонильной группы амидного фрагмента аллоксана ($-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$), а полоса 1715 см^{-1} и плечо 1695 см^{-1} – к антисимметричным и симметричным колебаниям двух кетонных групп в положениях 4 и 6. Валентные колебания NH и OH групп перекрываются и присутствуют в спектре в виде широкой интенсивной полосы в области $3360 - 3050$ см^{-1} .

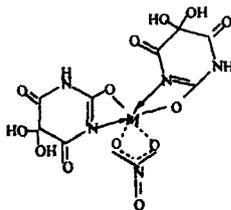
Рассмотрение ИК спектров координационных аллоксанатов позволяет выделить две группы соединений. К соединениям первого типа относятся аллоксанаты d-металлов, выделенные из водно-этанольных растворов при $\text{pH}=6 - 7$, а также скандия и легких редкоземельных элементов (La, Pr, Eu). Для них характерно сохранение двух полос карбонильных групп в положении 4 и 6 ($1715, 1695$ см^{-1}), а полоса 1777 см^{-1} исчезает.

К соединениям второго типа можно отнести комплексы d-металлов, полученные из щелочных растворов при $\text{pH}=9 - 10$, и тяжелых редкоземельных элементов (Tb(III), Gd(III)), которые содержат дважды депротонированные молекулы аллоксана. ИК спектры поглощения этих соединений характеризуются исчезновением полос поглощения 1777 и 1715 см^{-1} и значительным увеличением интенсивности поглощения в области $1650 - 1550$ см^{-1} .

Схемы строения комплексов металлов с аллоксаном первого типа можно отобразить следующим образом:



M = Co; Zn; Cd



M = Sc; La; Pr; Eu

В пользу этого свидетельствуют следующие данные. Положение длинноволновых полос в ЭСП комплексов близки к спектрам ионизированного лиганда, что подтверждает координацию аллоксана металлами в ионизированной форме. Исчезновение полосы $\nu_{\text{CO}} = 1777 \text{ см}^{-1}$ в ИК спектрах комплексов означает, что преобразуется амидная группировка $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$. Это, вероятнее всего, обусловлено переходом лактамной формы аллоксана в лактимную. Сохранение полос 1715 и 1695 см^{-1} связано с сохранением двух карбонильных групп в положениях 4 и 6.

Методом рН-метрического титрования изучено кислотно-основное равновесие H_2L^7 и процессы его взаимодействия с ионами d- и f-металлов в водно-этанольных растворах. Кривая титрования H_2L щелочью в интервале рН=7-11 имеет вид, характерный для титрования слабых кислот. В водных растворах при $t = 20^\circ\text{C}$ и ионной силе $\mu=2$ (KNO_3) рассчитана первая константа ионизации аллоксана по кислотному типу, которая составила $\text{pK}_a=6,76\pm 0,27$. Кривые титрования для смеси аллоксан – соль металла лежат ниже аналогичных кривых H_2L^7 . Это можно объяснить тем, что комплексообразование происходит путем замены атома водорода лиганда на металл. Рассчитанные константы устойчивости комплексных соединений приведены в табл. 3. Как видно, устойчивость комплексных аллоксантов РЗЭ несколько больше, чем устойчивость аллоксантов d-металлов, причем устойчивость увеличивается в ряду Sc – Dy, что можно объяснить изменением координации лиганда (переход от моно- к дважды депротонированной форме).

Таблица 3.

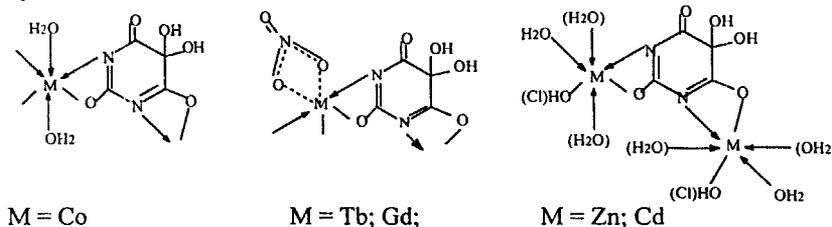
Константы устойчивости некоторых комплексных аллоксанатов в водно-этанольных растворах ($t=20^\circ\text{C}$, $\mu=2$)

Ион	$\beta \cdot 10^{-6}$
Co^{2+}	2,85
Sc^{3+}	2,84
La^{3+}	4,51
Tb^{3+}	4,10
Dy^{3+}	5,09

В ИК спектрах комплексов XV – XVIII полосы поглощения в областях 1550 – 1530 см^{-1} и 1360 – 1335 см^{-1} относятся к антисимметричным и симметричным валентным колебаниям бидентатно координированных нитрат-анионов. Достройка координационной сферы металлов-комплексообразователей до традиционной может осуществляться координацией с молекулами воды и неорганическими анионами, входящими в состав комплексных соединений. О вхождении части молекул воды во внутреннюю сферу свидетельствуют результаты проведенного термогравиметрического анализа, согласно которому

температурные эффекты дегидратации соединений лежат в интервалах 95 – 100, 180 – 190 и >340°C, что соответствует адсорбционным, кристаллизационным и координированным молекулам воды.

Наиболее вероятную схему строения комплексов второго типа можно представить в виде:



В ЭСП комплексов этого типа наблюдается гипсохромное смещение полос $\pi-\pi^*$ – переходов. Это обусловлено уменьшением длины π -электронной системы. В ИК спектрах этих соединений наблюдается только одна полоса поглощения карбонильных групп в области 1650 см^{-1} , которую можно отнести к валентным колебаниям $C=O$ группы, связанной сильной водородной связью. Металлохелатный цикл с участием карбонильной группы в положении 4(6) может реализовываться с участием пиримидинового атома азота. В пользу этого способа координации свидетельствуют рентгеноэлектронные спектры H_2L^7 и его комплексов с кобальтом, содержащих моно- или дважды депротонированный аллоксан. В спектре некоординированного H_2L^7 наблюдается широкий сигнал N_{1s} , который можно разложить на две составляющие: 400,6 и 400,1 эВ. Сигнал 400,6 – 400,1 эВ, согласно литературным данным, обусловлен энергией E_{N1s} $C(NH)=O$ групп производных пиримидина; для лактимной формы $C(OH)=N$ значение E_{N1s} равно 399,1 эВ. В РЭС комплексов первого и второго типов наблюдается сигнал, который состоит из двух компонентов: 400,5 и 399,5 эВ. Следовательно, лактимная форма аллоксана присутствует в обоих типах комплексов. Сохранение сигнала N_{1s} в области 400,6 эВ для атома азота в комплексе, содержащем дважды депротонированный лиганд, свидетельствует о том, что атомы азота в пиримидиновом цикле в комплексе не равноценны. Это, вероятно всего, обусловлено их различным окружением. Атом азота в положении 3 находится в более слабом поле, чем $N(1)$, поэтому его сигнал должен иметь более высокое значение.

Координационные соединения металлов с участием 2,3,5,6-тетраоксо-4-нитропиридинат-аниона (L^8).

2,3,5,6-Тетраоксо-4-нитропиридинат-анион потенциально является полидентатным лигандом, координация которого с металлами может осуществляться через карбонильные атомы кислорода.

Рентгеноструктурный анализ (бис-2,3,5,6-тетраоксо-4-нитропиридината аммония) (рис. 5), показывает, что на независимую часть элементарной ячейки приходится два кристаллографически неэквивалентных 2,3,5,6-тетраоксо-4-нитропиридинат-аниона и 2 катиона аммония. Гетероциклы практически плоские. Внутренний угол между ними равен $4,0^\circ$. Они образуют димеры типа «хвост – голова». Расстояние между средними плоскостями анионов равно $3,25 \text{ \AA}$.

Согласно данным элементного анализа, синтезированные комплексные соединения имеют состав, отвечающий общей формуле: $M(H_2O)_6(L^8)_2 \cdot nH_2O$, где $M = Ni, Co, Cu, Zn$. Для всех соединений характерно соотношение металл : лиганд – 1 : 2, а также отсутствие атомов хлора, входящих в состав анионов исходных солей. Это позволяет предположить аналогичное строение данных комплексов. В процессе синтеза происходит замещение двух катионов аммония в $(NH_4)_2(L^8)_2$ на гексааквакатион соответствующего металла. Выделен монокристалл комплекса никеля с L^8 и выполнен его рентгеноструктурный анализ, согласно которому структурными единицами соединения являются центросимметричные комплексные катионы $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$, анионы 2,3,5,6-тетраоксо-4-нитропиридината и молекулы кристаллизационной воды (рис. 6). Соединение имеет слоистую кристаллическую структуру. Каждый слой состоит из катион-содержащих (К) и анион-содержащих (А) колонок, вытянутых вдоль оси X, которые чередуются в последовательности К-А-А-К. Слои объединены между собой водородными связями (карбонильная группа аниона одного слоя – молекула воды, входящая в комплекс другого слоя). Между слоями находятся молекулы кристаллизационной воды, которые также включены в образование водородных связей с органическими анионами и комплексными катионами из соседних слоев.

Полученные результаты РСА позволяют интерпретировать ИК и электронные спектры поглощения и обосновать спектральные критерии координированного 2,3,5,6-тетраоксо-4-нитропиридинат аниона.

ИК спектр некоординированного бис-2,3,5,6-тетраоксо-4-нитропиридината аммония характеризуется триплетом интенсивных полос поглощения в области $3080, 3150$ и 3235 см^{-1} и полосами поглощения средней интенсивности $1740, 1690 \text{ см}^{-1}$, которые можно отнести к валентным колебаниям карбонильных групп. Полоса в области 1400 см^{-1} относится к колебаниям катиона аммония. В ИК спектрах комплексов

наблюдается смещение полос поглощения карбонильных групп в область 1610 см^{-1} .

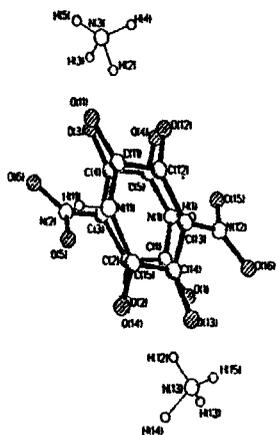


Рис. 5. Кристаллическая структура бис(2,3,5,6-тетраоксо-4- нитропиридината аммония) $(\text{NH}_4)_2(\text{L}^8)_2$

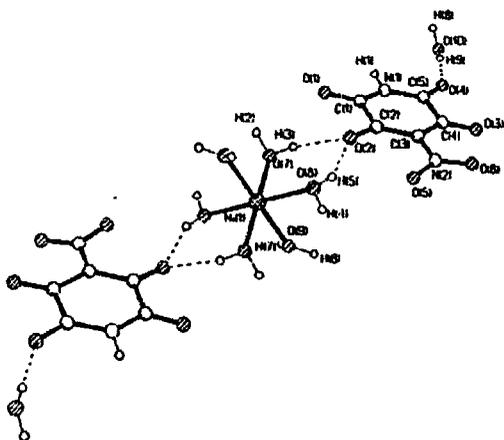


Рис. 6. Кристаллическая структура $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{L}^8)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Кроме того, исчезают полосы в области $3080\text{--}3235\text{ см}^{-1}$ и полоса 1400 см^{-1} , относящиеся к колебаниям иона аммония. Широкая очень интенсивная полоса в интервале частот $3600\text{--}3650\text{ см}^{-1}$ относится к валентным колебаниям координационных и кристаллизационных молекул воды. Аналогичный характер ИК спектров комплексов металлов позволяет предположить одинаковый характер координации для всех выделенных соединений.

Электронные спектры бис-2,3,5,6-тетраоксо-4-нитропиридината аммония характеризуется наличием двух полос поглощения: 28500 и 41170 см^{-1} . Полосы широкие, асимметричные, что говорит об их сложном характере. Расчет, проведенный по методу ППП, показывает, что длинноволновая полоса связана с переносом электронной плотности с атома азота нитрогруппы на атом углерода β -дикетонного фрагмента. В коротковолновую полосу в ЭСП соединения 2 вносят вклад как β -дикетонный фрагмент, так и иминная часть 2,3,5,6-тетраоксо-4-нитропиридинат-аниона. Электронные спектры поглощения комплексных соединений 2,3,5,6-тетраоксо-4-нитропиридинат-аниона, как и в случае 2,3,5,6-тетраоксо-4-нитропиридината аммония характеризуются двумя полосами поглощения, причем коротковолновая полоса bathochromно сдвинута в область 36360 см^{-1} .

ВЫВОДЫ

1. На основании изучения условий взаимодействия ряда солей d- и f-металлов с оксо- и тио- производными пиримидина и пиридина модифицированы методики синтеза координационных соединений, по которым выделено 28 новых комплексных соединений. Выделенные комплексы идентифицированы совокупностью химических и физических методов (элементный, кристаллооптический, термогравиметрический, рентгенофазовый, рентгеноструктурный анализ, ИК и электронные спектры поглощения, квантовохимические расчеты).
2. Для получения критериев состояния лигандов в составе комплексов и определения их центров координации изучены кислотно-основные свойства, спектральные и структурные характеристики ряда производных 2-оксо(тио)-1,2,3,4-тетрагидропиримидина, аллоксана и 2,3,5,6-тетраоксо-4-нитропиридината аммония. Методами РСА установлено, что производные 2-оксо(тио)-1,2,3,4-тетрагидропиримидина в кристаллическом состоянии существуют в оксо- и тионной формах, а бис(2,3,5,6-тетраоксо-4-нитропиридинат аммония) – в виде прочных димеров типа «хвост – голова». Определены константы диссоциации лигандов в водно-этанольных растворах и спектральные критерии их таутомерных и ионных форм.
3. На основании анализа совокупности физико-химических экспериментальных данных сделан вывод о вхождении производных 2-оксо(тио)-1,2,3,4-тетрагидропиримидина и аллоксана в состав комплексов в анионной лактимной форме.
4. Из анализа состава выделенных комплексов d- и f-металлов с аллоксаном, их ИК и электронных спектров поглощения, рН-потенциометрии, РЭС и констант устойчивости сделан вывод о вхождении лиганда в состав комплексов в моно- и дианионной формах. С учетом полученных данных и координационных свойств металлов предложены схемы строения комплексов.
5. Впервые синтезированы комплексные соединения кобальта (II), никеля (II), меди (II), цинка, ртути (II), самария (III) и европия (III), содержащие 2,3,5,6-тетраоксо-4-нитропиридинат анион. Выделен монокристалл $Ni(H_2O)_6(L^8)_2 \cdot 2H_2O$ и определена его кристаллическая структура. С учетом данной кристаллической структуры и совокупности спектральных свойств (ИК и ЭСП) аналогичных комплексов других d- и f-металлов с этим лигандом сделан вывод о строении нового ряда комплексов.

Результаты работы отражены в следующих публикациях:

1. *Л.С. Шебалдина, О.В. Ковальчукова С.Б. Страшнова., Б.Е.Зайцев, Т.М. Иванова.* Синтез и физико-химические свойства комплексных соединений d- и f-металлов с аллоксаном. // Коорд. Химия, 2004. Т. 30, № 1.
2. *Бельский В.К., Сташ А.И., Ковальчукова О.В., Зайцев Б.Е., Страшнова С.Б., Шебалдина Л.С., Плешаков В.Г.* Рентгеноструктурное исследование 6-метил-5-ацетил-4-а-фурил-2-кето-1,2,3,6-тетрагидропиримидина и 6-метил-5-ацетил-4-γ-бромфенил-2-тио-1,2,3,6-тетрагидропиримидина // Кристаллография, 2003, т. 48, № 4, с. 682-686
3. *Шебалдина Л.С., Бельский В.К., Ковальчукова О.В., Страшнова С.Б., Сташ А.И., Зайцев Б.Е.* Кристаллическая структура ряда производных 2-кето(тио)-1,2,3,6-тетрагидропиримидинов. // III Национальная кристаллохимическая конференция (тезисы д-дов). Черноголовка, 2003 г.
4. *Л.С. Шебалдина, О.В. Ковальчукова, С.Б. Страшнова, Б.Е. Зайцев.* Комплексные соединения некоторых редкоземельных элементов с аллоксаном. // XX Международная Чугаевская конференция по координационной химии 25 – 29 июня 2001 г. (тезисы д-дов). Ростов-на-Дону, 2001 г. С. 505.
5. *Шебалдина Л.С., Ковальчукова О.В.* Комплексные соединения лантанидов с аллоксаном. // XXXVI Всероссийская научная конференция по проблемам физики, химии, математики, информатики и методики преподавания. 22-26 мая 2000 г. Тезисы д-дов. М.: изд-во РУДН, 2000. С. 36 – 37.
6. *Шебалдина Л.С., Плешаков В.Г., Ковальчукова О.В., Зайцев Б.Е.* Кислотно-основные свойства и строение 2-тио(кето)-6-метил-1,2,3,4-тетрагидропиримидинов. // XXXVIII Всероссийская научная конференция по проблемам физики, химии, математики, информатики и методики преподавания. 14-17 мая 2002 г. Тезисы д-дов. М.: изд-во РУДН, 2002. С. 7.
7. *Шебалдина Л.С., Ковальчукова О.В., Страшнова С.Б., Зайцев Б.Е., Кузьмина Н.Е., Палкина К.К.* Комплексные соединения d- и f-металлов с 2,3,5,6-тетраоксо-4-нитропиридином. // XXXIX Всероссийская научная конференция по проблемам физики, химии, математики, информатики и методики преподавания. 24-27 апреля 2003 г. Тезисы д-дов. М.: изд-во РУДН, 2003. С. 9.

Шебалдина

Шебалдина Лидия Сергеевна

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ d- и f-МЕТАЛЛОВ С ОКСО- И
ТИОПРОИЗВОДНЫМИ ПИРИМИДИНА И ПИРИДИНА

Выделено в кристаллическом состоянии 28 новых координационных соединений d- и f-металлов с некоторыми 2-оксо(тио)-1,2,3,4-тетрагидропиридинами, 2,4,6-триоксо-5,5-дигидроксипириимидином (аллоксаном) и 2,3,5,6-тетраоксо-4-нитропиридином. Строение и физико-химические свойства синтезированных комплексов и некоординированных лигандов изучены методами ИК и электронной спектроскопии, рентгеноструктурного, элементного, кристаллооптического и термического анализом, а также квантовохимическими расчетами.

Shebaldina Lidiya Sergeevna

SYNTHESIS AND PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF
COORDINATE COMPOUNDS OF d- and f-METALS WITH OXO- AND
THIO-DERIVATIVES OF PYRIMIDINE AND PYRIDINE

28 new coordinate compounds of d- and f-metals with some 2-oxo(thio)-1,2,3,4-tetrahydropyrimidines, 2,4,6-trioxo-5,5-dihydroxypyrimidine (alloxan) and 2,3,5,6-tetraoxo-4-nitropyridine are synthesized. The structures and physico-chemical properties of the synthesized complexes and non-coordinated ligands have been studied by the methods of IR, electronic spectroscopy, X-ray crystal structure, elemental, crystalloptical and thermal analysis as well as quantum-chemical calculations.

Подписано в печать 12.11.03. Формат 60×84/16.
Тираж 100 экз. Усл. печ. л. 1. Заказ 834

Типография Издательства РУДН
117923, ГСП-1, г. Москва, ул. Орджоникидзе, д. 3

2003-A

17586

17586