ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «ФЕДЕРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «КРИСТАЛЛОГРАФИЯ И ФОТОНИКА» РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК» ИНСТИТУТ КРИСТАЛЛОГРАФИИ ИМ. А.В. ШУБНИКОВА РАН

На правах рукописи

КВАРТАЛОВ ВЛАДИМИР БОРИСОВИЧ

СИНТЕЗ И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ *s- и d-*МЕТАЛЛОВ С ЗАМЕЩЕННЫМИ АЗАКРАУН-ЭФИРАМИ

Специальность 1.3.20. – кристаллография, физика кристаллов

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научные руководители:

кандидат химических наук

Колядина Н.М.

доктор физико-математических наук

Каневский В.М.

оглавление

ОГЛАВЛЕНИЕ
ВВЕДЕНИЕ
ГЛАВА 1. КРАУН-ЭФИРЫ И ИХ АЗА-АНЛОГИ В РЕАКЦИЯХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ. СИНТЕЗ, ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)10
 1.1. Характеристики комплексных соединений на основе краун-эфиров с катионами s- и d- металлов
 1.2. Методы синтеза и комплексообразование азакраун-макроциклов, содержащих пиридиновую, триазиновую и пиперидоновую субъединицы 20
1.3. Методы синтеза и комплексообразование азакмакроциклов, содержащих биспидиновую субъединицу
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ
2.1. Синтез производных аза-14-краун-4-эфиров с различными структурными субъединицами
2.2. Синтез координационных соединений на с лигандами I-V 45
2.2.1 Синтез координационных соединений солей металлов с азакраун-эфиром I
2.2.2 Синтез координационных соединений солей металлов с азакраун-эфиром II
2.2.3 Синтез координационных соединений солей металлов с азакраун-эфиром Ш
2.2.4 Синтез координационных соединений солей металлов с азакраун-эфиром IV
2.2.5 Синтез координационных соединений солей металлов с азакраун-эфиром V
2.3 Методы анализа полученных органических и координационных соединений
ГЛАВА 3. Результаты синтеза и диагностики аза-14-краун-4 эфиров с
различными структурными субъединицами 69
3.1. Тиотриазиносодержащий азакраун-эфир 72
3.2. Азакраун-эфир, содержащий фенил-замещенный пиридиновый фрагмент 74
3.3. Азакраун-эфир с ү-пиперидоновой субъединицей 77
3.4. Незамещенный ү-пиперидоноазакраун-эфир 79
3.5. Биспидин-замещенный азакраун-эфир 81

3.6. Обобщение данных главы 3	
ГЛАВА 4. Результаты синтеза и диагностики координационных соединений	
солей s- и d-металлов с азакраун-эфирами I-V	
4.1. Координационные соединения с лигандом L^1	
4.2. Координационные соединения с лигандом L^2	
4.3. Координационные соединения с лигандом <i>L</i> ³	
4.4. Координационные соединения с лигандом L^4	
4.5. Координационные соединения с лигандом L ⁵	
4.5.1. Структурные особенности комплексного соединения V-а	101
4.5.2. Структурные особенности комплексного соединения V-b	
4.5.3. Структурные особенности комплексного соединения V-с	
4.5.4. Структурные особенности комплексного соединения V-d	
4.5.5. Структурные особенности комплексного соединения V-е	
4.6. Обобщение данных главы 4	117
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ СТАТЕЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТА	ЦИИ 121
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	
ПРИЛОЖЕНИЕ	

введение

Актуальность диссертационной работы. Азакраун-эфиры темы представляют собой циклические соединения, содержащие эфирные атомы кислорода, связанные с органическими -CH2-CH2- спейсерами, в макроцикле которых один или несколько атомов кислорода замещены атомами азота. Краунэфиры и соединения на их основе представляют собой важные объекты фундаментальных исследований современной координационной И способность супрамолекулярной химии. Иx вступать В нековалентные взаимодействия с ионами металлов и образовывать с ними устойчивые комплексные соединения определила их широкое практическое применение. С середины XX века краун-эфиры и их аза-аналоги используются для селективного разделения катионов металлов из различных растворителей, а также для переноса катионов из одной фазы в другую. В настоящее время такие соединения активно используются в светочувствительных системах в качестве молекулярных и ионных переключателей (молекулярные машины), в том числе для мониторинга окружающей среды, при создании контрастных реагентов для магнитнорезонансной томографии, для синтеза молекулярных устройств, в медицине и экологии [1-4].

Несмотря на достаточно большое количество работ в области синтеза и характеризации азакраун-эфиров и их координационных соединений, лишь небольшое количество работ посвящено изучению структурных особенностей кристаллических комплексных соединений на основе азакраун-эфиров, а также зависимости селективности к катионам металлов от заместителей, встраиваемых в молекулу аза-14-краун-4-эфира.

Таким образом, синтез поли- и монокристаллов новых представителей азакраун-эфиров на основе биологически активных *d*-металлов и их комплексные исследования открывают перспективы молекулярного дизайна на основе эффектов предорганизации молекул лиганда для координационного взаимодействия, молекулярной самосборки и настраиваемой селективности к

катионам металлов за счет введения в молекулу лиганда координационно активных фрагментов, формирующих жесткий молекулярный каркас.

Цель настоящей работы – синтез и комплексная диагностика новых координационных соединений солей кобальта, никеля, меди, цинка и ртути с известными, а также вновь полученными аза-14-краун-4-эфирами с различными функциональными группами; установление связи между их химическим составом и кристаллической структурой.

Задачи исследования:

1. Разработать методики получения и синтезировать кристаллы аза-14-краун-4эфира с биспидиновой (ДАБЦН) субъединицей, модифицировать методики получения аза-14-краун-4-эфиров с фенилпиридиновой, триазиновой, пиперидоновой и этоксикарбонил замещённой пиперидоновой субъединицами;

2. Изучить комплексообразование солей металлов Li⁺, Co²⁺, Cu²⁺ и азакраун-эфиров в растворах, установить их состав, определить константы устойчивости;

3. Определить методы синтеза и оптимальные условия кристаллизации 24 координационных соединений солей Со^{II}, Си^{II}, Zn^{II}, Ni^{II}, Hg^{II}, Fe^{III} Li^I, Mn^{II} с полученными аза-14-краун-4-эфирами. Комплексом физико-химических методов уточнить их состав.

4. Получить в виде монокристаллов шесть комплексных соединений *d*-металлов (Ni, Co, Cu, Zn, Hg) с замещенными азакраун-эфирами и методом рентгеноструктурного анализа изучить их строение. Установить способ координации лигандов, определить конформации циклов, участвующих в процессе комплексообразования. Выявить закономерности и особенности кристаллической структуры комплексов в зависимости от субъединицы лиганда и катиона металла.

5. Установить взаимосвязь между молекулярным строением, особенностями роста и структурой кристаллов.

Научная новизна:

1. Впервые по модифицированной методике конденсации незамещенного γпиперидоноазакраун-эфира с α-пиридинальдегидом в присутствии ацетата аммония олучено в кристаллическом состоянии новое макроциклическое соединение 23,25ди(2-пиридинил)-8,11,14-триокса-24,27-диазапентацикло

[19.5.1.1^{22,26}.0^{2,7}.0^{15,20}]октакоза-2,4,6,15 (20),16,18-гексаен-28-он – соединение V, в составе комплекса – L^5 ;

2. Определены и отработаны эффективные методы синтеза четырёх производных аза-14-краун-4-эфира, включающих триазиновую, фенилпиридиновую, пиперидоновую и этоксикарбонил-пиперидоновую субъединицы:

 8,11,14-триокса-22,24,25-триазатетрацикло[19.3.1.0^{2,7}.0^{15,20}]пентакоса-2,4,6,15(20),16,18-гексаен-23-тион – соединение I, в составе комплекса – L¹;

23-фенил-8,11,14-триокса-25-азатетрацикло[19.3.0^{2,7}.0^{15,20}]пентакоза-1(25),
 2,4,6,15(20), 16,18,21,23-нонаен – соединение II, в составе комплекса – L²;

3) этиловый эфир 23-оксо-8,11,14-триокса-25-азатетрацикло
 [19.3.1.0^{2,7}.0^{15,20}]пентакоса-2,4,6,15(20),16,18-гексаен-22-карбоновой кислоты – соединение III, в составе комплекса – L³;

4) 8,11,14-триокса-25-азатетрацикло[19.3.1.0^{2,7}.0^{15,20}]пентакоса-2,4,6,15 (20),16,18-гексаен-23-он – соединение IV, в составе комплекса – L⁴. Соединение IV впервые выделено в монокристаллическом состоянии.

3. Впервые в кристаллическом состоянии выделено 24 новых координационных соединения с солями Co²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Hg²⁺, Fe³⁺, Li⁺, Mn²⁺ с замещенными аза-14-краун-4-эфирами I-V и охарактеризованы совокупностью физико-химических методов (электронная спектроскопия поглощения, ИК-спектроскопия, массспектрометрия, элементный анализ).

4. Впервые выращены в виде монокристаллов пять новых координационных соединений солей Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Hg^2 с замещенными аза-14-краун-4-эфирами V и одно соединение соли Ni^{2+} с замещенным аза-14-краун-4-эфиром III. Впервые определена их кристаллическая структура, установлены способ координации, тип координационных полиэдров металлов и дентатность лигандов.

Практическая значимость. Определенные и отработанные в диссертационной работе методики синтеза кристаллов могут быть использованы для получения родственных им макроциклических соединений с другими заместителями.

Синтезированные образцы могут быть использованы для изучения их высокой биологической. антибактериальной И цитотоксической активности. Новая информация об изученных монокристаллах структурная депонирована В международную базу данных кристаллических структур (ICSD/CCDC). Полученные результаты работы расширяют имеющиеся представления о методах синтеза и структурных особенностях азакраун-эфиров и комплексных соединений с ними и могут быть использованы научными коллективами для совершенствования методики направленного синтеза целевых молекул с заданными свойствами, а также для развития фундаментальных исследований данного класса соединений.

На защиту выносятся следующие результаты и положения:

1. С помощью отработанных в диссертационной работе оригинальных методик синтеза возможно получение в кристаллическом состоянии: аза-14-краун-4-эфира с биспидин-9-оновой субъединицей.

2. В подобранных в работе оптимальных условиях кристаллизации 24 координационных соединений солей Co^{II}, Cu^{II}, Cu^{II}, Zn^{II}, Ni^{II}, Hg^{II}, Fe^{III} Li^I, Mn^{II} с полученными замещенными аза-14-краун-4-эфирами возможно получение в виде монокристаллов 5 новых комплексных соединений с аза-14-краун-4-эфиром, содержащим биспидиновую субъединицу, с солями кобальта, цинка, никеля, меди, ртути и нового комплексного соединения никеля с аза-14-краун-4-эфиром, содержащим этоксикарбонил замещённую γ-пиперидоновую субъединицу.

3. Атомное строение новых комплексных соединений солей Co^{II}, Cu^{II}, Zn^{II}, Ni^{II}, Hg^{II} с аза-14-краун-4-эфиром, содержащим биспидин-9-оновую субъединицу. Атомы катионов не входят в краун-эфирную полость и в структуре комплекса имеют различное координационное окружение. В зависимости от сорта катионов *d*-металла азамакроцикл может входить в состав комплекса в качестве N,N,N,N-тетрадентатно-хелатного лиганда для Co^{II}, Cu^{II} и Ni^{II} или в качестве N,N,N-тридентатнохелатного для Zn^{II} и Hg^{II}.

4. Атомное строение нового комплексного соединения никеля с аза-14-краун-4эфиром, содержащим этоксикарбонил замещённую γ-пиперидоновую субъединицу.

7

Атомы азота комплексного соединения не участвуют в координации атомов никеля. В структуре кристалла присутствуют две независимые позиции атомов никеля, в окружении каждого участвуют по шесть атомов кислорода. Молекула выступает в роли бидентатного лиганда.

Личный вклад диссертанта. Основа данной работы – модификация методик синтеза новых и известных аза-14-краун-4-эфиров с различными заместителями, а также синтез новых координационных соединений с солями s- и d-металлов, трудоемкий процесс подбора параметров включая И выращивания монокристаллических образцов – выполнена непосредственно автором в Институте кристаллографии им. А. В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН и частично на кафедре общей и неорганической химии Российского университета дружбы народов. Подтверждение индивидуальности всех вновь полученных соединений набором физико-химических методов, таких как ИК-, ЯМР-, массспектроскопия, элементный анализ, электронная спектроскопия поглощения (ЭСП) Рентгеноструктурные выполнено участии автора. исследования при координационных соединений солей металлов, выполнены ФНИЦ В «Кристаллография и фотоника» РАН, ИОНХ РАН и НИЦ «Курчатовский институт» при участии автора.

Постановка фундаментальной задачи и выработка основных подходов к её решению осуществлялись научным руководителем к.х.н. Колядиной Н.М. и научным консультантом д.ф.-м.н. Каневским В.М. Обсуждение полученных результатов проводилось совместно с соавторами научных публикаций.

Публикации по теме диссертации. Основные результаты работы опубликованы в 6 статьях (ВАК Министерства науки и высшего образования РФ) в реферируемых научных журналах и в 12 тезисах докладов на российских и международных конференциях.

Апробация работы. Результаты исследований представлены на различных Отечественных и международных научных конференциях:

XLIV Всероссийская конференция по проблемам математики, информатики, физики и химии (Москва 2008), XLV Всероссийская конференция по проблемам

математики, информатики, физики и химии, (Москва 2009), XLVI Всероссийская конференция по проблемам математики, информатики, физики и химии, (Москва 2010), Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи «Неорганические соединения и функциональные материалы» (Казань, 2010), XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011), V Международная конференция по физической краун-соединений, химии порфиринов и фталоцианинов, посвященной 290-летию основания Российской академии наук (Туапсе 2014), III Всероссийская научная конференция с международным участием «Успехи синтеза и комплексообразования» (Москва 2014), IV Международная конференция «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела» (Туапсе 2015), VI Международная конференция по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов (Туапсе научная конференция 2016), IV международная «Успехи синтеза и 2017), V комплексообразования» (Москва Международная конференция «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела» (Туапсе 2016), IX Национальная кристаллохимическая конференция (Суздаль 2018).

Работа удостоена Первой премии на конкурсе научных работ ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

Достоверность представленных в работе результатов подтверждается использованием комплекса высокоточного современного экспериментального оборудования, методов расчета и программного обеспечения, а также наличием публикаций в ведущих рецензируемых научных изданиях и докладами на различных тематических конференциях.

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, основных результатов и выводов, списка основных публикаций по теме диссертации из 18 наименований и списка литературы из 128 наименований. Общий объем диссертации – 135 страниц, включая 65 рисунков и 19 таблиц.

9

ГЛАВА 1. КРАУН-ЭФИРЫ И ИХ АЗА-АНЛОГИ В РЕАКЦИЯХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ. СИНТЕЗ, ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

В начале второй половины XX века была опубликована серия работ американского химика Ч. Педерсена, посвященная получению, изучению химических свойств и способности вступать в координационное взаимодействие макроциклических соединений нового типа [1]. Эти соединения представляли собой простые эфиры, однако их особенность заключалась в том, что атомы кислорода в этих эфирах чередовались с алкильными группами, так называемыми «спейсерами» (как правило речь идет о -CH₂-CH₂- группах). Первые из этих соединений были циклическими и образовывали некую полость внутри самой молекулы.

Реакция, благодаря которой был открыт первый краун-эфир, заключалась во взаимодействии бис(2-хлорэтилового)эфира 2, с 1,2-дигидроксибензолом, в котором одна из гидроксильных групп «защищалась» ТГП 1, загрязненным (примесь порядка 10%) незамещенным 1,2-дигидроксибензолом 3. Получив целевой диол 4, Педерсен заинтересовался побочным продуктом конденсации 5, сумев выделить его с выходом 0,4% (рис. 1).



Рисунок 1. Схема синтеза первого представителя класса краун-эфиров.

Высокая степени кристалличности этого соединения, указывала на низкомолекулярную структуру этого соединения, а также оно проявляло необычного поведения в растворах (растворимость в метиловом спирте значительно возрастала при добавлении к реакционной смеси солей щелочных металлов) [1-3].

Впоследствии, выделив в достаточном количестве и изучив данное соединение, исследователь обнаружил их удивительную способность включать в полость молекулы или координировать катионы металлов, образуя как бы корону, над ними, Педерсен предложил объединить этот класс веществ, дав им название – краун-эфиры (рис 2). В последствие по модифицированной (тривиальной) номенклатуре их стали называть корандами (сокращенно от «коронанды»).



Рисунок 2. Модель комплекса 18-краун-6 и катиона калия [4].

Синтез, многообразие этих соединений (было получение более 50 новых циклических краун-соединений) и их координационное взаимодействие с солями металлов нашло отражение в работе [1]. Интерес научной химической общественности к данному открытию был огромен и привел к получению краунподобных соединений самого разнообразного строения: от ациклических подандов [3] до так называемых сепулькратов, многократно «окутывающих» катион металла эфирными фрагментами [4]. Потенциал этих молекул оказался очень большим, благодаря высокой активности к катионному комплексообразованию, и вариативность синтеза координационных соединений на основе КЭ оказалась крайне широкой. К этому моменту уже были открыты такие природные переносчики катионов Na⁺, K⁺, как нонактин, валиномицин (рис. 3), был известен механизм работы Na-K-«насосов» в клеточных мембранах. Стала очевидна аналогия в принципе «связывания» металлов вновь открытых макроциклов КЭ с этими природными ионофорами.



Рисунок 3. Кристаллическая структура К⁺-комплекса валиномицина [5].

Среди многообразия работ, отражающих зарождение и эволюцию исследований краун-эфиров, можно выделить [2,6-13], представляющие собой подробные обзорные статьи, учебники и монографии, в которых отмечается высокая селективность этих соединений по отношению к катионам металлов. В подавляющем большинстве речь идет о щелочных и щелочноземельных металлах, в то время как комплексообразование с катионами *d*-металлов представляет не меньший интерес.

Акзакраун-эфиры представляют собой краун-соединения, в макроцикле которых один или более атомов кислорода замещены атомами азота. Они обладают необычными свойствами, промежуточными между краун-эфирами, обычно связывающими щелочные и щелочноземельные металлы, и цикламами (цикламы – коранды, атомы кислорода которых замещены атомами азота), хорошо координирующими ионы тяжелых металлов [14], образуя прочные координационные соединения за счет ион-дипольного взаимодействия. Благодаря этому свойству азакраун-эфиры нашли широкое применение, например, в области селективного разделения металлов из водных сред. Также, подобно природным ионофорам, они используются как катализирующие добавки в реакциях на границе раздела фаз, например, для переноса катионов в органическую фазу [4,6,7]. Азакраун-эфиры широко востребованы в фоточувствительных системах [15-20], в качестве настраиваемых и управляемых молекулярных устройств, запоминающих устройств нового типа [21-25]. Помимо усиления хелатирующего эффекта лиганда введение в структурный каркас атома азота увеличивает биологическую активность всего соединения. А в случае, если этот атом азота входит состав жесткого макроциклического каркаса такого как, например, 3,7диазабизикло[3.3.1]нонан (ДАБЦН, биспидин), данные лиганды и комплексы на их основе могут быть использованы в качестве микроконтейнеров для адресной доставки лекарственных средств в организм [26-28].

В данном обзоре представлен анализ литературы по получению, свойствам и характерным особенностям комплексных соединений на основе краун-эфиров, синтезу азамакроциклов, содержащих краун-эфирные фрагменты, а также свойствам и структурным характеристикам координационных соединений на их основе с солями металлов. Отдельная роль в обзоре отводится соединениям, содержащим в своем составе ДАБЦН (биспидиновый) фрагмент, и структурам комплексных соединений на его основе, поскольку значительная часть работы посвящена координационной химии соединений, включающих его в состав.

1.1. Характеристики комплексных соединений на основе краун-эфиров с катионами *s*- и *d*- металлов

Характерная особенность строения краун-эфиров (КЭ) – наличие в макроцикле гидрофильной полости, атомы кислорода которой ориентированы молекулы относительно подвижной «каркасной» внутрь И структуры (гидрофобной) углеводородной наружной поверхности [6]. Комплексообразование КЭ с катионами металлов происходит вследствие электростатического взаимодействия между ионом металла и полярными эфирными группировками внутренней полости макроциклического эфира. Комплексы краун-эфиров с ионами металлов имеют положительный заряд, причем во многих случаях стехиометрия комплексообразования мало зависит от природы связываемого иона. В таких комплексах ион металла в той или иной зависимости от размера полости краун-эфира мере в экранирован OT взаимодействия с растворителем и анионом и обладает высокой липофильностью.

В большинстве случаев наблюдается соответствие кристаллографических радиусов комплексируемых катионов (*rMe*) и полостей (*rL*) краун-эфиров с числом лигандных атомов от 5 до 8, причем это соответствие оказывает влияние на термодинамические характеристики процесса образования комплекса [6, 29].

Способность краун-эфиров К селективному комплексообразованию обусловлена большей конформационными В степени ИХ широкими возможностями [29,30]. Вариативность перестроек возрастает с увеличением размера полости краун-соединения от 15-краун-5 до 30-краун-10, который имеет самую гибкую конфигурацию. В процессе комплексообразования, как правило, катион помещается во внутреннюю гидрофильную сферу молекулы ионофора. Зачастую избирательность комплексообразования краун-эфира обусловлена образованием «сэндвичевых» или «многопалубных» комплексов состава краунэфир (*L*): катион (*Me*⁺) 2:1, 3:2 и 3:1.

Другое важное свойство КЭ – липофильность не только свободных молекул, но и их металлокомплексов. Это свойство обеспечивается либо специфической ориентацией молекулы циклополиэфира вокруг иона, в результате чего она

14

окутывает ион полярными группами (при такой конформации ориентированными наружу оказываются неполярные части молекулы), либо образованием т.н. «сэндвичевых» комплексов [31]. Гидрофобное окружение КЭ позволяет вследствие комплексообразования ими катионов значительно повысить растворимость ионных соединений в малополярных растворителях (бензол, толуол, хлороформ и др.) и гидрофобной фазе биологических и ионоселективных мембран.

В молекулы циклополиэфиров, содержащие бензольные кольца, легко могут быть практически любые функциональные группы. Путем введены конструирования таким образом «каркаса» можно в широких пределах изменять как катионную избирательность, так и степень липофильности комплексов [6]. Уже в первых работах, посвященных комплексообразованию КЭ, описана корреляция между селективностью комплексообразования и структурой этих соединений, что опредлило необходимость рентгеноструктурных исследований краун-эфиров и комплексов на их основех [1]. Установлено, что длины связей С-С колеблются в пределах 1.47-1.53 Å и явно укорочены по сравнению с обычным значением длины связи С-С для алифатических соединений (1.54 Å). Длины связей С-О лежат в пределах 1.40-1.43 Å со средним значением 1.42 Å. Показано, что величины валентных углов О-С-С и С-О-С, как правило, близки к тетраэдрическим. Торсионные углы вокруг С-С- связей чаще всего принимают значения 65-75°, вокруг С-О- связей-170-180° [32]. Таким образом, изменение длин связей и торсионных углов однозначно подтверждает протекание реакций комплексообразования.

Взаимодействие катиона с КЭ зависит также от числа и природы заместителей донорного кольца, которые определяют как основность, так и гибкость лиганда. Комплексообразующая способность КЭ уменьшается в следующем ряду: незамещенное кольцо > ациклическое кольцо > ароматическое кольцо [33].

Кинетика процесса комплексообразования КЭ с щелочными металлами изучена в [34]. В работе использованы краун-соединения, содержащие от 5 до 10

15

кислородных атомов в составе макроцикла. Интересно, что комплексы из галогенидов, перхлоратов и нитратов щелочных металлов были получены в монои поликристаллическом состоянии, тогда как реакция КЭ с фосфатами, сульфатами и карбонатами щелочных металлов в органических средах не образуют соединений в твердом виде. Также отмечено, что до образования комплекса КЭ в растворе претерпевает быстрые конформационные переходы [34]. Модельное уравнение для реакции комплексообразования щелочных металлов с КЭ можно представить в виде:

$$Me^+ + L \leftrightarrow Me^+ \dots L \leftrightarrow MeL^+ \leftrightarrow (MeL^+)$$
, где

Me⁺ и L – ион металла и КЭ соответственно;
Me⁺---L – пара металл – лиганд, разделенная растворителем;
MeL⁺ – контактирующая пара металл - лиганд;
(MeL⁺) конечный комплекс.

Характерную «настраиваимость» сродства к катионному комплексообразованию КЭ за счет введения различных функциональных групп можно продемонстрировать на примере координационного взаимодействия молекулы 18-краун-6 с Ba²⁺ и K⁺(Puc.4). Значение константы устойчивости образования комплекса КЭ – Ba²⁺ в 10 раз выше значения для K⁺, в то время как добавление двух ароматических колец в молекулу дибензо-18-краун-6 меняет картину на противоположную (в метаноле). Это обуславливается «оттягиванием» электронной плотности ароматическими заместителями и, как следствие, ослаблением электронодонорной способности атомов кислорода [33].



Рисунок 4. Комплексообразование 18-краун-6 и дибензо-18-краун-6 с катионами

Ba^{2+} и К⁺

Другим факторами, не менее важными определяющими комплексообразование краун-соединений, являются стехиометрические особенности и вияние противоиона металла. Так, структура комплекса бензо-15магния(II) состава 1:1(*Me*:*L*) представляет краун-5 с родонитом собой пентагональную бипирамиду, атомы азота занимают аксиальные положения, а атом Mg находится в плоскости макроцикла[33]. В то время как структура комплекса 18-краун-6 с хлоридом магния (II), как и в предыдущем случае, представляет собой пентагональную бипирамиду, однако катион магния находится в среднеквадратической плоскости только 5-ти атомов кислорода макроцикла, тогда как шестой атом «выносится» из сферы координации и поднят над плоскостью на 1.2 Å. Противоионы Cl⁻ дополняют координационное окружение катиона магния и находятся в аксиальных позициях полиэдра (рис.5). Координационное число иона магния в данном комплексе возрастает до 7 [35].



Рисунок 5. Структура молекулярного комплекса MgCl₂₋18-краун-6.

Данный пример подтверждает, что даже макроциклы с небольшим количеством звеньев не являются «жесткими» структурами, их донорные группы динамично ориентируются в пространстве, подстраиваясь под катионы «гостей».

В реакциях комплексообразования с переходными металлами КЭ выступают в роли мягких оснований, а вероятность координации катиона *d*-

металла возрастает при наличии в макроцикле гетероатома (азот, сера). Кроме того, большая энергия сольватации ионов переходных металлов затрудняет образование комплексов между сольватированными ионами металлов и КЭ. Тем не менее, комплексообразование ионов переходных металлов с КЭ все же имеет место [35].

Первые попытки комплексообразования КЭ с переходными металлами были осуществлены еще в [33] и относились к галогенидам Co²⁺, Cu²⁺, Ti³⁺, Fe³⁺, Ni²⁺ с молекулой дициклогексил-18-краун-6 (рис. 6) в органических растворителях.



Рисунок 6. Молекула дициклогексил-18-краун-6.

После смешения растворов CoCl₂ и КЭ в уксусной кислоте и выдерживания в отсутствии воздуха и влаги в течение 2-3 суток были получены синие кристаллы состава 2CoCl₂ дициклогексил-18-краун-6, с выходом приблизительно 90%. Этот комплекс нерастворим в малополярных растворителях и диссоциирует на исходные компоненты в полярных растворителях, например, нитрометане. По совокупности результатов физико-химических методов исследований (ИК-,УФспектроскопия, исследование магнитных свойств) было предположено, что комплекс имеет структуру «сэндвичевого» типа. Так, катионы кобальта и кольца располагаются поочередно. В обоих лиганда случаях тетраэдрический противоион - [CoCl₄]²⁻. Комплексы 18-краун-6·2*MeX*2 были выделены путем добавления 18-краун-6 к растворам CoCl₂, CoBr₂, NiCl₂, NiBr₂, CuCl₂, CuBr₂ в смеси метанол-муравьиный эфир с последующим прибавлением диэтилового эфира. Спустя 5 лет в работе [36] данный лиганд был предложен для извлечения Pd(II) из солянокислых и тиоцианатных сред.

Взаимодействие CoCl₂ с 15-краун-5 и 18-краун-6·CH₃CN В среде органических растворителей (спирт, ацетон) приводит к образованию комплексов с внутриполостным атомом металла с координационным числом 7. Из растворов кристаллизуются ионные соединения, состоящие из сольватированного катиона $[CoCl_4]^{2-}$. кобальта анионов Однако способы И сольватации катиона принципиально различны. Ион кобальта в катионе молекулы [Co·2C₂H₅OH·15краун-5]²⁺[CoCl₄]²⁻ комплекса, полученного из этилового спирта, расположен точно в центре полости макроцикла и связан со всеми пятью атомами кислорода, образующими основание пентагональной бипирамиды. В аксиальных позициях располагаются молекулы бипирамиды спирта. Средняя длина донорноакцепторной связи Co-O (спирт) (2.12 Å) меньше средней длины связи Co-O (КЭ) (2.18Å) [33]. В комплексе [Co·CH₃CN·18-краун-6]²⁺[CoCl₄]²⁻ ион кобальта включен В полость макроцикла, поскольку ОН связан равноценными донорноакцепторными связями со всеми шестью атомами кислорода КЭ (Со-O(KЭ) – 2.26 Å), но приподнят над среднеквадратичной плоскостью макроцикла 0.5 Å. Координационный полиэдр у атома кобальта на представляет шестигранную пирамиду, в вершине которой находится молекула ацетонитрила (длина связи Co-N 1.83 Å). Атом кобальта в обоих комплексах имеет обычное тетраэдрическое окружение (Co-Cl_{cp}-2.36Å) [32].

Анализируя все вышесказанное, можно сделать вывод, что на устойчивость макроциклических комплексов существенно влияют заместители, введенные в макроциклические или конденсированные с ними бензольные или циклогексановые кольца. Введение заместителей в общем случае может создавать стерические препятствия взаимодействию катион-макроцикл или же изменять энергию этого взаимодействия. При комплексообразовании неорганических солей с краун- содержащими соединениями в донорных органических растворителях решающее значение имеет не столько геометрическое подобие катиона металла и полости лиганда, сколько весь комплекс электронных и пространственных факторов, создаваемых атомом металла, полиэфиром и растворителем.

1.2. Методы синтеза и комплексообразование азакраун-макроциклов, содержащих пиридиновую, триазиновую и пиперидоновую субъединицы

Преимуществом азакраун-соединений является их способность к координации разнообразных по природе катионов металлов как в органических растворителях, так и в водной среде [37]. В литературе встречается большое количество работ, посвященных синтезу и комплексообразованию азакраунэфиров. Они представляют собой исчерпывающие статьи и монографии, в которых рассмотрен аспект получения и исследования комплексообразующих свойств азакраун-соединений.

В работах [38-40] примере комплексообразования на С было диметилалкилламмонием впервые показано, что устойчивость координационных соединений значительно возрастает при введении в макроцикл, содержащий краун-эфирный фрагмент, атома азота, который в свою очередь является также частью пиридиновой субъединицы. Повышение стабильности обуславливается наличием большего числа водородных связей внутри молекулы. В [40] было продемонстрировано, что комплексообразовательная активность таких соединений как пиридиноазакраун-эфир (рис.7) очень сильно зависит от числа звеньев, образующих внутримолекулярную полость, природы И используемого растворителя.



Рисунок 7. Пиридиноазакраун-эфир.

Авторами также предполагалось некое сходство пиридин-содержащих краунэфиров с природными переносчиками катионов, и было предложено использовать эти доступные соединения в качестве модельных молекул для изучения поведения биологических ионофоров. Тем не менее, получение таких соединений представляет сложный и кропотливый процесс.

О синтезе соединений, содержащих бис(бензо)аза-краун- фрагмент с пиридином сообщается в работе [41]. Конденсацией диаминоалканов с 2,6-бис[(2-формилфенил)оксиметил]пиридином и последующим восстановлением боргидридом натрия была получена серия соединений (рис. 8). Реакция проводилась в диметилформамиде и в присутствии карбонатов кальция и калия.



 $R = CH_2 - CH_2$, $(CH_2)_3$, $(CH_2)_6$

Рисунок 8. Бис(бензо)пиридиноазакраун-эфир.

В работе [42] были также описаны синтез и комплексообразующие свойства краун-эфиров, содержащих пиридиновый фрагмент в составе макроцикла (рис. 9. Азакраун-эфиры получали реакцией гликолей (с различным количеством звеньев) с пиридино-хлорангидридами в бензоле при 50°С. Выходы реакций составляли от 10 до 90 %. Изучалось комплексообразование этих соединений с катионами Li⁺, Na⁺, K⁺, NH₄⁺. Было установлено, что макроциклы, состоящие из 15-ти звеньев не образуют координационных соединений с указанными катионами.



Рисунок 9. Схема синтеза пиридиноазакраун-эфира. R = Cl, H; n=2-5.

Азакраун-эфиры, имеющие в составе макроцикла два бензольных кольца на ряду с пиридиновым фрагментом, были впервые синтезированы из тетразамещенных бифенилов и сложного производного пиридина (рис. 10). Данные результаты описаны в работах [43,44].



Рисунок 10. Схема синтеза азакраун-эфира сдвумя бензольными циклами.

Также, в указанных работах исследовалось комплексообразование пиридинсодержащих дибензоазакраун-эфиров катионами с щелочных И некоторых переходных металлов (Li⁺, K⁺, Zn²⁺). Интересно, что катион лития комплексуется с полученным в приведенной реакции лигандом по четырем соседним циклическим атомам кислорода, а катион цинка – по трем атомам азота противоположной амидной части макроцикла [45], что свидетельствует о том, что полученное соединение может быть применено для селективного распознавания катионов металлов.

Дибензоазакраун-соединения в который атом азота сопряжен с бензольными кольцами также могут быть получены двумя различными способами [46]. Первый способ – конденсация бифенола с производным этиленгликоля в присутствии сильных оснований и в циклогексаноне. Двустадийный способ получения дибензоазакраун-эфира (рис 11) (с выходом порядка 80%), а также его селективное комплексообразование с катионами Pb²⁺ и транспорт этих ионов через целлюлозные мембраны описаны в [14]. Исследование по селективности комплексообразования серии пиридино-18-азакраун-эфиров-6 (рис. 12) также продемонстрировано в работе [46], где с помощью расчетных методов

определены константы устойчивости, а также энтальпии энтропии реакций комплексообразования этих соединений с ионами аммония, серебра, а также некоторых щелочных и щелочноземельных металлов. Выводом данной работы является то, что прочность комплексов существенно возрастает при введении дополнительного атома азота, относительно их бензоаналогов.



Рисунок 11. Схемма двустадийного синтеза дибензодиазакраун-эфира. R=Bu^t, n=1.



Рисунок 12. Серия пиридино-18-азакраун-эфиров-6.

Дибензо-аналоги соединений, описанных в [46], дибензопиридино-18краун-6 (рис. 13), были изучены в работе [47] коллективом авторов из Ирана. Ими было описано спектрофотометрическое исследование реакций комплексообразования со следующими катионами d-металлов: Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , и Ag^+ .



Рисунок 13. Дибензопиридино-18-краун-6.

Спектрофотометрические исследование комплексообразования данного лиганда с описанными переходными и пост-переходными металлами проводились в сравнении с комплексообразованием конкурентного лиганда – мурексида 5,5'-нитрилодибарбитуровой кислоты) (аммиачная соль _ органического красителя, традиционно использующегося в качестве тридентатного лиганда в координационном взаимодействии с переходными металлами. Все комплексные соединения (для мурексида и дибензопиридинокраун-эфира) имели состав – 1:1 (*Me*^{*n*+} : *L*). Рассчитанные константы устойчивости для катионов металлов изменялись для лиганда- мурессида в ряду: $Cu^{2+} > Cd^{2+} > Co^{2+} \sim Pb^{2+} > Zn^{2+} > Ag^+ >$ Hg²⁺. Данная тенденция явно показывает, что катионы металлов подчиняются правилу Ирвинга-Уильямса [48] в случае лиганда-мурексида, в то время как для лиганда - дибензопиридино-18-краун-6 данный ряд выглядел следующим образом: $Ag^+ > Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Hg^{2+} > Zn^{2+} > Co^{2+}$, что обуславливается авторами разным поведением катионов металлов в растворителе, а также влиянием ароматических звеньев макроцикла.

АКЭ, содержащие триазиновцю субъединицу получены в 2009 году в работе [49]. Первые представители этих соединений были синтезированы по методике трехкомпонентеой конденсации диальдегида с ацетатом аммония, а также тиомочевиной и гуанидином. Реакция потекала в смеси спирта и уксусной кислоты при 20°. В результате реакции образовывается триазиноазакраун-эфир (рис. 14) с выходом 73% в случае тиомочевины и 28% в случае гуанидина.



Рисунок 14. Схема синтеза первых триазино-замещенных азакраун-эфиров.

Попытка провести конденсацию с молекулой мочевины по данным хромато-массспектрометрии приводит к неразделимой смеси линейных продуктов реакции [49].

В работе [50] этот тиотриазиновый азакраун-эфир был выделен в монокристаллическом состоянии при перекристаллизации изи смеси хлороформ – ацетон (1:1). Исследование полученных кристаллов методом РСА продемонстрировало, что молекула кристаллизуется в центросимметричной пр. гр. *P*2₁/*n*, занимает в ячейке общую позицию, однако в ней имеются признаки псевдосимметрии m. В кристалле молекулы данного соединения представляют собой димер, образуемый межмолекулярными водородными связями S····H–N. Конформацию триазинового цикла в данном соединении можно описать в виде немного искаженного кресла (рис. 15).



Рисунок 15. а) строение молекулы [CoL₂Br₂]0.5CHCl₃] в виде димера; б) пространственное строение молекулы триазиноазакраун-эфира.

Размер внутренней полости краун-эфирной части молекулы равен 4.07 Å, однако внутрисферное пространство молекулы занимают внутримолекулярные водородные т.н. «вилочковые» связи, под влиянием которых размер полости данного соединения сокращается до 3.4 Å. В зависимости от характера распределения π -электронной плотности по связям N–C(1) триазинового цикла и связи S=C, для молекулы возможны две формы: тиоамидная и тиоимидная (рис. 16).



Рисунок 16. Тиоамидо (а) (с двойной S=C и одинарными N-C(1) связями) и ионизированная тиоимидо (б) (с одинарной S-C и двойной N=C(1) связями) формы соединения.

[50] Авторами установлено, ЧТО тиотриазиновый лиганд вступает координационное взаимодействие с галогенидом кобальта с образованием [CoL₂Br₂]0.5CHCl₃. соединения состава: Оно образуется В результате взаимодействия эквимолярных количеств макроцикла с бромидом кобальта (II) в смеси органических растворителей хлорофоррм-ацетон (1:1) при комнатной темпрературе и медленном упаривании растворителя в течение 3 суток. В работе данное соединение также выделено в монокристаллическом состоянии и исследовано дифракционными методами.

Комплекс триазиновой субъединицы с бромидом кобальта (II) имеет стехиометрию Me:L (1:2), и, как и предполагали авторы, не является инкапсулированным («сендвичевым»). На рис. 17 показан общий вид молекулы комплекса [Co L_2 Br₂] 0.5CHCl₃ в котором два концевых лиганда присоединяются к атому кобальта через атомы серы по вершинам немного искаженного тетраэдра.



Рисунок 17. Общий вид молекулы соединения тиотриазинового комплекса с бромидом кобальта (II).

Триазиновая субъединица в данном случае выступает в роли монодентатного лиганда.

Азакраун-эфиры, содержащие пиперидоновую субъединицу, впервые были получены в работах [51-53] на основе конденсации подандов с замещенными кетонами и аммиаком или метиламином (рис. 18). Выход составил 24–26%.



Рисунок 18. Схема синтеза краун-эфиров, содержащих пиперидоновую субъединицу.

Также в работе [52] диметил-замещенный пиперидоноаза-14-краун-4-эфир был выделен в монокристаллическом состоянии и впервые изучен методом РСА (рис. 19). Показано, что молекула кристаллизуется в высокосимметричной пространтсвенной группе *Pnma*. Размер краун-эфирной полости составляет 4.04 Å, что согласуется с данными для триазинового азакраун эфира. Образование внутримолекулярных водородных связей обусловливает отклонение донорных атомов N1, O1, O2 и O1A от плоскостного расположения, среднеквадратичное отклонение составляет 0.174 Å.



Рисунок. 19. Структура 22,24-диметил-замещенного пиперидонового краунэфира.

Благодаря высокой симметрии молекулы пиперидоновый цикл находится в близкой к идеальной конформации «кресло». Также было показано, что, как и в случае с эфирами с триазиновой субъединицей, в молекуле имеет место бифуркатная «вилочковая» внутримолекулярная водородная связь, препятствующая вхождению катиона металла в полость азакраун-эфирного фрагмента.

Также в рамках работы [52] в монокристаллическом состоянии были получен пиперидоновый краун-эфир с увеличенным краун-фрагментом – пиперидоноаза-17-краун-5. По данным РСА молекула (рис. 20) кристаллизуется в низкосимметричной пространственной группе *P*-1. Авторами установлено, что в структуре отстствует внутримолекулярная водородная связь H_{N1}-O1, что приводит к изменению межатомных расстояний и, как следствие, понижению симметрии всей молекулы. Это в свою очередь приводит к некоторому искажению конформации «кресло» пиперидонового цикла.



Рисунок 20. Строение молекулы пиперидоноаза-17-краун-5.

Данные о наличии координационных соединений с азакраун-эфирами, содержащими пиперидоновую субъединицу отсутствуют. Также, для подчеркивания важности всех вышеописанных соединений в современной медицине, необходимо упомянуть о создании в конце XX века библиотеки веществ [58], имеющих в роли скаффолда азакраун-эфирное ядро с пиридиновым включением, проявляющих высокую антибактериальную активность.

1.3. Методы синтеза и комплексообразование азакмакроциклов, содержащих биспидиновую субъединицу

Биспидиновый каркас (биспидин – ДАБЦН, 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан) (рис. 21 а) представляет собой упрощенное производное природного продукта спартеина (рис. 21 б). Спартеин – полициклический алкалоид, который встречается во многих растениях и имеет множество медицинских и химических применений. Он широко исследовался, например, в качестве антиаритмийного [54,55] и утеротонического [56] препаратов, блокатора ионных каналов [57,58]. Он также использовался в качестве хирального основания [59] или лиганда для асимметричного синтеза [60].



Рисунок 21. а – молекула биспидина; б – молекула спартеина.

Спартеин благодаря своей жесткой структуре способнен эффективно экранировать координационный центр, выступая при этом в роли бидентатного лиганда. Координационная химия спартеина достаточно мало изучена, но в сообщениях [61,62] описаны синтез, спектроскопические свойства и структура ряда его комплексных соединений переходных металлов. Одной из возможных причин малоизученности координационной химии спартеина является тот факт, что синтез различных замещенных и энантиомерно чистых производных спартеина является крайне трудоемкой задачей [63], что осложняет не только его изучени, но и применение.

Первый синтез незамещенного 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана (биспидина) был осуществлен в 1954 году [64] и заключался в гидрировании замещенного пиридина с использованием никеля Ренея в качестве катализатора (рис. 22).



Рисунок 22. Схема синтеза биспидина из замещенного пиридина.

Советскими учеными биспидин был получен из природного алкалоида цитизина (рис. 23), содержащегося в семенах растения Ракитник русский (Cytisus ruthenicus) [65].

31



Рисунок 23. Схема синтеза незамещенного биспидина из цитизина.

Однако, синтез первого производного биспидина (замещенный 3,7диазабицикло[3.3.1]нонан-9-она) был осуществлен гораздо раньше, в 1935 г. Карлом Маннихом конденсацией из замещенной 4-пиперидон-3,5-дикарбоновой кислоты с формальдегидом и первичным амином (рис. 24) [66].



Рисунок 24. Схема синтеза первого представителя биспидинсодержащего азамакроцикла.

Альтернативный способ получения N,N-дизамещенного производного биспидина был описан в [67] и заключается в конденсации по Манниху кетонов с алифатическими, ароматическими альдегидами также в присутствии первичных аминов (рис. 25).



Рисунок 25. Схема синтеза производного биспидина.

Введение в биспидиновый цикл заместителей в виде нитро-групп представлялось интересным, в виду кардиостимулирующих, антиаритмических свойств молекулы. Такой синтез был осуществлен в работе [68], где целевой 1,5-динитро-ДАБЦН получали однореакторной конденсацией в условиях реакции Манниха 2фенил-1,3-динитропропана с метиламином и альдегидом (рис. 26). При использовании хлороформа в качестве растворителя выход составил 83%.



Рисунок 26. Схема синтеза динитро-ДАБЦН.

Краун-эфиры со встроенной частицей 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонанов были синтезированы в кратком сообщении [69]. (рис. 27) Новые соединения были получены одностадийной конденсацией по Манниху дибензилкетона (2.1 г), 1,8диамино-3,6-диоксаоктан (0.25 мл) и параформальдегида (2.4 г) кипячением в 500 мл абсолютного этанола. Проведенные рентгеноструктурные исследования для пентациклического соединения а) позволили определить коформацию биспидинового фрагмента – «кресло-ванна», типичная для 3,7-диалкил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-онов.



Рисунок 27. Краун-эфиры, включающие биспидиновый фрагмент.

За последние годы было синтезировано большое количество производных 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонанов, проявляющих антиаритмическую, противоопухолевую, инсектицидную активность, что нашло отражение в трудах российских и зарубежных исследователей [60-75].

Компьютерное моделирование, проведенное в исследовании [76] показало, что 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан является селективным агонистом nAChRs (никотиновые ацетилхолиновые рецепторы). Эксперименты *in-vivo* подтвердили улучшение работы мозга у крыс.

свойством Важным ДАБЦН настройка является управляемая конформационного равновесия в бицикле под конкретные задачи, в том числе и комплексообразование с катионами *d*-металлов, за счет введения различных заместителей. На этом свойстве биспидина основано действие лекарственных препаратов для лечения ряда неврологических заболеваний. В работе [77] показано, что ДАБЦН-содержащие компоненты осуществляют контроль передачи сигналов В синапсах. В исследованиях [78] замещенные биспидины рассматриваются в качестве активаторов АМРА-рецепторов, что позволяет нейродегенеративных использовать лекарства расстройств. ИХ как от Координационные соединения с катионами металлов на основе биспидина также нашли применение в сердечно-сосудистой фармакологии и, по некоторым исследованиям, играют важную роль в процессах, устраняющих сердечную [79]. Жесткий гидрофобность 3.7аритмию каркас И молекулы диазабицикло[3.3.1]нонан сделали их перспективными объектами исследования в ингибировании флавивирусов, в частности вируса энцефалита, при введении в молекулу биспидина аминокислотных остатков с гидрофобными заместителями [80]. Исследования [81] показали, что введение гетероатома в макроцикл краунэфира, который одновременно входил бы в другую структурную субъединицу молекулы, такую как биспидин, существенно увеличивает цитотоксическую активность соединения.

Синтез некоторых комплексных биспидин-содержащих соединений

Комплексообразование биспидинов с катионами металлов, как и его природного аналога спартеина, упомяутое ранее, исследуется учеными с момента его открытия. Это обусловлено хелатирующими свойствами молекулы, а также коформационными особенностями бицикла, в составе которого присутствуют две неподеленные пары электронов атомов азота, строго ориентированные, благодаря жесткому структурному каркасу [82]. Комплексные соединения биспидинов отличаются устойчивостью, а также высокой селективностью в виду неизменного объема координационного пространства [83, 84].

Координационные 3.7соединения, содержащие диазабицикло[3.3.1]нонановый фрагмент нашли широкое применение в современной химии. Так, они являются удобными объектами структурных исследований и конформационного поведения бициклических систем [61,85-86], в органическом синтезе они применяются для катализа таких важных процессов, как несимметричная альдольная конденсация [87], разделение оптически активных спиртов [88,89], окисление [90,91], С-С- и С-N-кросс-сочетание [92,93], реакции А_n-типа с кетонами [94], циклопропанирование [95] и других.

Первые работы, посвященные изучению комплексов биспидина с солями меди(II) и никеля(II) были выполнены еще в середине XX века. Соединения имели состав – 2:1 (*Me*:*L*) и строение, представленное на рис 28. [96].



Рисунок 28. Me = Ni, Cu; X = Cl, OAc.

В дальнейшем оказалось, что такой состав комплексов является скорее редкостью, в то время как в основном биспидины образовывали комплексные соединения состава 1:1. В особенности это характерно для замещенных молекул, имеющих гетероатомы (O,S,N). В последнее время большое количество работ

посвящено комплексообразованию с участием 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонанов составом металл : лиганд – 1:1 (молекулы а-д, рис. 29), [97].



Рисунок 29. Комплексные соединения биспидина а-д состава 1:1.

Авторами работы [97] было выделено и изучено комплексное соединение, синтезированное на базе 3,7-дибензил-1,5-дифенил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-она с хлоридом меди (II) состава 1:1 (рис. 29 б). По данным РСА проанализировано конформационное поведение биспидин-9-онового цикла молекулы. В комплексном соединении наблюдается конформационное состояние «кресло-кресло» 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонанового каркаса. Интересно, что валентный угол N–Cu–N уменьшен относительно тетраэдрического значения (109.5°) до 88.9(6)°, а углы N-Cu-Cl сильно отличаются между собой. Это обусловлено поворотом плоскости атомов Cl–Cu–Cl относительно плоскости N–Cu–N не на 90°, как при идеальной тетраэдрической координации, а на 64.8°. Исследования [98], посвященные этим же комплексным соединениям, показали, что увеличение объема заместителя при атоме азота в хлоридных комплексах приводит к существенному искажению тетраэдрической координации атома меди, а именно, уменьшению угла между плоскостями N—Cu—N и Cl—Cu—Cl и
уменьшению валентного угла Cl—Cu—Cl. Авторы исследования [99], определив структурный мотив этих комплексных соединений с различными противоионами, сделали предположение, что структура биспидиновых комплексов не зависит от природы галогена. Координационный полиэдр атома меди в такой молекуле представляет собой искаженный тетраэдр. Малое значение угла N—Cu—N (88.4°) связано со стерическими требованиями бициклического лиганда. В работе [98] была исследована структура комплексного соединения с хлоридом меди на базе 1,5-дибром-3,7-диметил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана состава 1:1, выделенного в кристаллическом состоянии в виде димера(рис. 29 в). Координационный полиэдр атома меди представляет собой искаженную тригональную бипирамиду.

Координационные соединения, в которых биспидин-содержащая молекула выступает в роли тетра-, пента- и гексадентатного лиганда подробно изучены в работе [100]. Показаны рентгеноструктурные данные И обсуждены конформационные особенности биспидинового фрагмента. Дипиридилзамещенные аналоги биспидина являются крайне перспективными соединениями для комплексообразования благодаря способности образовывать устойчивые координационные соединения с солями меди. В работах [101,102] показана применимость данных соединений в качестве ⁶⁴Cu^{II}-меченых фармпрепаратов в протонно эмиссионной томографии (ПЭТ). В работе [103] обсуждается синтез координационных соединений меди (II) на основе гексадентатных лигандов биспидин-замещенной пиколиновой кислоты. Показаны структурные особенности, электрохимия и комплексообразование в растворах (рис. 30).

37



Рисунок 30. Структуры координационных соединений меди (II) с гексадентатными лигандами дипиридил-замещенных биспидинов.

В этой работе получены в монокристаллическом состоянии исследованы методом ренгеноструктурного анализа два координационных соединения меди, в которых молекула замещенного биспидина выступает в роли N5O-гексадентатного лиганда. В обоих структурах биспидиновый фрагмент находится в конформации предполагалось, «кресло-кресло», а атомы меди, как И находятся В октаэдрическом окружении. Сделан вывод о том, что дипиридил-замещенные биспидины – это прекрасно предорганизованные структуры для координации некоторыми переходными металлами, в частности меди (II), что также делает их крайне перспективными соединениями в создании маркеров для протонно эмиссионной томографии.

3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-содержащие соединения давно известны своей ярковыраженной биологической активностью (входят в состав природных алкалоидов, лекарственных средств, таких как цитизин, пахикарпин и т.д.), а также являются удобными модельными объектами для изучения конформационных особенностей и стереохимии бициклических систем. На их основе разработано и применяется большое колическтво координационных соединений с катионами металлов. a также создаются такназываемые супрамолекулярные гели (СМГ) – полимерные материалы нового поколения,

38

способные менять свою структуру, а, следовательно, и свойства, под действием различных внешних факторов (температура, кислотность среды, наличие катиона или аниона и т.п.) [104,105].

Помимо биологической активности молекулы, комплексные соединения, содержащие ДАБЦН-фрагмент в качестве лиганда, проявляют высокую фотокаталитическую активность благодаря высоким квантовым выходам люминесценции и долгому пребыванию в возбужденном состоянии. В работе [106] описан синтез и комплексообразование производных биспидинов с катионами Ru^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} . $Ru(\mu-L3)Cu(NCCH_3)](PF_6)_4$ демонстрирует высокую фотокаталитическую активность в реакции азиридирования стирола.

1.4 Выводы из литературного обзора

Обзор литературы показал, что азакраун-эфиры являются объектами пристального внимания российских и зарубежных исследователей. Интерес к обусловлен способностью азакраун-эфирам образовывать устойчивые координационные соединения с солями s- и d-металлов сложной структурной организации, а также постоянно развивающимися областями применения этих соединений. Из анализа литературных источников ясно, что активно развиваются направления синтеза как самих макроциклов, так и комплексных соединений на их основе. В разделе 1.3 показана перспективность исследований биспидинкаркасу макроциклов благодаря жесткому содержащих молекулы И хелатирующим свойствам при катионном комплексообразовании, а также в виду высокой биологической активности этих соединений. Как было отмечено, в литературных источниках отсутствуют работы, посвященные комплексообразованию макроциклов, объединяющих азакраун-эфирный и 3,7диазабицикло[3.3.1]нонаноновый фрагмент в рамках одной молекулы.

В виду вышесказанного получение таких соединений, их характеризация совокупностью физико-химических методов, исследование их катионного комплексообразования с солями *s*- и *d*-металлов в сравнении с исследованными ранее азакраун-эфирами и биспидинами является актуальной и интересной задачей.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Синтез производных аза-14-краун-4-эфиров с различными структурными субъединицами

Исходными реагентами для синтеза органических соединений производных азакраун-эфиров с различными структурными субъединицами – были следующие реактивы: салициловый альдегид, тиомочевина, дихлордиэтиловый эфир, ДМФА марки «ч.д.а.», К₂CO₃, КІ, кислота соляная, ацетоуксусный эфир марки «х.ч.» и «ч.д.а.», спирт этиловый. Колоночную хроматографию проводили на нейтральном сорбенте Al₂O₃, элюент – этилацетат: гексан (2:1). Для тонкослойной хроматографии использованы пластины Silufol UV-254, проявление парами иода.

Для синтеза координационных соединений были использованы следующие соли: $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $CoBr_2$, $Cu(ClO_4)_{2*}6H_2O$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, $CuBr_2 \cdot 2H_2O$, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, $ZnCl_2$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $HgCl_2$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $LiNO_3 \cdot 3H_2O$ марки «х.ч.».

1,5-бис(2-формилфенокси)-3-оксапентан (диальдегид) (соединение (I*) - прекурсор дальнейших соединений)

В круглодонной трехгорлой колбе (600 мл), снабженной обратным холодильником, капельной воронкой и механической мешалкой, смешивают 40 г (0,33 моля) салицилового альдегида (либо 0,29 моль 2-дигидроксиацетофенона, в случае целевого синтеза дикетона), 300 мл ДМФА, 45,5 г (0,33 моля) мелко растертого, прокаленного K₂CO₃ и 51,5 г (0,31 моля) КІ. Цвет раствора меняется с бледно-желтого на лимонно-желтый. Реакционную смесь нагревают до 80-90°С и, прикапывают постоянную температуру, поддерживая при постоянном перемешивании в течении 10-15 мин 23,6 г (0,17 моля) дихлордиэтилового эфира и перемешивают 10 часов при 120-130°С. Цвет реакционной смеси становится зелено-коричневым. После этого реакционную массу охлаждают до комнатной температуры, выливают в 1000 мл ледяной воды и ставят в холодильник на 9-11 часов. Выпавшие серо-коричневые кристаллы отфильтровывают на воронке

Бюхнера, промывают водой и высушивают. Высушенные кристаллы (~20 г) растворяют при нагревании в минимальном количестве смеси этилацетата с гексаном (1:2) (~50 мл), теплый раствор пропускают через колонку с оксидом алюминия (l = 5 см, d = 4 см), при остывании из него выпадают белые игольчатые кристаллы. Затем колонку промывают ~200 мл смеси этилацетата с гексаном (1:4). Из раствора выпадают бледно-желтые кристаллы соединения VI (I*) в количестве 44.7г 1,5-бис(2-формилфенокси)-3-оксапентана [107], $T_{пл}$ =74-76° С. Выход целевоего продукта – 76.0%.

8,11,14-триокса-22,24,25-триазатетрацикло[19.3.1.0^{2,7}.0^{15,20}]пентакоса-2,4,6,15(20),16, 18-гексаен-23-тион (азакраун-эфир I)

Синтез соединения осуществлен согласно методике, описанной в [49]. В плоскодонную колбу на 250 мл, снабженную обратным холодильником, помещают раствор 5.0 г (15.9 ммоль) диальдегида (I*), 1.21 г (15.9 ммоль) тиомочевины и 1.22 г (15.9 ммоль) ацетата аммония в 45 мл спирта, перемешивают 3 дня при 20° С. Образующиеся кристаллы отделяют промыванием на фильтре Шотта сперва спиртом (10-15 мл), далее холодным диэтиловым эфиром (10-15 мл). Получают 4.8 г соединения I в виде белых кристаллов. $T_{nл} = 188-190$ °C.

Выход целевоего продукта – 85.2%.

23-фенил-8,11,14-триокса-25-азатетрацикло[19.3.0^{2,7}.0^{15,20}]пентакоза-1(25),2,4,6,15(20), 16,18,21,23-нонаен (азакраун-эфир II)

В основе методики синтеза соединения II лежит схема, описанная в [108]. В плоскодонную колбу (на 100 мл), снабженную обратным холодильником, помещают 1.06 г (0.01 моль) бензальдегида, 3.45 г. (0.01 моль) дикетона и 10 г. (0.013 моль) сухого ацетата аммония, в 50 мл ледяной уксусной кислоты. Затем реакционную смесь нагревают до 80°С и перемешивают в течение 7 часов. К полученному раствору добавляют раствор соды до pH=7, затем экстрагируют этилацетатом (2 порции по 100 мл), сушат над сульфатом магния, излишки растворителя отгоняют на роторном испарителе. Полученный

концентрированный раствор в виде масла пропускают через колонку с оксидом алюминия (l = 30 см, d = 2 см, элюент - этилацетат). При остывании из раствора выпадают светло-желтые кристаллы. Получают 6,8 г. азакраун-эфира II. T_{nn} =177-178°C.

Выход целевоего продукта – 64.7 %.

Этиловый эфир 23-оксо-8,11,14-триокса-25-азатетрацикло[19.3.1.0^{2,7}.0^{15,20}] пентакоса-2,4,6,15(20),16,18-гексаен-22-карбоновой кислоты (азакраун-эфир III)

В основе методики синтеза соединения III лежит схема, описанная в [51]. В плоскодонную колбу (на 250 мл), снабженную обратным холодильником, помещают 0,01 моль диальдегида I* и 0,015 моль ацетата аммония. В отличае от методики, предложенной в [51] в качестве растворителя использовали чистый этанол (50 мл). Реакционную смесь нагревают (до растворения диальдегида I*, ~75-80°С) и прикапывают при перемешивании 0,01 моль ацетоуксусного эфира. Затем реакционную смесь перемешивают в течение 72 часов и оставляют на сутки. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают смесью этилацетата и гексана (1:1). Получают 9.1г азакраун-эфира III в виде белых кристаллов с T_{nn} =197-199°С.

Выход целевоего продукта - 75.8 %.

8,11,14-триокса-25-азатетрацикло[19.3.1.0^{2,7}.0^{15,20}]пентакоса-2,4,6,15(20),16,18-гексаен-23-он (азакраун-эфир IV)

В плоскодонную колбу, снабженную обратным холодильником, помещают смесь 1 г (0.0024 моль) ацилированного азакраун-эфира II в 10 мл HCl (1:1) и кипятят в течение 3 часов. После добавляют насыщенный раствор соды до нейтральной среды, экстрагируют хлороформом (3×70 мл). Экстракт сушат над MgSO₄. Хлороформ отгоняют, а остаток перекристаллизовывают из спирта. Выделяют 1.16 г соединение III в виде белых кристаллов с $T_{nn} = 189 - 190^{\circ}$ С (из этанола), Rf = 0,34 (силуфол, этилацетат) [109].

Выход целевоего продукта – 70.0 %.

23,25-ди(2-пиридинил)-8,11,14-триокса-24,27-диазапентацикло [19.5.1.1^{22,26}.0^{2,7}.0^{15,20}]окта-коса-2,4,6,15(20),16,18-гексаен-28-он (Биспидин-9оназакраун-эфир V)

В основе методики синтеза соединения V лежит схема, описанная в [110]. В плоскодонную колбу (50 мл), снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой, помещают 0.01 моль (3.35г) азакраун-эфира III, 0.02 моля (1.55 г) сухого ацетата аммония, 30-35 мл безводного спирта и при перемешивании вносят 0.02 моля (V = 2мл; $\rho = 1.121$) α -пиридинальдегида. Реакционная смесь перемешивается при комнатной температуре в течение 9 суток в атмосфере аргона. Модификация данной методики заключается в увеличении времени протекания реакции и её проведении в атмосфере инертного газа. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из этилацетата со спиртом. Выделяют 0.41 г светло-желтых кристаллов соединения V, с $T_{nn} = 179-181^{\circ}$ C, Rf = 0.46 (силуфол, этилацетат).

Выход целевоего продукта – 14.2%.

Предложенные модификации методик [49,51,108-110] позволили увеличить выход целевых продуктов, впервые получить аза-14-краун-4-эфира V с дипиридилбиспидиновым фрагментом, а также впервые выделить соединения IV в виде монокристаллов.

Серия соединений I-V использованы в качестве лигандов в следующей части диссертационной работы – реакциях комплексообразования с солями *s*-и *d*-металлов.

2.2.1 Синтез координационных соединений солей металлов с азакраунэфиром I

Синтез $NiL^{1}_{2}Br_{2} * 2H_{2}O$ (I-a)

К горячему раствору 0.074 г (0.2 ммоль) азакраун-эфира I в 2 мл хлороформа добавляют 0.027 г (0.1 ммоль) трехводного хлорида никеля (II) в 3 мл смеси растворителей ацетон – спирт (1:1). Мелкокристаллический осадок, образующийся через 2-3 суток, отфильтровывают, промывают растворителем и сушат при комнатной температуре до постоянной массы. Получают 0.025 г зеленых кристаллов комплекса I-а состава Ni L^{1}_{2} Br₂ * 2H₂O.

Выход целевоего продукта - 75.0 %.

Синтез Си $L^{1}Br_{2}$ (I-b)

К горячему раствору 0.037 г (0.1 ммоль) азакраун-эфира I в 2 мл хлороформа добавляют 0.022 г (0.1 ммоль) бромида меди (II) в 2 мл ацетона. Кристаллический осадок, образующийся через 2-3 суток, отфильтровывают, промывают растворителем и сушат в эксикаторе при комнатной температуре до постоянной массы. Получают 0.018 г желтого порошка комплекса I-b состава Cu L^1 Br₂.

Выход целевоего продукта – 61.1 %.

Синтез $Mn L^1 Cl_2 * H_2 O (I-c)$

К горячему раствору 0.037 г (0.1 ммоль) азакраун-эфира I в 2 мл хлороформа добавляют 0.02 г (0.1 ммоль) четырехводного хлорида марганца (II) в 3 мл смеси растворителей ацетон – хлороформ (1:1). Осадок в виде порошка, образующийся через 24 часа, отфильтровывают, промывают растворителем и сушат при комнатной температуре до постоянной массы. Получают 0.019 г светло-салатовых кристаллов комплекса I-с состава Mn L^1 Cl₂*H₂O.

Выход целевоего продукта – 63.7 %.

Синтез ZnL¹Cl₂*H₂O (I-d)

К горячему раствору 0,037 г (0.1 ммоль) азакраун-эфира I в 2 мл хлороформа добавляют 0.013 г (0.1 ммоль) хлорида цинка (II) в 5 мл этанола (абсолютизированный). Мелкокристаллический осадок, образующийся через 24 часа, отфильтровывают, промывают растворителем и сушат при комнатной температуре до постоянной массы. Получают 0.025 г светло-желтых кристаллов комплекса I-d состава $ZnL^1Cl_2*H_2O$.

Выход целевоего продукта - 72.0 %.

Синтез $CuL^{1}Ac_{2}*H_{2}O$ (I-е)

К горячему раствору 0,037 г (0.1 ммоль) азакраун-эфира I в 2 мл хлороформа добавляют разогретый раствор 0.02 г (0.1 ммоль) моногидрата ацетата меди (II) в 3 мл ацетона. Кристаллический осадок, образующийся через 48 часов, отфильтровывают, промывают растворителем и сушат при комнатной температуре до постоянной массы. Получают 0.015 г светло-желтых кристаллов комплекса I-е состава CuL¹Ac₂*H₂O.

Выход целевоего продукта – 45.0 %.

2.2.2 Синтез координационных соединений солей металлов с азакраунэфиром II *Синтез Li L² NO₃ (II-a)*

К горячему раствору 0.05 г (0.12 ммоль) азакраун-эфира II в 5 мл ацетона, приливают при перемешивании разогретый раствор 0.015 г (0.12 ммлоь) трехводного нитрата лития в 4 мл спирта. Реакционную смесь оставляют при комнатной температуре на 3 суток. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают небольшим количеством эфира, затем сушат в эксикаторе. Получают 0.030 г. бледно-желтых кристаллов соединения II-а.

Выход целевоего продукта - 75.8 %.

Синтез Си L^2 Cl₂ (II-b)

К раствору 0.05 г (0.12 ммоль) азакраун-эфира II в 5 мл ацетона, приливают при перемешивании разогретый раствор 0.02 г хлорида меди (II) (0.12 ммлоь) в 3 мл спирта. Реакционную смесь оставляют остывать и выдерживали при комнатной температуре на 3 суток. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают небольшим количеством спирта, затем сушат в эксикаторе до постоянной массы. Получают 0.024 г. светло-зеленых кристаллов соединения II-b. Выход целевоего продукта – 66.3 %.

Синтез Со L² Cl_{2*}2H₂O (II-c)

К раствору 0.05 г (0.12 ммоль) азакраун-эфира II в 5 мл ацетона, приливают при перемешивании разогретый раствор 0.03 г (0.12 ммлоь) хлорида кобальта (II) в 3 мл ацетона. Реакционную смесь оставляют остывать и выдерживают при комнатной температуре на 2 суток. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают небольшим количеством эфира, затем сушат в эксикаторе до постоянной массы. Получают 0.036 г. светло-зеленых кристаллов соединения II-с. Выход целевоего продукта – 71.9 %.

2.2.3 Синтез координационных соединений солей металлов с азакраунэфиром III *Синтез CoL³Br₂*2H₂O (III-а)*

К раствору 0.05 г (0.12 ммоль) азакраун-эфира III в 4 мл хлороформа приливают раствор 0.04 г (0.12 ммоль) бромида кобальта (II) в 3 мл ацетона. Полученный гомогенный раствор синего цвета оставляют на 3 суток при комнатной температуре. Выпавшие кристаллы светло-голубого цвета отфильтровывают и высушивают в эксикаторе до постоянной массы. Получено 0.069 г комплексного соединения III-с.

Выход целевоего продукта – 83.5 %.

Синтез Си L^3 Br₂ (III-b)

К раствору 0.1 г (0.24 ммоль) азакраун-эфира III в 4 мл хлороформа приливают раствор 0.057 г (0.24 ммоль) бромида меди (II). Полученный гомогенный раствор темно-зеленого цвета оставляют на 2 суток при комнатной температуре. Выпавшие кристаллы зеленого цвета отфильтровывают и промывают небольшим количеством диэтилового эфира. Получено 0.092 г координационного соединения Cu L^3 Br₂.

Выход целевоего продукта – 60.4 %.

Синтез Cu2L³Br₂ (III-c)

К раствору 0.1 г (0.24 ммоль) азакраун-эфира III в 4 мл хлороформа приливают раствор 0.03 г (0.12 ммоль) бромида меди (II). Полученный гомогенный раствор темно-зеленого цвета оставляют на 2 суток при комнатной температуре. Выпавшие кристаллы светло-зеленого цвета отфильтровывают и промывают небольшим количеством диэтилового эфира. Получено 0.083 г координационного соединения $Cu_2L^3Br_2$.

Выход целевоего продукта – 66.0 %.

Синтез FeL³Cl₃(III-d)

К раствору 0.1 г (0.24 ммоль) азакраун-эфира III в 4 мл хлороформа приливают раствор 0.06 г (0.24 ммоль) хлорида железа (III) в 5 мл ацетона. Полученный гомогенный раствор темно-коричневого цвета оставляют на 2 суток при комнатной температуре. Выпавшие кристаллы темно-коричневого цвета отфильтровывают, промывают диэтиловым эфиром и высушивают в эксикаторе до постоянной массы. Получено 0.090 г комплексного соединения III-d. Выход целевоего продукта – 76.0 %.

Синтез CoL³Cl₂*H₂O (III-е)

К раствору 0.05 г (0.12 ммоль) азакраун-эфира III в 4 мл хлороформа приливают раствор 0.028 г (0.12 ммоль) хлорида кобальта III) в 3 мл ацетона. Полученный гомогенный раствор голубого цвета оставляют на 3 суток при комнатной температуре. Выпавшие кристаллы темно-зеленого цвета отфильтровывают, промывают диэтиловым эфиром и высушивают в эксикаторе до постоянной массы. Получено 0.048 г комплексного соединения III-е. Выход целевоего продукта – 47.1 %.

Синтез ($Ni_3(NO_3)4 L^3_4$]2NO₃) (III-f)

К раствору 0.1 г (0.24 ммоль) азакраун-эфира III в 5 мл хлороформа приливают раствор 0.07 г (0.24 ммоль) нитрата никеля (II) в 5 мл этилового спирта. Полученный гомогенный раствор светло-зеленого цвета оставляют на 3 суток при комнатной температуре. Выпавшие кристаллы сиреневого цвета отфильтровывают и высушивают в эксикаторе до постоянной массы. Монокристалл для PCA отбирают из числа выделенных кристаллов. Получено 0.023 г комплексного соединения III-f.

Выход целевоего продукта – 44.7 %.

2.2.4 Синтез координационных соединений солей металлов с азакраунэфиром IV

Синтез NiL⁴Cl₂ (IV-а)

К раствору 0.1 г (0.29 ммоль) азакраун-эфира IV в 3 мл ДМФА приливают раствор 0.07 г (0.029 ммоль) хлорида никеля (II) в 3 мл ДМФА. Полученный гомогенный раствор бледно-желтого цвета оставляют на 4 суток при комнатной температуре. Кристаллизация комплексного соединения начинается после удаления 70% растворителя. Выпавшие кристаллы желтого цвета отфильтровывают и высушивают в эксикаторе до постоянной массы. Получено 0.133 г комплексного соединения IV-а.

Выход целевоего продукта - 76.5 %.

Синтез $CuL^4(ClO_4)_2 C_3H_6O$ (IV-b)

К раствору 0.1 г (0.29 ммоль) азакраун-эфира IV в 3 мл ДМФА приливают по каплям раствор 0.1 г перхлората меди (II) (0.029 ммоль) в 4 мл ДМФА. Полученный раствор светло-зеленого цвета оставляют на 4 суток при комнатной температуре. Выпавшие кристаллы светло-желтого цвета отфильтровывают и высушивают в эксикаторе до постоянной массы. Получено 0.146 г комплексного соединения IV-b.

Выход целевоего продукта - 73.0 %.

Синтез CuL⁴Br₂ «H₂O (IV-c)

К раствору 0.1 г (0.29 ммоль) азакраун-эфира IV в 3 мл хлороформа приливают по каплям раствор 0.07 г (0.029 ммоль) бромида меди (II) в 4 мл спирта при перемешивании в течение 0.5 часа. Полученный раствор оставляют на 5 суток при комнатной температуре. Выпавший порошок зеленого цвета отфильтровывают и высушивают в эксикаторе до постоянной массы. Получено 0.035 г комплексного соединения IV-с.

Выход целевоего продукта – 20.0 %.

Синтез CuL⁴Br (IV-d)

К раствору 0.1 г (0.29 ммоль) азакраун-эфира IV в 3 мл хлороформа приливают по каплям раствор 0.04 г (0.029 ммоль) бромида меди (I) в 3 мл ацетона при перемешивании в течение 1 часа. Полученный раствор оставляют на 5 суток при комнатной температуре. Выпавший порошок зелено-желтого цвета отфильтровывают, промывают небольшим количеством эфира и высушивают в эксикаторе до постоянной массы. Получено 0.030 г комплексного соединения IV-d. Выход целевоего продукта – 21.5 %.

Синтез CoL⁴ Br₂ «H₂O (IV-е)

К раствору 0.1 г (0.29 ммоль) азакраун-эфира IV в 3 мл хлороформа приливают раствор 0.09 г (0.029 ммоль) бромида кобальта (II) в 5 мл ацетона при перемешивании в течение 1 часа. Полученный раствор оставляют на 5 суток при комнатной температуре. Выпавший мелкокристаллический порошок зеленого цвета отфильтровывают, промывают небольшим количеством эфира и высушивают в эксикаторе до постоянной массы. Получено 0.056 г комплексного соединения IV-е.

Выход целевоего продукта – 33.0 %.

2.2.5 Синтез координационных соединений солей металлов с азакраунэфиром V *Синтез [Co(L⁵) (H₂O)][CoCl4] (V-a)*

К разогретому до 50° С раствору 0.03 г (0.06 ммоль) азакраун-эфира V в 15 мл ацетона приливают при перемешивании разогретый до той же температуры раствор 0.01 г (0.12 ммоль) хлорида кобальта (II) в 5 мл ацетона. Полученный раствор оставляют на 3 суток при комнатной температуре, затем реакционную смесь с образовавшимися кристаллами выдержали еще 1 сутки при температуре – 12 °C. Выпавшие кристаллы темно-зеленого цвета отфильтровывают, промывают небольшим количеством ацетона и высушивают в эксикаторе до постоянной массы. Монокристалл для PCA отбирают из числа выделенных кристаллов. Получено 0.033 г комплексного соединения V-а.

Выход целевоего продукта – 74.2 %.

Синтез [$Cu(L^5)$ (H_2O)] (ClO_4)₂·2 H_2O (V-b)

К разогретому до 50° С раствору 0,011 г (0,02 ммоль) азакраун-эфира V в 5 мл ацетона приливают при перемешивании разогретый до той же температуры раствор 0.01 г перхлората меди (II) (0.03 ммоль) в 5 мл ацетона. Полученный раствор оставляют на 3 суток при комнатной температуре. Выпавшие кристаллы голубого цвета отфильтровывают, промывают небольшим количеством ацетона и высушивают в эксикаторе до постоянной массы. Монокристалл для PCA отбирают из числа выделенных кристаллов. Получено 0.014 г комплексного соединения V-b.

Выход целевоего продукта – 74.0 %.

Синтез $[Zn(L^5)Cl_2] \cdot C_2H_5OH(V-c)$

К разогретому до 50° С раствору 0,011 г (0.02 ммоль) азакраун-эфира V в 5 мл ацетона приливают при перемешивании разогретый до той же температуры раствор 0.01 г (0.07 ммоль) хлорида цинка (II) в 5 мл этилового спирта (абсолютизированного). Полученный раствор оставляют на 3 суток при комнатной температуре. Выпавшие кристаллы бледно-желтого цвета отфильтровывают, промывают небольшим количеством эфира и высушивают в эксикаторе до постоянной массы. Монокристалл для РСА отбирают из числа выделенных кристаллов. Получено 0.011 г (78 %) комплексного соединения V-с. Выход целевоего продукта – 78.0 %.

Синтез $[Hg(L^5)(Cl)_2]$ (V-d)

К разогретому до 50° С раствору 0.011 г (0.02 ммоль) азакраун-эфира V в 10 мл этанола приливают при перемешивании разогретый до той же температуры раствор 0.01 г хлорида ртути (II) (0.03 ммоль) в 5 мл этилового спирта (абсолютизированного). Полученный раствор оставляют на 2 суток при комнатной температуре. Выпавшие игольчатые бледно-желтые кристаллы отфильтровывают, промывают небольшим количеством эфира и высушивают в эксикаторе до постоянной массы. Монокристалл для РСА отбирают из числа выделенных кристаллов. Получено 0.012 г комплексного соединения V-d. Выход целевоего продукта – 74.6 %.

Синтез $[L^{5}(H_{2}O)Ni(NO_{3})Ni(H_{2}O)L^{5}](ClO_{4})_{3} \cdot 0.7 C_{2}H_{5}OH (V-e)$

К разогретому до 50° С раствору 0.0198 г (0.036 ммоль) азакраун-эфира V в 10 мл этанола приливают при перемешивании разогретый до той же температуры раствор 0.01 перхлората никеля (II) (0.027 ммоль) в 10 мл этилового спирта (абсолютизированного) в присутствии нескольких капель HNO_{3к}. Полученный раствор оставляют на 2 суток при комнатной температуре. Выпавшие пластинчатые кристаллы бледно-розового цвета отфильтровывают, промывают небольшим количеством эфира и высушивают в эксикаторе до постоянной массы. Монокристалл для PCA отбирают из числа выделенных кристаллов. Получено 0.009 г комплексного соединения V-d.

Выход целевоего продукта – 14.8 %.

2.3 Методы анализа полученных органических и координационных соединений

Исследования методом ЯМР ¹Н спектроскопии

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) – являестя классическим методом определения состава и строения как простых соединений, так и сложных молекулярных ансамблей, в том числе макрогетероциклических и супрамолекулярных. Применение метода ЯМР основано на исследовании магнитных свойств ядер атомов, а именно том, что ядра некоторых атомов резанируют на характеристичных частотах, оказываясь в магнитном поле. Резонанстные частоты, проявляющиеся в радиочастотном диамазоне спектра, характеризуют не только природу самого ядря атома, но также могут нести информацию о положении данного атома и его окружению в молекуле.

В настоящей работе данные ЯМР ¹Н полученны для азамкроциклов I-V. Спектры регистрировали на спектрометрах Bruker DPX-400 с рабочей частотой 399.78 МГц, Brucker WP-400 с рабочей частотой 400 МГц и Bruker AMX-400 с рабочей частотой 400.1 МГц в растворах DMSO-d₆ и CDCl₃, внутренний стандарт – TMC.

Спектр ЯМР ¹Н для *соединения I**, δ, м. д. (Ј, Гц): 4.0 (CH2(C2,4),т,2H), 4.2 (CH2(C1,5),т,2H), 7.0 (CH (C4,4'),т,2H), 8.5 (CH (C5,5'),т,2H), 7.8 (CH (C3,3',6,6'),т,2H).

Спектр ЯМР ¹Н для *соединени I*, δ, м. д. (Ј, Гц): 3.91 (3Н, м, ОСН2, NH-25); 4.00 (4Н, м, ОСН2); 4.14 (2Н, м, ОСН2); 5.27 и 5.30 (1Н каждый, оба д, 3J=1.1, H-1,21); 6.90, 6.94, 7.25 и 7.31 (2Н каждый, ABCD-система, 3J=7.6 и 7.2, 8.2, 7.2, 8.2 и 7.6, H-4,18, H-6,16, H-3,19 и H-5,17 соответственно); 7.94 (2Н, д, 3J=1.1, с, H-22,24).

Спектр ЯМР ¹Н для *соединения II*, δ, м.д. (Ј, Гц)) d: 3.74 (m, 4 H, H-9, H-13), 4.06 (m, 4 H, H-10, H-12), 7.00 (td, 2 H, H-4, H-18, 3*J* 7.5 Hz, 5*J* 1.0 Гц), 7.04 (d, 2 H, H-6, H-16, 3*J* 8.0 Гц), 7.35 (d, 2 H, H-3, H-19, 3*J* 7.5 Гц), 7.38 (t, 2 H, H-5, H-17, 3*J* 7.5

Гц, 5*J* 1.5 Гц), 7.36 (m, 2 H, H-31, H-27), 7.48 (m, 1H, H-29), 7.54 (m, 2 H, H-30, H-28), 7.59 (s, 2 H, H-22, H-24).

Спектр ЯМР ¹Н для *соединения III*, δ, м.д.: 1.06 (3H, т, ³J 7.1 Гц, CH₂<u>CH</u>₃), 2.62 (1H, д.д., ³J 14.1, ²J 2.02 Гц, Н²⁴е), 3.29 (1H, NH, ушир.с.), 3.80-4.28 (м, 8H и 3H, OCH₂CH₂O и H^{1,21,24}, соотв.), 4.37 (к, 2H, ³J 7.1 Гц, <u>CH</u>₂CH₃), 6.75-7.60 (м, 8Н^{аром}). C₂₄H₂₇NO₆.

Спектр ЯМР ¹Н для *соединения IV*, δ, м.д.: 0.82 d (3H, J = 5.7 Гц), 2.57 d.d (1H, 24-Heq, 2 J = 13.5, 3 J = 2.2 Гц), 3.10 br.s (1H, NH), 3.30 m (1H, 22-H), 3.35–4.25 m (11H, 1-H, 9-H, 10-H, 12-H, 13-H, 21-H, 24-H), 6.77 d (2H, 6-H, 16-H, J = 8.14 Гц), 6.85 br.s (2H, 4-H, 18-H), 7.09–7.20 m (4H, 3-H, 5-H, 17-H, 19-H).

Спектр ЯМР ¹Н для *соединения V*, δ, м.д. (J, Гц): 3.36 (т, 2H, J= 1.0 Гц, H – 22,26); 3,39 – 4,12 (м, 9H, O-CH2-CH2-O, NH); 4,41 и 4,58 (оба т., 2Н каждый, H-1, 21,23,25); 4,77 (ушир. сигнал, 1H, NH); 6,16 – 7,05 (8H, ABCD – система, J = 7,7 и 8,0 Гц, H – 3,4,5,6,16,17,18,19); 7.20 (м, 4H, H-β- пир.); 7,50 (т, 2H; H- γ- пир, J = 6,7 Гц); 8, 73 (д, 2H; J = 4,0; H – α-пир).

Исследования методом масс-спектрометрии

Масс-спектрометрия является наиболее также классическим И чувствительным методом характеризации и количественного определения новых органических соединений. Она представляет собой физико-химический метод, основным принципом которого является достаточно мягкая ионизация молекул образца и последующее разделение и детектирование ролученных отрицательных или положительных ионов. С помощью масс-спектрометрии можно сделать вывод о молекулярной массе исследуемого соединения, а также, в некоторых случаях, о его составе и структуре. Масса самого тяжелого иона в спектре, как правило, соответствует молекулярной массе анализируемого соединения [111]. LC/MSD – методика, сочетающая в себе возможности физического разделения жидкостной хроматографии (или ВЭЖХ) с возможностями масс-анализа массспектрометрии (МС).

Масс-спектр соединения I-V получали на хромато-масс спектрометре Agilent 1100 SERIES с детекторами DAD (диодная матрица), ELSD и массспектрометром LC/MSD, режим ионизации – электрораспыление.

Масс-спектр для *соединения I*, cm/z (I отн, %): 371 [M]+ (27), 338 (38), 311 (95), 296 (64), 251 (46), 148 (53), 146 (92), 131 (72), 122 (68), 121 (100), 120 (55), 91 (54), 77 (77), 76 (89). C₁₉H₂₁N₃O₃S.

Масс-спектр для *соединения II*, cm/z (I отн, %): 410 [M + H]⁺. С₂₇H₂₃NO₃

Масс-спектр для *соединения III*, m/z (I отн, %): 425 (9) [M]⁺, 310 (10), 247 (23), 131 (52), 121 (43), 91 (69), 77 (34), 43 (100).

Масс-спектр для *соединения IV*, m/z (I отн, %): 367 (56) [M]⁺, 352 (5), 339 (7), 310 (25), 297 (20), 279 (12), 251 (31), 180 (14), 148 (27), 131 (61), 211 (52), 105 (37), 91 (100), 77 (78). C₂₁H₂₂NO₄.

Масс-спектр для *соединения* V cm/z(ESI) 551, $[M+H]^+$, соответствующий бруттоформуле C₃₃H₃₄N₄O₄.

Исследования методами элементного анализа.

Элементный анализ – физико-химическая методика, которая позволяет определять содержание основных органических компонентов в пробе, минуя классический постадийные химические методы, что значительно ускоряет данный процесс. Принцип данного метода заключается в сжигании известного колличесва пробы в потоке чистого кислорода, объем которого также точно известен, и в последующей колличественной регистрации продуктов этого окисления [112].

Химический анализ на углерод, водород, азот и кислород проводили микрометодами в аналитической лаборатории РУДН на с помощью СНNO анализатора EuroEA Elemental Analyser. В работе представлены усреднённые процентного содержания элементов, полученные значения В результате определенной нескольких экспериментов сходимости. Для определения полуколичественного содержания металла в образце комплексных соединений полуколичественного использовался метод энергодисперсионного анализа на РЭМ 3D. Quanta Исследования комплексных соединений методом рентгенофлуоресцентного анализа проведены лабораторном спектрометре Orbis Micro-XRF Analyzer. Для возбуждения выхода вторичного излучения атомов образцов никеля В составе использовали монохроматическое излучение (ускоряющее напряжение 30 кВ, ток 300 мА). Для записи спектров флуоресцентного излучения применяли кремниевый энергодисперсионный детектор. Исследуемый образец был закреплен на подвижную платформу и загружен в вакуумную камеру (0.5 торр). Обработка полученных спектров проведена с помощью лицензионного пакета программ EDAX Orbis Vision [113].

Для *соединения II* найдено (%): С 79.17; Н 5.58; N 3.46. Вычисленно для C₂₇H₂₃NO₃ (%): С 79.20; Н 5.66; N 3.42.

Для *соединения III* найдено (%): С 67.57; Н 6.67; N 3.18. Вычисленно для C₂₄H₂₇NO₆. (%): С 67.75; Н 6.40; N 3.29.

Для *соединения IV* найдено (%) С 71.57; Н 7.01; N 3.68. Вычисленно для С₂₁Н₂₂NO₄. (%): С 71.91; Н 6.86; N 3.81.

Для *соединения V* найдено (%) С 72.36; Н 6.05; N 11.05. Вычисленно для C₃₃H₃₂N₄O₄. (%): С 72.26; Н 5.84; N 10.22.

Таблица №1. Состав комплексных соединений азакраун-эфира I по данным элементного анализа.

Соед		Элементн	Состав	
инен	Соль	Найдено. %	Вычислено. %	KOMEJEKCOP
ие				ROMINICKOB
La	NiBr ₂ .	C 43.77; H 4.49; N 8.26	C 42.96; H 4.56; N 7.62	$NiL_{2}^{1}Br_{2}$ ·
1-a	$3H_2O$			$2H_2O$
I-b	CuBr ₂	C 40.25; H 4.94; N 8.59	C 39.35; H 3.53; N 8.06	$\operatorname{Cu} L^1 \operatorname{Br}_2$
I-c	MnCl ₂ ·	C 44.41; H 4.34; N 8.55	C 45.89; H 4.23; N 8.45	$Mn L^1Cl_2 H_2O$
10	$4H_2O$			

I-d	ZnCl ₂	C 43.66; H 4.30; N 8.91	C 44.8; H 4.1; N 8.3	$ZnL^1Cl_2*H_2O$
I-e	CuAc ₂ *	C 45.13; H 5.08; N 9.47;	C 46.09; H 2.26; N 7.14;	$CuL^1Ac_2*2H_2O$
	$\Pi_2 O$			

Таблица №2. Состав комплексных соединений азакраун-эфира II по данным элементного анализа.

Соеди	Corr	Элементн	Состав		
нение	Соль	Найдено. % Вычислено. %		комплексов	
II-a	LiNO ₃	C 67.56; H 4.85; N	C 67.79; H 4.86; N	$\text{Li} L^2 \text{NO}_3$	
		5.71	5.85		
II-b	$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	C 60.39; H 4.77; N	C 59.66; H 4.27; N	$Cu L^2 Cl_2$	
n o		2.57	2.58		
II-c	CoCl ₂ ·6H ₂ O	C 56.01; H 4.27; N	C 56.34; H 4.69; N	$C_0 I^2 Cl_2 H_2 O$	
11-C		2.42	2.43		

Таблица №3. Состав комплексных соединений азакраун-эфира III по данным элементного анализа.

Соеди	Соль	Элементн	ый состав	Состав		
нение	СОЛВ	Найдено. % Вычислено. %		комплексов		
Ша	CoBr ₂	C 44.60; H 4.20; N 2.1;	C 44.70; H 4.19; N 2.17;	$C_{0}I^{3}Pr \cdot 2H_{0}$		
111-a		Br 24.80	Br 24.83	$COL BI_2 2\Pi_2 O$		
	CuBr ₂	C 44.35; H 3.89; N	C 44.38; H 4.16; N 2.16;			
III-b	(1:1) 2.11;		Br 24.66	$\operatorname{Cu} L^3 \operatorname{Br}_2$		
		Br 26.87				
Шс	CuBr ₂	C 49.61; H 5.00; N	C 49.04; H 4.23; N 2.38;	$Cu2I^{3}Br_{2}$		
111-C	(1:2)	2.49; Cl 17.95	Cl 18.10	Cu2L DI2		
ША	FeCl ₃	C 49.61; H 5.00; N 2.49	C 49.04; H 4.23; N 2.38;	Fel ³ Cla		
111-U		Cl -	Cl 18.10	I'CL CI3		

Ша	CoCl _{2*}	C 50.40; H 5.39; N	C 50.35; H 4.90; N 2.45;	$C_{2}I^{3}C_{1} \bullet H_{1}O$
III-e	6H ₂ O	2.64;	Cl 14.41	$COL Cl_2 \cdot \Pi_2 O$

Таблица №4. Состав комплексных соединений азакраун-эфира IV по данным элементного анализа.

Соеди	Сош	Элементн	Состав		
нение	Соль	Найдено. % Вычислено. 9		комплексов	
IV a	NiCl ₂ ·	C 52.32; H 5.28; N	C 52.23; H 4.81; N	Ni I 4 C I	
1 v -a	6H ₂ O	3.08	2.90; Br 24.83	INIL CI ₂	
VIb	$Cu(ClO_4)_2$	4) ₂ C 42.27; H 5.24; N C 42.78; H 4.35; N		$CuL^4(ClO_4)_2$	
V 1-D	· 6H ₂ O	2.39;	2.08;	C ₃ H ₆ O	
VI a	CuBr ₂	C 50.43; H 4.65; N	C 50.96; H 4.70; N	$C_{\rm H} I^4 Pr \rightarrow H_{\rm e} O$	
v 1-C		3.30;	3.07;	$CuL BI_2 H_2O$	
VI d	CuBr	C 50.00; H 4.06; N	C 49.04; H 4.56; N	$Cu I^4 Br$	
v 1-u		2.30	2.38;		
VLo	CoBr ₂	C 40.56; H 4.20; N	C 41.52; H 4.45; N	$C_0 I^4 Br_0 H_0$	
VI-e		2.30;	2.31;	COL BI2- $II2O$	

Таблица №5. Состав комплексных соединений азакраун-эфира V по данным элементного анализа.

Соеди	Сол	Элементни	ый состав	Состав	
нение	Соль	Найдено, %	Вычислено, %	комплексов	
	CoCl ₂ ·	C 47.87; H 3.85; N	C 47.95; H 4.12; N	$[Co(L^5)]$	
V-a	6H ₂ O	6.63; Cl 17.05; Co	6.63;	(H_2O)	
		13.80	Cl 17.19; Co 14.27		
	$Cu(ClO_4)_2$	C 51.62; H 4.95; N	C 52.87; H 5.07; N	$[Cu(L^5)$	
VI-b	·6H ₂ O	7.15;	7.47;	(H ₂ O)]	
		Cl 10.05; Cu 9.80	Cl 9.35; Cu 8.48	$(ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$	
VLc	ZnCl ₂	C 56.78; H 4.30; N	C 57.53; H 5.22; N	$[\operatorname{Zn}(L^5)\operatorname{Cl}_2]$ ·	
v 1-C		6.63; Cl 10.70; Zn 8.02	7.67; Cl 9.59; Zn 8.96	C ₂ H ₅ OH	

	$Ni(ClO_4)_2$	C 40.56; H 4.20; N	C 41.52; H 4.45; N	$[L^5(\mathrm{H_2O})\mathrm{Ni}($
VI-d	6H ₂ O	2.30;	2.31;	NO ₃)Ni(H ₂ O)
				$L^{5}](ClO_{4})_{3}0.7$
				C ₂ H ₅ OH
	HgCl ₂	C 50.00; H 4.06; N 2.30	C 49.04; H 4.56; N	
VI-e			2.38;	$[\mathrm{Hg}(L^5)(\mathrm{Cl})_2]$

Исследования методом ЭСП

ЭСП Метод основывается на явлении поглощение веществом В ультрафиолетовом и видимом диапазоне, которое сопровождается возбуждением электронов и электронными переходами. При поглощении веществом энергии в вышеуказанном диапазоне изменяются вращательная и колебательная энергии молекул. Энергия электронного перехода характеризуется интенсивностью поглощения конкретного соединения. [114] Характеристичность полос в электронных спектрах состоит в сохранении параметров полос функциональных групп и молекул в узком интервале значений независимо от химической системы, в которую входят группы и молекулы. Это позволяет идентифицировать соединения, контролировать степень очистки веществ, устанавливать наличие изомеров. На основании электронных спектров поглощения можно судить о геометрии, координационных числах, симметрии, длинах связей некоторых комплексных соединений. Спектры поглощения могут быть использованы для изучения количественных характеристик комплексообразования: определения числа комплексов и областей их существования, стехиометрического состава, констант устойчивости [115].

В настоящей работе электронные спектры поглощения в видимой и УФ областях растворов записывали на спектрофотометре «Cary 50» с концентрацией *L*, равной 1,6·10⁻⁴ моль/л, в диапазоне 200-800 нм, в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 1,0 см. При титровании лиганда использован

60

водный раствор HCl (C=1,0·10⁻² моль/л) и этанольные растворы солей (C=4·10⁻³ моль/л). Для определения состава комплексов в растворах применён метод насыщения. Константы образования координационных соединений рассчитывали по стандартной методике [116].

Исследования методом ИК-спектроскопии.

Возможность характеризации вещества методом колебательной спектроскопии обусловлена энергетическим обменом между колебательными уровнями вещества И излучением. ИК-спектроскопия рассматривает взаимодействие электромагнитного излучения с веществом в области 4000-400 см⁻¹. Спектр поглощения вещества формируется распределением интенсивности в зависимости от длины волны λ (нм) или энергетической волны, которая характеризуется так называемым «волновым числом», показывающим число длин волн в 1 см пути v = $E/hc = 1/\lambda$ (см⁻¹), а при наличии выраженных пиков – их интенсивностью. Если имеются изолированные линии или полосы, для характеристики спектра используется интегральная интенсивность всей полосы и ее полуширина (ширина на половине высоты). ИК-спектры поглощения вещества в молекулярной форме состоят из более или менее широких полос, имеющих правильное строение и частично налагающихся друг на друга.

ИК-спектры поглощения органических лигандов и их комплексных соединений регистрировали на ИК-Фурье-спектрометрах «InfralumFT-801», Varian «Excalibur HE 3100», а также спектрофотометре «Specord IR-75» в таблетках KBr, в растворе CHCl₃ и вазелиновом масле в диапазоне 4000 - 400 см⁻¹. Отнесение полос поглощения, характеризующих химические связи, проводили с использованием литературных данных [117].

Соеди	Соль	ν_{NHS}	$\nu_{\rm NH}$	ν_{CH2}	ν_{CH2}	$\nu_{C=C}$	δ_{NH}	$\nu_{C=S}$,
нение		межмол.	внутри	ассим.	сим.			C-O-C
			мол.					
АКЭ І	_	3397	3321	2922	2875	1604	1494	1058, 1139,
		3196						1171, 1256
I-a	NiCl ₂ ·	3456	3371	2929	2872	1604	1495	1057, 1123,
	6H ₂ O	3282						1199, 1254
Th	CuBr ₂	3266	•	2922	2872	1604	1495	1056, 1123,
1-0		3200						1183, 1252
Le	MnCl ₂ ·	3537		2927	2873	1604	1497	1057, 1146,
1-0	$4H_2O$							1200, 1260
Ld	ZnCl ₂	3437	3300	2929	2872	1605	1497	1057, 1143,
1-0		3244						1203, 1257
Lo	CuAc ₂	3558	3305	2924	2876	1604	1498	1060, 1142,
								1202, 1255

Таблица 6. Данные ИК-спектроскопии комплексных соединений азакраун-эфира I.

Таблица 7. Данные ИК-спектроскопии комплексных соединений азакраунэфира II.

Соединение	Соль	ν_{CH2}	ν_{CH2}	VC-O-C	V _{C=C, C=N}
		ассим.	сим.		
AKƏ II	_	2922	2875	1604	1058, 1139, 1171,1256
II-a	LiNO ₃	2929	2872	1604	1057, 1123, 1199, 1254
II-b	$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	2922	2872	1604	1056, 1123, 1183, 1252
II-c	CoCl ₂ ·6H ₂ O	2927	2873	1604	1057, 1146, 1200, 1260

Таблица 8. Данные ИК-спектроскопии комплексных соединений азакраун-эфира III.

Соеди	Соль	$\nu_{\rm NH}$	v_{CH2}	v_{CH2}	$v_{C=0}$	$v_{C=0}$	δ _{NH}	v_{C-O-C}
нение		внутри мол.	ассим.	сим.	пип. фрагм.	эфир. фрагм.		v _{C=C}
АКЭ III	_	3325	2390	2870	1698	1744	1496	1055, 1119, 1152, 1252; 1601
III-a	CoBr ₂	3457	2932	2879	1633	1633	1494	1054, 1127, –, 1255; –
III-b	CuBr ₂ (1:1)	3349	2931	2875	1681	1738	1489	1052, 1130 -, 1249; 1602
III-c	CuBr ₂ (1:2)	3367	2915	2877	1675	1725	1487	1057, 1146, 1200, 1260
III-d	FeCl ₃	3388	2933	2870	1603	1603	1494	1053, 1088, 1130, 1252; 1603
III-e	CoCl _{2*} 6H ₂ O	3442	2932	2879	1608	1635	1493	1053,
III-f	Ni(NO ₃) ₂	3389	2928	2870	1597	1637	1493	1054,

Таблица 9. Данные ИК-спектроскопии комплексных соединений азакраун-эфира IV.

Соеди	Соль	ν_{NH}	ν_{CH2}	ν_{CH2}	$\nu_{C=O}$	δ_{NH}	v _{C-O-C}	
нение		внутри	ассим.	сим.	пип			C-C
		мол.			фрагм.			0-0
АКЭ IV	_	3321	2923	2871	1702	1496	1251 1146 1099 1059;	1601
IV-a	NiCl _{2*} 6H ₂ O	_	2957	2921	_ 1744	1500	1256 1237 1148 1107	1605 1573

							1060;	
IV -b	Cu(ClO ₄) ₂ · 6H ₂ O	_	2958	2921	_ 1740	1500	1256 1237 1148 1107 1060;	-, 1608, 1630, 1594, 1575
IV -c	CuBr ₂	3478	2933	2872	1716	1494	1053, 1125, 1145, 1248	1600
IV -d	CuBr	3454	2925	2878	1724	1493	1056, -, 1131, 1250	1601
IV -e	CoBr ₂	3438	2926	_	1725	1496	1054, 1097 1134, 1249	1604

Термогравиметрический анализ представляет собой метод исследования состава образца по регистрации изменения веса в процессе нагревания. Образец исследуемого вещества в платиновом (как правило) тигле помещается в зону нагревания, одновременно с подъемом температуры происходит измерение веса образца. Температура фиксируется С помощью термопары. Кстройство анализатора может предусматривать работу в атмосфере инертного газа. Подъем температуры в печи производят с постоянной скоростью. Для исследования соединений химии координационных используется так называемая квазиравновесная термогравиметрия [118]. Эксперимент выполняется при очень малой скорости, используется узкий температурный интервал.

Термогравиметрические исследования выполнены на дериватографах SDT Q-600 и Q-1500D системы МОМ на воздухе в динамическом режиме нагревания (платиновый или алундовый тигель, скорость нагревания 10 град/мин, температурный интервал 20-1000° С) и в квазиизотермических условиях (платиновый тигель, минимальная скорость разложения образца 0.05 мг/мин, температурный интервал 20-1000° С).

Рентгеноструктурный анализ.

Метод рентгенострукурного анализа является классическим и во многом непревзойдённым методом изучения кристаллической структуры макроциклических систем. Данные о строении позволяют однозначно определить не только размеры, форму и симметрию элементарной ячейки, но и локализовать

64

атомные позиции, установить способ координации лигандов, определить конформации циклов, участвующих в процессе комплексообразования, установить закономерности и тонкие особенности кристаллической структуры в зависимости от субъединицы лиганда и катиона металла.

В настоящей работе рентгеноструктурные эксперименты выполнены на лабораторных дифрактометрах Bruker Smart APEX 2 (ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН), Xcalibur S/Eos S2, XtaLAB Synergy-DW (Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН), а также на станции «Белок» с использованием синхротронного излучения. (НИЦ Курчатовский Институт) при участии автора.

проведения дифракционных Схема И порядок экспериментов на лаборатрных дифрактометрах и синхротронной станции схожи. Для проведения рентгенодифракционных исследований были отобраны монокристаллические $Ni_3(NO_3)_4L^3_4]_2NO_3$, $[Co(L^5)(H_2O)][CoCl_4],$ образцы составов $[L^{5}(H_{2}O)Ni(NO_{3})Ni(H_{2}O)L^{5}](ClO_{4})_{3} \cdot 0.7C_{2}H_{5}OH,$ $[Cu(L^5)(H_2O)](ClO_4)_2 \cdot 2H_2O,$ $[Zn(L^5)Cl_2]$ ·C₂H₅OH, [Hg(L⁵)(Cl)₂], линейные размеры которых не превышали 0.15 мм. Образцы каждого состава подвергались первичным рентгеноструктурным исследованиям, в результате которых были выбраны кристаллы с наилучшими профилями дифракционных пиков и сходимостью интенсивностей эквивалентных по симметрии дифракционных отражений. По результатам предварительных экспериментов составлены задания для проведения полных дифракционнных экспериментов. Обработка экспериментальных данных, поиск и интегрирование пиков, введение поправок на фактор Лоренца и поляризацию излучения CrysAlisPro проведены с помощью пакета программ [119]. Модель кристаллической структуры определена и уточнена с пс помощью программных [120] [121]. комплексов SHELXL И Jana Данные эксперимента, кристаллографические характеристики и результаты уточнения структур представлены в таблицах 10-12. Информация обо всех исследованных структурах депонирована в международный банк данных кристаллических структур ICSD/CCDC: III-f - 2210265, IV 2222659, V-a - 806052, V-b - 986295, V-c -986288, V-d – 1410478, V-e – 957288.

Таблица 10. Кристаллографические данные, характеристики эксперимента и уточнения структур комплексных соединений азакраун-эфира V.

Химическая	$[\operatorname{Co}(L^5)]$	$[Cu(L^5)$	$[\operatorname{Zn}(L^5)\operatorname{Cl}_2]^{\cdot}$	$[Hg(L^5)]$	$[L^{5}(H_{2}O)]$			
формула	(H ₂ O)]	(H ₂ O)]	C ₂ H ₅ OH	$(Cl)_{2}$]	Ni(NO ₃)			
	$CoCl_4$	$(ClO_4)_2$			$Ni(H_2O)L^5$			
		$2H_2O$](ClO ₄) ₃ ·0.			
					$7 C_2 H_5 OH$			
Пр.гр., Z	<i>C</i> 2/ <i>c</i> , 8	<i>C</i> 2/ <i>c</i> , 8	<i>P</i> 21/ <i>N</i> , 4	$P2_{1}2_{1}2_{1}$,	<i>P</i> -1, 2			
a, Å	29.476(3)	18.473(4)	10.118(1)	12.892(3)	12.387(1)			
$b, \mathrm{\AA}$	10.466(1)	19.330(4)	27.564(1)	14.0413(3)	15.926(1)1			
<i>c</i> , Å	27.144(3)	19.732(4)	12.507(1)	16.866(1)	8.362(1)			
α, град	90.00	90.00	90.00	90.00	72.089(2)			
β, град	113.962(2)	90.326(4)	96.8820(10)	90.00	88.541(2)			
ү, град	90.00	90.00	90.00	90.00	79.878(2)			
<i>V</i> , Å ³	7652.5(14)	7046(2)	3462.8(3)	3053.19(9)	3391.4(6)			
ρ _{выч} , г/см ³	1.434	1.629	1.402	1.784	1.609			
<i>Т,</i> К	150(2)	296	296(2)	294(2)	150(2)			
Изл., λ, Å,	МоК _α , 0.71073, монохроматор графитовый							
μ, mm ⁻¹	1.189	0.852	0.911	5.262	0.767			
Дифрактометр	SMART APEX2							
Тип скан.		0	о, мультискан					
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-35≤h≤30	-19≦h≤18	-13≤h≤12	-19≤h≤15	-15≤h≤15			
	-12 <i>≤k</i> ≤9	-20≤k≤12	-37 <u>≤</u> k≤36	-20≤k≤20	-19 <i>≤</i> k≤19			
	-22≤ <i>l</i> ≤32	-13 <u>≤</u> l <u>≤</u> 20	-16 <i>≤l</i> ≤16	-24 <i>≤l</i> ≤24	-22≤ <i>l</i> ≤22			
Ч. отр.: изм/нез.	14295/	6984/4169/	30604/8848/	31557/9847	29143/129			
(<i>N</i> 1)/I>2σ (<i>N</i> 2)	6818/ 3979	2849	5674	/8202	10/8856			
Метод уточнения	МНК по F ²							
Ч. уточ. пар.	433	644	534	401	976			
$R/R_{w}(N1)$	7.71/13.52	7.81/1.423	5.25/12.84	2.81/5.80	6.19/15.81			
$R/R_w(N2)$	16.00/15.35	12.15/15.68	9.38/14.70	4.10/6.19	9.53/17.64			
S	1.001	1.129	1.058	1.000	1.153			
$\Delta ho_{min} \Delta ho_{max, e} A^{3}$	-1.02/0.95	-0.46/0.47	-0.67/1.48	-0.39/1.23	-1.11 1.11			
Программы	SHELXL- 97, JANA2006, JANA2020, Diamond [120-122]							

Хим. формула	$C_{96} H_{108} N_{10} Ni_3 O_{42}$			
Сингония, пр. гр., Z	Триклинная, Р-1, 1			
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	12.823(1), 15.561(1), 16.137(1)			
α, β, γ, град	112.41(1), 112.95(1), 96.26(1)			
$V, Å^3$	2612.8(4)			
<i>D</i> , г/см ³	1.43			
μ, MM ⁻¹	0.629			
Излучение λ, Å	Μο <i>K</i> _α , 0.71073			
<i>Т</i> , К	100			
Размер образца, мм	0.1 imes 0.06 imes 0.025			
Дифрактометр	XtaLAB Synegry-DW			
Тип сканирования	ω			
$\theta_{min}\!-\!\theta_{max},$ град	1.49-45.93			
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	$-22 \le h \le 25, -29 \le k \le 31, -32 \le l \le 32$			
Число отражений: измеренных/ независимых / <i>I</i> > 3о(<i>I</i>)	25322/2950/1336			
R _{int}	0.146			
Метод уточнения	МНК по <i>F</i> ²			
Число уточняемых параметров	313			
Экстинкция, <i>k</i>	Тип I, 0.40			
R_1/wR_2	0.0556/0.0919			
S	1.13			
$\Delta \rho_{\min} / \Delta \rho_{\max}, \Im / Å^3$	-0.41/0.48			
Программы	CrysAlisPro, Jana2020, Diamond [120-122]			

Таблица 11. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры [Ni₃(NO₃)4L³₄]2(NO₃).

Таблица 12. Кристаллографические данные эксперимента по исследованию структуры соединений IV на станции «БЕЛОК» Курчатовского центра синхротронного излучения.

Химическая формула	$C_{21} H_{23} N O_4$		
Пр.гр., Z	$Cmc2_1, 4$		
<i>a</i> , Å	19.486(4)		
b, Å	11.876(2)		
$c, \mathrm{\AA}$	7.8600(16)		
α, град	90.00		
β, град	90.00		
ү, град	90.00		
V, Å ³	1818.9(6)		
$ ho_{ m Bbiy}, r/cm^3$	1.291		
Т, К	293		
Изл., λ, Å	синхротрон, 0.9699		
μ, мм ⁻¹	0.189		
Дифрактометр	Станция «Белок»		
Тип скан.	φ		
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-24 <u>≤</u> h <u>≤</u> 24		
	-14 <u>≤</u> k≤14		
	-9 <i>≤l≤</i> 8		
Ч. отр.: изм/нез. (N1)/I>3о (N2)	7955/ 1897/ 1579		
Метод уточнения	МНК по <i>F</i> ²		
Ч. уточ. пар.	125		
$R/R_w(N1)$	5.46/7.08		
$R/R_w(N2)$	6.92/7.61		
S	1.01		
$\Delta ho_{min} \Delta ho_{max, e} A^{3}$	-0.24/0.22		
Программы	JANA2006, JANA2020,		
	Diamond [121, 122]		

ГЛАВА 3. Результаты синтеза и диагностики аза-14-краун-4 эфиров с различными структурными субъединицами

Исследование, изложенное в данной главе, посвящено обсуждению результатов синтеза и диагностики замещенных азакраун-эфиров. Объекты исследования (рис. 31), представляют собой макрогетероциклические молекулы, состоящие, с одной стороны, из бис(бензо)-14-краун-4-эфирного фрагмента, в макроцикл которого входит гетероатом азота (азакраун-эфирный фрагмент), а с другой – из тиотриазиновой (рис. 31, I), пиридиновой (рис. 31, II), III, IV), а также биспидин-9-оновой (рис. 31, V) у-пиперидоновой (рис. 31, субъединиц. Пиридиновый фрагмент находится в молекуле в арил-замещенном состоянии, у-пиперидоновый - в незамещенном, и карбэтоксизамещенном состоянии. Биспидиноновый фрагмент азамакроцикла замещен α-пиридиновыми заместителями для введения дополнительных вариантов координации молекулы катионом металла. Тиотриазиновая функциональная группа в молекуле находится в незамещенном состоянии. Важно отметить, что атом азота является общим для обеих функциональных групп молекулы. В дальнейшем эти соединения выступают в качестве лигандов в реакциях комплексообразования с солями металлов.



диазапентацикло [19.5.1.122,26.02,7.015,20]октакоса-2,4,6,15(20),16,18-гексаен-28-он

Рисунок 31. Объекты исследования, азакраун-эфиры, содержащие различные структурные субъединицы.

Выбор объектов исследования обусловлен анализом литературных данных, приведенных в главе I, где показано, что данные о соединениях подобного класса в комплексообразовании практически отсутствуют (из литературных источников известно только об одном комплексном соединении с краун-триазиновым лигандом состава [CoL₂Br₂]0.5CHCl₃). Присутствие гетероциклического атома

супрамолекулярных повышает стабильность таких систем В реакциях комплексообразования с *d*-металлами, и, с другой стороны, благодаря наличию краун-эфирного цикла, повышается вероятность молекулы вступить в взаимодействие координационное с катионом металла даже без непосредственного участия краун эфирной полости за счет лариатного и макроциклического эффектов. Наличие сопряженных систем двойных связей увеличивает (делокализованных электронов) вероятность на проявление люминесценции и использования данных объектов в качестве молекулярных переключателей и хромофорных сенсоров. Другая немаловажная особенность подобных макроциклов и их комплексов – повышенная биологическая активность [81]. Последовательные изменения азотсодержащего цикла позволят сравнить реакционную способность молекулы к катионному комплексообразованию в зависимости от заместителей. Также из литературы известно, что такая частица ДАБЦН (3,7-диазабицикло[3.3.1.]нонан является комплементарной как ДЛЯ реакции комплексообразования с катионом меди, а ее аннелирование аза-14краун-4-эфиром может привести к конформационным изменениям молекулы, предорганизовав её структуру для реакции с «гостем». Устойчивые комплексы меди, обладающие достаточной гидрофобностью для легкого выведения из организма, быть использованы перспективных могут В качестве радиофармпрепаратов для протонно эмиссионной томографии [102-103]

Исходными данной цепи соединениями В превращений являлись нециклические диальдегид А и дикетон В, содержащие эфирный фрагмент ИЮПАК: 2,2'-((оксибис(этан-2,1-(полные наименование по диил))бис(окси)дибензальдегид 1,1'(((оксибис(этан-2,1-диил))бис(2,1-И фенилен)диэтанон, соответственно). Схема превращений приведена ниже (рис. 32). Далее эти взаимодействия будут рассмотрены подробно.

71



Рисунок 32. Общая схема синтеза макроциклов.

3.1. Тиотриазиносодержащий азакраун-эфир

Соединение I было получено трехкомпонентной конденсацией диальдегида А с тиомочевинной и ацетатом аммония (ион аммония выступает в качестве темплатного катиона для предрасположения молекулы диальдегида к замыканию цикла) (Рис. 33). Реакция проводилась в этаноле при комнатной температуре в течение 5 суток.


Рисунок. 33. Схема синтеза азакраун-эфира I.

Данное соединение было выделено в поликристаллическом состоянии с выходом 85%. Состав и строение данного азакраун-эфира были охарактеризованы совокупностью физико-химических методов. (масс-, ИК-, ЯМР Н спектроскопии).

Из литературы известно, что химические связи в молекуле тиомочевины построены с участием почти чистых p_x , p_z атомных орбиталей атома серы, причем неподеленные пары находятся на s и p_y атомных орбиталях S, а порядок связи C–S приближается к 1.5. В молекулярной орбитали молекулы участвуют sp^{1.8} гибридная орбиталь атома N, тогда как участие s- атомных орбиталей атома S запрещено (C_{2v}). При координации S–*Me* с использованием p_y атомной орбитали S порядок связи C–S может понижаться до 1.

При титровании раствора азакраун-эфира I в спирте ($C_{\rm M} = 1,75*10^{-5}$ моль/л) 0.1N раствором HCl в его электронном спектре поглощения наблюдается исчезновение полосы поглощения с $\lambda_{\rm max} = 275$ nm непротонированной формы молекулы (рис. 34 а) и появление ДПП с $\lambda_{\rm max} = 325$ nm протонированной формы соединения I (рис. 34 б). Наличие двух изобестических точек в ЭСП, подтверждает предположение, что протонирование происходит по атому серы триазинового цикла молекулы I – также наиболее вероятному донору НЭП при комплексообразовании, и по одному из атомов азота триазинового цикла.



Рисунок 34. ЭСП: а – обзорный электронный спектр азакраун-эфира I с $C_{\rm M}=1.75*10^{-5}$ моль/л в спирте; б - кислотно-основное титрование азакраун-эфира I с $C_{\rm M}=1.75*10^{-5}$ моль/л в спирте раствором 0.1 N HCl.

В колебательном спектре образца азакраун-эфира I (табл. 6) в области v_{NH} 3400–3100 см⁻¹ на фоне широкой размытой полосы наблюдаются узкие полосы с максимумами 3397, 3321 и 3196 см⁻¹. При условии, что фрагмент NH склонен к образованию водородных связей, эти полосы можно отнести к N-H калебаниям трех атомов азота триазинового фрагмента. Полосу с максимумами 1058 см⁻¹ можно отнести к калебаниям $v_{C=S}$ связи, стандартно проявляющейся в диапазоне 1390-1025 см⁻¹, а полосы 1139, 1171, 1256 см⁻¹ – к колебаниям $v_{-CH2-O-CH2-}$ эфирного фрагмента молекулы.

3.2. Азакраун-эфир, содержащий фенил-замещенный пиридиновый фрагмент

Соединение II образуется в результате взаимодействия между дикетоном В и бензальдегидом при 80°С в уксусной кислоте (рис. 35). Реакция протекает по механизму альдольно-кратонового типа с последующим присоединением аммиака (по Михаэлю) и ароматизацией в условиях реакции.



Рисунок 35. Схема синтеза азакраун-эфира II.

Введение в реакцию в этих же условиях в качестве второй карбонильной компоненты α-пиридинальдегида или формальдегида с целью получения азакраунфана с ароматическим пиридиновым фрагментом приводит к трудно разделимой смеси веществ.

Азакраун-эфир II выделяется на хроматографической колонке (силикагель, d = 2 см, l = 30 см) элюент – этилацетат) с выходом 64.7%. Состав и строение подтверждены данными ИК, масс-, ЯМР Н – спектроскопии, проведено спектрофотометрическое титрование спиртового раствора II (C=1.6·10⁻⁴ моль/л) методом ЭСП. Выделить в кристаллическом состоянии, пригодном для рентгеноструктурных исследований, этот азакраун-эфир не удалось.

Электронные спектры поглощения молекулы II (Рис. 36) демонстрируют ярко выраженный максимум в области 248 нм. Титрование разбавленным раствором соляной кислоты ($C=1.0\cdot10^{-2}$ моль/л). приводит к батохромному сдвигу полосы от 248 нм до 293 нм.



Рисунок 36. Электронный спектр поглощения этанольного раствора азакраунэфира II (*C*=1.6·10⁻⁴ моль/л) при титровании раствором HCl (*C*=1.0·10⁻² моль/л).

По результатам спектрофотометрического титрования была рассчитана константа кислотности соединения II, которая составила 4.42±0,52, что хорошо согласуется с литературными данными для фенилзамещенных пиридинов (pKa=5.4) [123].

В ИК-спектре свободного азакраун-эфира II (табл. 7) наблюдаются следующие полосы: в области 3406 см⁻¹ - широкая полоса, указывающая на присутствие воды в исследуемом образце; 3055 см⁻¹ относится к валентным колебаниям С-Н-связей ароматического кольца, которая практически не меняется при комплексообразовании. Уширенные полосы средней интенсивности в области 2924 см⁻¹ и 2870 см⁻¹ относятся к ассиметричным и симметричным валентным колебаниям CH₂-группы краун-эфирного фрагмента. В области 1900-1690 см⁻¹ наблюдается набор полос малой интенсивности, указывающие на наличие в молекуле моно - и орто-ди-замещенных бензольных колец. К $v_{C=N}$ и $v_{C=C}$ можно отнести узкие полосы средней и высокой интенсивности 1546, 1592, 1495 см⁻¹. Узкая полоса высокой интенсивности при 1253 см⁻¹ соответствует v_{Ph-O} .

с. v_{C-O-C} - узкие полосы меньшей интенсивности, видны при 1447, 1125, 1060 см⁻ ¹[124].

3.3. Азакраун-эфир с ү-пиперидоновой субъединицей

Для получения соединения III была проведена трехкомпонентная конденсация диальдегида A с ацетоуксусным эфиром в присутствии ацетата аммония (рис. 37).



Рисунок 37. Схема синтез азакраун-эфира III.

Данная домино-реакция проходила в спирте при комнатной температуре при перемешивании в течение 36 часов. В результате с выходом 75,8 % образовывался бис(бензо)аза-14-краун-4-эфир, с замещенной γ-пиперидоновой субъединицей III. Механизм формирования молекулы аза-14-краун-4-эфира III с γ-пиперидоновой субъединицей (по механизму Петренко-Критченко), инициируется взаимодействием метиленовой группы ацетоуксусного эфира с одной из карбонильных групп молекулы диальдегида (рис. 38).



Рисунок 38. Механизм инициации образования азакраун-эфира III.

Катион аммония, выступая темплатной частицей, обеспечивает пространственное расположение атомов, ориентируя альдегидные группы для дальнейшего замыкания цикла через вторую метиленовую группу ацетоуксусного эфира. Это приводит к образованию неустойчивого соединения Ша (рис. 39), теряющего в дальнейшем две молекулы воды (по альдольно-кротоновому механизму). Далее, по механизму межмолекулярного сопряженного присоединения (а затем и внутримолекулярного циклоприсоединения) по двойным связям дивинильного фрагмента встраивается атом азота катиона аммония (рис. 39). Строение полученного в результате реакции соединения подтверждено данными ИК- и ЯМРН- спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа.



Рисунок 39. Механизм образования азакраун-эфира III.

В ИК спектре соединения III (табл. 8) можно характеристично выделить максимум на 3325 см⁻¹ соответствующей внутримолекулярной водородной связи NH, а также максимум на 1744 см⁻¹, соответствующий колебанию связи C=O пиперидонового фрагмента.

3.4. Незамещенный ү-пиперидоноазакраун-эфир

На следующем этапе предполагалось получение незамещенного симметричного бис(бензо)азакраун-эфира, содержащего γ-пиперидоновую субъединицу IV. Для этого проводился кислый гидролиз молекулы III, приводящий к промежуточному лиганду IV с хорошим итоговым выходом (70%) (рис. 40).



Рисунок 40. Схема синтеза азакраун-эфира IV.

Электронные спектры (рис. 41) поглощения растворов IV характеризуются максимумами в ультрафиолетовой области λ_1 =272 нм и λ_2 =280 нм. Постепенное добавление кислоты приводит к изменению интенсивности полос и появлению в спектре изобестической точки.

По результатам титрования рассчитана константа основности соединения IV, которая составила pKb =3.88±0.33. Эта величина соответствует литературным данным по основности соединениям пиперидинового типа [123].



Рис. 41. Электронный спектр поглощения этанольного раствора IV (*C*=1.6·10⁻⁴ моль/л) при титровании раствором HCl (*C*=1,0·10⁻² моль/л).

В ИК-спектрах соединения IV (табл. 9), аналогично азакраун-эфиру III, CM^{-1} , соответствующая наблюдается узкая полоса 3320 бифуркатной внутримолекулярной водородной связи, которая исчезает в спектрах комплексных соединений, что будет продемонстрированно В следующей главе диссертационной работы.

азакраун-эфир Несмотря TO, что IV являлся промежуточным на соединением для последующей конденсации целевого биспидиноазакраун-эфира V, его перекристаллизация из смеси хлороформ-ацетон (1:1) в присутствии ионов Са²⁺ привела к получению монокристаллических образцов, что позволило впервые провести рентгеноструктурный анализ данного азакраун-эфира. По данным PCA соединение IV представляет собой 14-членный азакраун-4-эфир, структура кристалла которого расшифрована в рамках пр. гр. Стс21 (табл. 12). Геометрия молекулы (рис. 42) полностью согласуется с предположением, сделанным на основе данных ИК-, масс-спектроскопии и элементного анализа.



Рисунок 42. Строение молекулы IV.

По данным РСА через атомы N1, O2 и O3 проходит плоскость отражения. Двугранный угол между плоскостями бензольных колец равен 60.77°. Размер внутренней краун-эфирной полости, оцененный как удвоенное среднее расстояние между циклическими п-электронодонорными гетероатомами и центроидом тетрагона N1O1O2O1', составляет 4.015 Å, что согласуется с литературными рентгеновскими данными о других макроциклических краунэфирных соединениях [52]. Образование внутримолекулярных водородных «вилочковых» связей обусловливает отклонение донорных атомов N1, O1, O2 и O1' от плоскостного расположения. Пиперидиновое кольцо принимает идеальную конформацию «кресла», характеризующуюся торсионным углом 53.62°.

3.5. Биспидин-замещенный азакраун-эфир

Финальной стадией каскадных превращений являлось взаимодействие симметричного азакраун-эфира IV с α- пиридинальдегидом в присутствии ацетата аммония. Реакция протекает в течение 7 суток при комнатной температуре в спирте, также необходима атмосфера аргона (рис. 43). В результате конденсации образуется жесткая структурной субъединица - дипиридилзамещенный 3,7диазабизикло[3.3.1]нонан-9-он (ДАБЦН, биспидин), сопряженный по атому азота с краун-эфирным фрагментом. Необходимо отметить, что данное соединение было получено впервые. Его состав и строение были охарактеризованы методами масс-, ИК-, ЯМР Н- спектроскопии и электронной спектроскопии поглощения.



Рисунок 43. Схема синтез азакраун-эфира V.

Механизм формирования этого азакраун-эфира приведен на рис. 44.



Рисунок 44. Механизм образования азакраун-эфира V.

Полученное соединение представляет собой новый класс азакраунмакроциклических соединений, атом азота которых является общим с 3,7диазабизикло[3.3.1]нонаноновой субъединицей. Наличие краун-эфирного фрагмента повышают вероятность катионного комплексообразования, а введение обеспечивает α-пиридильных радикалов дополнительных дополнительное хилатирование катиона металла.

Электронные спектры поглощения растворов V характеризуются максимумами в ультрафиолетовой области (λ₁=265нм, λ₂=271нм) (рис. 45). Постепенное добавление кислоты приводит К появлению В спектре изобестических точек. Присутствие изобестических точек свидетельствует о протекании обратимого процесса ионизации органической молекулы. Полоса λ₂ гипсохромно смещается до 264 нм и уменьшается по интенсивности.



Рисунок 45. Электронный спектр поглощения этанольного раствора $L^3(C=1.6\cdot10^{-4}$ моль/л) при титровании раствором HCl($C=1.0\cdot10^{-2}$ моль/л).

По результатам титрования рассчитана константа основности V, которая составила pKb =5.50±0.24.

3.6. Обобщение данных главы 3

На основании открытых ранее методик были синтезированы новый, а также ранее известные аза-14-краун-4-эфиры, краун-эфирный фрагмент в которых аннелирован различными функциональными структурными субъединицами. В ходе работы были отработаны и модифицированы известные методики синтеза – подобраны оптимальные температурные режимы реакций и растворителей, показана необходимость проведения некоторых реакций в атмосфере инертного газа. Предложенные модификации позволили не только увеличить выходы аза-14-краун-4-эфиров до 60-70%, но целевых И впервые выделить В монокристаллическом состоянии незамещенный пиперидоноазакраун-эфир IV, а также в результате многостадийного каскадного синтеза получить целевой дипиридил-замещенный биспидиноазакраун-эфир V с выходом 14.2 %. Впервые полученный в рамках диссертационной работы азакраун-эфир с дипиридилзамещенной биспидин-9-оновой субъединицей охарактеризован методами ЯМР Н-, Масс- и ИК-спектроскопии, описан механизм протекания реакции. Строение монокристаллов аза-14-краун-4-эфира с незамещённой пиперидоновой субъединицей изучено методом рентгенострукутрного анализа. Показано, что в азакраун-эфирах подобного красса присутствует внутримолекулярная водородная связь между протонированным атомом азота, общего для азакраун-эфирного фрагмента и пиперидонового цикла и краун-эфирными атомами кислорода (О1, О2), вероятно, препятствующая вхождению катиона металла в полость краунэфира, что согласуется с литературными данными, вследствие чего участие краунэфирной полости в комплексообразовании может быть лишь опосредованно.

Промежуточные соединения каскада реакций азакраун-эфиры I-IV, также охарактеризованы комплексом физико-химических методов, полученные экспериментальные результаты хорошо согласуются с литературными данными. Впервые описаны электронные спектры поглощения полученных лигандов, проведено спектрофотометрическое титрование разбавленных растворов раствором соляной кислоты, рассчитаны константы основности.

Особенностью изученных соединений I-V является то, что атом азота, входящий в бис(бензо)азакраун-эфирную гриппировку, является общим для других гетероциклических субъединиц, составляющих общий структурный мотив молекулы. Это позволяет предполагать большую биологическую активность данных макрогетероциклических систем [126], а также увеличивает вероятность координационного взаимодействия с катионами металлов.

Полученные соединения I – V представляют собой новый класс лигандов, в которых присутствуют несколько электродонорных центров – атомов кислорода, серы и азота, что подразумевает большое число вариантов координации ионов металлов. Все полученные аза-14-краун-4-эфиры были использованны в качестве лигандов в следующий части диссертационной работы: реакции комплексообразования с солями *s*- и *d*- металлов.

ГЛАВА 4. Результаты синтеза и диагностики координационных соединений солей *s*- и *d*-металлов с азакраун-эфирами I-V

Ha следующем работы были этапе проведены реакции комплексообразования солей *s*- и *d*-металлов с соединениями I-V, полученными ранее. В большинстве своем реакции проводились по методике спонтанной кристаллизации из органических растворителей (спирт, хлороформ, ацетон, этилацетат). Необходимо отметить, что все координационные соединения, полученные в результате данной работы, являются новыми, условия протекания реакций (подбор соли металла, температура, соотношения реагентов И растворителей) подбирались индивидуально.

4.1. Координационные соединения с лигандом L^1

Были получены комплексные соединения лиганда L^1 с солями Cu^{II}, Ni^{II}, Zn^{II}, и Mn^{II}. Известно, что S-координация тиомочевины вызывает смещение частот валентных колебаний связи $v_{C=S}$ в длинноволновую область, а частот v_{CN} и v_{NCN} – напротив, в коротковолновую область спектра.

Анализ данных ИК-спектров (табл. 6) указывает на значительное смещение полос внутримолекулярных и межмолекулярных v_{NH} и позволяет выделить $v_{C=S}$, которая при комплексообразовании смещается в коротковолновую область спектра.

С целью установления соотношения металл:лиганд в составе комплексного соединения был выполнен элементный анализ (табл. 1), данные которого в совокупности с данными ИК-спектроскопии, а также исследования литературы в области молекулярного строения близких координационных соединений [50] позволили предположить дентатность L^1 , а также способ координации данного тиотриазин-содержащего азакраун-эфира.

Таким образом, можно предположить, что соединение I входит в состав комплекса в молекулярной форме как монодентатный лиганд, а координация металла осуществляется по атому серы триазинового цикла, согласно рис. 46.



Рисунок 46. Предположительный способ координации соединения I.

4.2. Координационные соединения с лигандом L^2

На основе ароматического лиганда II получены и охарактеризованы координационные соединения с солями Li, Cu^{II}, Co^{II}.

Титрование этанольных растворов II растворами солей металлов приводит к изменениям в электронных спектрах аналогичным изменениям при титровании органической молекулы растворами кислот (рис. 47). При титровании азакраунэфира II солями металлов в ЭСП- спектрах наблюдается постепенное уменьшение интенсивности длинноволновой полосы поглощения лиганда, появляется и постепенно увеличивается интенсивности длинноволновая ПО полоса, комплексного соединения. соответствующая образованию Данная полоса батохромно смещена на 45-48 нм относительно длинноволновой полосы чистого лиганда II. Наличие изобестических точек и интенсивных длинноволновых полос поглощения свидетельствовать протекании процесса может 0 комплексообразования в растворах.



Рисунок 47. Электронный спектр поглощения этанольного раствора II ($C=1.6\cdot10^{-4}$ моль/л) при титровании раствором CoCl₂ ($C=4.0\cdot10^{-3}$ моль/л) – а) и CuCl₂ ($C=4.0\cdot10^{-3}$ моль/л) – б).

Посторенние кривых насыщения (рис. 48) позволило определить состав комплекса в растворе, который составил 1:2. По методу Бека и Надыпала [116] рассчитаны константы образования металлических комплексов (табл. 13).



Рисунок 48. Кривые насыщения по результатам титрования соединения II хлоридом кобальта (II) – а; хлоридом меди (II) – б.

М	А	A _{max}	C _L ,	С _М ,	n	β	Lgβ/n
			моль/л	моль/л			
Co	1.98	2.04	1.6.10-4	$4.0 \cdot 10^{-3}$	2	6.24·10 ¹¹	5.90
Cu	0.78	0.82	1.6.10-4	$4.0 \cdot 10^{-3}$	2	3.89·10 ¹¹	5.79

Таблица 13. Определение констант устойчивости комплексов кобальта (II) и меди (II) с азакраун-эфиром II.

С целью исследования данных о составе комплексного соединения II-с (с кобальта) шестиводным хлоридом термическом поведении, выполнено термогравиметрическое исследование синтезированного комплекса В динамическом режиме со скоростью нагревания 10 град/мин в воздушной атмосфере в интервале температур 20-1000°С. Навеска образца составляла 39,002 мг. Кривые TG, DTA, DTG приведены на рис. 49. Термическое разложение соединения начинается с его дегидратации, что сопровождается эндотермическим эффектом на кривой DTA. На первой стадии удаляется две молекулы кристаллизационной воды ($\Delta m_{3\kappa cn} = 6.86\%$, $\Delta m_{pacy} = 6.26\%$), а на второй и третьей – две молекулы HCl($\Delta m_{3\kappa cn}$ =13.02%, Δm_{pacy} =12.7%). Суммарная убыль массы по трем стадиям составила ($\Delta m_{
m эксп}$ =19.88%, $\Delta m_{
m pacy}$ =18.96%). Основная часть потери массы приходится на интервал 500-700°С, что соответствует выгоранию молекулы $(\Delta m_{3KCII} = 67.99\%)$ органической составляющей соответствует И экзотермическому эффекту на кривой DTA. Конечным продуктом термолиза является СоО ($\Delta m_{3\kappa cn}=10.81\%$). Был установлен состав комплекса согласно термогравиметрическому исследованию – $[CoL^2Cl_2] \cdot 2H_2O$.



Рисунок 49. Термогравиграмма [$CoL^2(Cl_2] \cdot 2H_2O$.

В ИК-спектрах комплексов соединения L^2 наблюдается значительное смещение и изменение интенсивности связей полос валентных колебаний $v_{C=C}$, $v_{C=N}$, что не противоречит предположению о координации ионов металлов по атому азота ароматического цикла. Небольшие смещения максимумов v_{C-O-C} можно отнести на счет проявления незначительного лариатного эффекта атомов краунэфирной части молекулы в составе лиганда L^2 (табл. 7).

В ИК-спектрах комплекса II-а с нитратом лития наблюдается сужение, увеличение и обращение интенсивностей полос $v_{CH2accum}$ и $v_{CH2ccum}$ по сравнению с ИК-спектром молекулы свободного краун-эфира II. В области от 2830 до 2570 см⁻¹ появляется набор хорошо разделенных полос высокой и средней интенсивностей. Полосы $v_{C=N}$ и $v_{C=C}$ накладываются друг на друга и проявляются с максимумом при 1596 см⁻¹. Интенсивность полос, соответствующих v_{Ph-O-C} , v_{C-O-C} уменьшается (табл. 7). Таким образом, можно предположить, что координация катиона лития

по атому азота и двум атомам кислорода краун-эфирной полости, происходит с изменением конформации полости по сравнению с исходным лигандом. Известно, что характерное координационное число для лития равно 4 [125]. Поэтому, на основании данных химического анализа и ИК-спектроскопии можно предложить следующую схему координации (рис. 50).



Рисунок 50. Возможная схема координации LiNO₃ с лигандом L^2 .

В отличие от координационного взаимодействия щелочного металла лития, *d*-металлы Co^{II} и Cu^{II}, имеющие значительно большие ионные радиусы, не меняют конформации краун-эфирного фрагмента. При координации Co^{II}, Cu^{II} лигандом L^2 , согласно данным ИК-спектров, происходит изменение интенсивностей форм и смещение полос, относящихся к валентным колебаниям $v_{C=N}$ и $v_{C=C}$, что указывает на взаимодействие металлов с атомом азота и одним из трех атомов кислорода (табл. 7). Для получения дополнительной информации о составе комплексных соединений с краун-эфиром II был выполнен элементный анализ исследуемых образцов (табл. 2).

Проведенный термогравиметрический анализ комплекса II-а в совокупности с данными химического анализа и ИК-спектроскопии, позволяют предложить возможную схему координации Co^{II} и Cu^{II} с лигандом L^2 в тетраэдрическом окружении (рис. 51).



Рисунок 51. Возможная схема координации Me(Co, Cu) с лигандом L^2 .

4.3. Координационные соединения с лигандом L^3

С азакраун-макроциклом III было синтезировано 5 новых комплексных соединений следующих солей металлов: CoBr₂, CuBr₂, CoCl₂, FeCl₃, Ni(NO₃)₂. Для комплексного соедиениия с Ni(NO₃)₂ получены монокристаллы высокого дифракционного качества. Остальные полученные координационные соединения получены в виде мелкокристаллических порошков различного цвета.

Анализ данных ИК спектров соединения III (табл. 8) и его комплексов позволяет предположить, что краун-эфирная полость напрямую не участвует в координации, возможно, из-за малого размера (по литературным данным наиболее выгоден краун-эфирный фрагмент, содержащий 6 атомов кислорода) [4], а также наличию бифуркатной внутримолекулярной водородной связи. Это подтверждается тем, что положение полос v_{C-O-C} в ИК-спектрах лиганда L^3 и его комплексов практически совпадают. Следует отметить, что в полученных комплексных соединениях сохраняется полоса валентных колебаний $v_{\rm NH}$ внутримолекулярных водородных связей, хотя она и значительно смещается в коротковолновую область. Из данных таблицы 8 видно, что наиболее характеристическими полосами являются следующие: v_{NH} – внутримолекулярной водородной связи, $v_{C=O}$ пиперидонового и $v_{C=O}$ сложноэфирного фрагмента. Так полоса v_{NH} «виловочкая» в соединении III проявляется при 3325 см⁻¹ и сохраняется при комплексообразовании. Полосы v_{C=O} пиперидонового фрагмента и $v_{C=O}$ сложноэфирного фрагмента в соединении III проявляются, соответственно, при 1698 и 1744 см⁻¹. Участие этих атомов в координации ионов металла

подтверждают значительные сдвиги полос этих валентных колебаний в спектрах комплексов в длинноволновую область (табл. 8).

По данным РСА, выполненным для соединения III-е (табл. 11) (комплекс с нитратом никеля (II)), было установлено, что молекула комплекса состоит из четырех попарно симметричных лигандов L^3 молекулы, соединенных через координационные связи трех позиций атомов никеля (II). Лиганд в данном случае выступает в роли бидентатного. Пары лигандов L^3 одинаковы по составу, но связано формированием искажены друг относительно друга, что с координационных полиэдров атомов никеля (рис. 52). Фрагменты комплекса А, С и В, D связаны операциями симметрии и имеют идентичную конформацию пиперидонового фрагмента (кресло). Три позиции атомов Ni²⁺ расположены в ряд в центре молекулы, вокруг которых находятся четыре попарно симметричные молекулы L³ (рис. 52). Центральный атом никеля (позиция Ni1) координирован тремя парами атомов кислорода на расстояниях от 2.012, 2.050 2.076 Å и образует координационный полиэдр – тетрагональную бипирамиду. Каждая из четырех молекул лиганда данного тетрамера задействована в координации атома Nil через атомы кислорода пиперидоновых фрагментов, а другие два атома кислорода принадлежат двум этоксикарбонильным остаткам (рис. 52). Две другие позиции никеля (Ni2, Ni2') в комплексе связаны оператором симметрии и также окружены шестью атомами кислорода. В окружении каждого участвуют по одному атому кислорода от пиперидоновых фрагментов двух молекул L^3 , один атом кислорода относится к этоксикарбольному остатку, три других атома кислорода – к двум внутримолекулярным анионам NO_3^{-} . Таким образом, все шесть атомов кислорода, образующих тетрагональную бипирамиду, расположены в независимых позициях и находятся на различных расстояниях от 2.018 до 2.147 Å (табл. 14). Вследствие этого полиэдры атомов Ni²⁺ существенно искажены, торсионные углы сокращены до О5(В)-Ni2-O4(С) 168.37°, О4(В)-Ni2-O10 до 166.18°, О7-Ni2-O11 до 170.82°. координационного соединения стабилизируется Катионная форма двумя анионами NO₃⁻ не участвующими в координации атомов металла.

Связь	Длина, Å
Ni1–O5(A)	2.012(1)
Ni1–O5(C)	2.012(1)
Ni1–O4(A)	2.050(1)
Ni1–O4(C)	2.050(1)
Ni1–O4(B)	2.076(1)
Ni1–O4(D)	2.076(1)
<ni1-0></ni1-0>	2.046
Ni2–O5(B)	2.018(1)
Ni2–O4(B)	2.029(1)
Ni2-O10	2.029(1)
Ni2-07	2.054(1)
Ni2–O4(C)	2.064(1)
Ni2-011	2.147(1)
<ni2-o></ni2-o>	2.056

Таблица 14. Длины связей атомов для никеля в структуре комплекса [Ni₃(NO3)₄L₄]2(NO₃).



Рисунок 52. Строение молекулы комплекса $[Ni_3(NO_3)_4L^3_4]_2(NO_3)$ по данным PCA.

Таким образом, на основании элементного анализа (табл. 3), ИКспектроскопии и данных РСА была однозначно установлена схема координации, при которой соединение L^3 является бидентатным лигандом, входящим в состав комплекса в молекулярной форме (рис. 53).



Рисунок 53. Схема координации M (Co^{II}, Cu^{II}, Fe^{III}, Ni^{II}) с лигандом L^3 .

4.4. Координационные соединения с лигандом L⁴

Строение соединения IV не предполагало высокой вероятности образования устойчивых координационных соединений, однако выделены пять комплексных соединений с хлоридом никеля(II), перхлоратом меди(II), хлоридом кобальта(II), бромидом меди(I, II) в поликристаллическом состоянии и изучено комплексообразование L^4 в растворах с катионом лития и меди.

Исследуя комплексообразование L^4 в растворах (рис. 54), к этанольному раствору краун-эфира IV ($C=1.6\cdot10^{-4}$ моль/л) добавляли раствор нитрата лития (I). Изменения в электронных спектрах оказались аналогичны изменениям в спектрах при подкислении раствора органической молекулы. При титровании раствором нитрата меди (II) происходит увеличение интенсивностей полос.



Рисунок 54. Электронные спектры поглощения этанольного раствора $L^4(C=1.6\cdot10^{-4} \text{ моль/л})$ при титровании раствором LiNO₃($C=4.0\cdot10^{-3} \text{ моль/л})$ - а; при титровании Cu(NO₃)₂ ($C=4.0\cdot10^{-3} \text{ моль/л})$ - б.

Посторенние кривой насыщения (рис. 55) позволило определить соотношение комплексов в растворах, которые составили *Me*:*L*=1:1. В случае

литиевого комплекса, по формуле [116] удалось рассчитать константу устойчивости комплекса, которая составила β=1.11·10⁸.



Рисунок 55. Кривая насыщения по результатам титрования соединения IV нитратом лития.

Поликристаллические образцы комплексных соединения исследованны с помощью элементного анализа (табл. 4) и ИК-спектроскопии (табл. 9).

В ИК-спектрах комплексных соединений с L^3 узкая полоса валентных колебаний средней интенсивности $v_{\rm NH}$ находится в области 3315-3325 см⁻¹, а $v_{\rm C=O}$ пиперидонового фрагмента в области 1710-1690 см⁻¹. Таким образом, наиболее вероятным донором неподеленной электронной пары при комплексообразовании являются атомы кислорода γ -пиперидонового цикла и краун-эфирного фрагмента [126]. Смещение полосы $v_{\rm C=O}$ от 1702 см⁻¹ в ИК-спектрах комплексных соединений L^3 в область 1740 см⁻¹ обусловлено индуктивным эффектом катиона металла, взаимодействующего с атомом азота. Усложнение спектров в области 3160 см⁻¹ является признаком взаимодействия металла с краун-эфирным фрагментом по атому O(24).

На основании данных ИК-спектроскопии и элементного анализа была предложена следующая схема координации IV при взаимодействии с металлом (рис. 56):



Рисунок 56. Возможная схема координации азакраун-эфира IV с катионами *d*-металлов.

4.5. Координационные соединения с лигандом L^5

Для лиганда L^5 было исследовано комплексообразование в растворах, а также синтезировано 5 новых монокристаллических комплексных соединений с солями Co^{II}, Cu^{II}, Zn^{II}, Ni^{II}, Hg^{II}, структура которых была определена методом рентгеноструктурного анализа.

Исследование комплексообразования в растворе было выполнено для комплексов с солями Со^{II} и Си^{II}. Титрование этанольных растворов соединения V растворами солей указанных металлов приводит к изменению в электронных спектрах аналогичных изменениям при титровании органической молекулы растворами кислот. При титровании раствором хлорида меди (II) происходит лишь увеличение интенсивностей полос (рис.57 Б).



Рисунок 57. Электронные спектры поглощения этанольного раствора V (C=1,6·10 ⁻⁴ моль/л) при титровании раствором $CoCl_2(C=4.0\cdot10^{-3} \text{ моль/л})$ - А, раствором

CuCl₂(*C*=4.0·10⁻³ моль/л), - Б, кривая насыщения по результатам титрования соединения V хлоридом кобальта (II) - В.

Посторенние кривых насыщения (рис. 57 В) для титрования этанольного раствора V раствором CoCl₂ позволило определить соотношение L^5 :Co^{II} в растворе, которое составило 1:1, и по методу [116] рассчитать константу образования металлического комплекса (табл. 15).

T C 1 C	0		v		T 7
	Определение	константы	VCTOИЧИВОСТИ	комплекса	V - A
таолица 15.	определение	Kone run Di	yeron mboern	Rominicion	, u.

М	А	A _{max}	C _L ,	С _м ,	n	β	Lgβ/n
			моль/л	моль/л			
Со	0.91	0.94	1.6.10-4	$4.0 \cdot 10^{-3}$	1	3.21·10 ⁶	6.50

Из всего многообразия вновь полученных комплексных соединений на базе замещенных азакраун-эфиров шесть удалось выделить в состоянии, пригодном для рентгеноструктурных исследований, способных достоверно определить координационное окружение атома металла, дентатность лиганда и однозначно установить способ координации. Одно было описано ранеее в разделе 4.3. (стр 95-97) данной работоты (табл. 11), а остальные пять были синтезированы с аза-14краун-4-эфиром V, содержащим в качестве субъединицы биспидин-9-оновый фрагмент (табл. 10). Удалось выделить в монокристаллическом состоянии комплексные соединения катионов следующих металлов: Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} . Комплексных соединений с другими металлами и/ или противоионам в поли- и монокристаллическом состоянии получить не удалось. Далее будет приведена сводная таблица комплексных соединений L^5 (табл. 16), содержащая основные сведенья о кристаллических структурах, а затем каждое соединение будет рассмотрено подробно. Таблица 16. Основные структурные характеристики новых комплексных соединений азакраун-эфира V.

Состав комплекса	Полиэдр <i>Me</i> ²⁺	Дентатность лиганда	Конф.биспиди- нового фр.	Структурна я единица в кристаллах
$[\mathbf{CoLH}_{2}\mathbf{O}]$ $\cdot[\mathbf{CoCl}_{4}]$	Октаэдр Тетраэдр	N,N,N,N- тетра- дентатно- хелатный	Кресло-кресло	Центросимм етричн. димерные ассоциаты
$[\mathbf{Cu}(L)(\mathbf{H}_{2}\mathbf{O})](\mathbf{Cl} \\ \mathbf{O}_{4})\cdot 2\mathbf{H}_{2}\mathbf{O}$	Тетрагональная пирамида	N,N,N,N- тетра- дентатно- хелатный	Кресло-кресло	Центросимм етричн. димерные ассоциаты
$\begin{bmatrix} \mathbf{Zn}(L)\mathrm{Cl}_2 \end{bmatrix} \cdot \mathrm{C}_2 \mathrm{H}_5$ OH	Тригональная бипирамида	N,N,N- тридентатно- хелатный	Кресло-ванна	Центросимм етричн. димерные ассоциаты
[Hg (L)(Cl) ₂]	Тетрагональная пирамида	N,N,N- тридентатно- хелатный	Кресло-ванна	Зигзагообра зные цепочки
$[LNiAcNiL (H_2O)_2][(ClO_4)_3]$	Октаэдр	N,N,N,N- тетра- дентатно- хелатный	Кресло-кресло	Биядерный псевдосимм етричный катион

4.5.1. Структурные особенности комплексного соединения V-а

Было установлено, что комплекс содержит два атома кобальта с разным координационным окружением. Противоионом В данном комплексном соединении выступает тетрахлорокобальтат-дианион. Молекула азамакоцикла V-a структурную функцию N,N,N,Nвыполняет В комплексе тетрадентатнохелатного лиганда. Это приводит к формированию у атома Co(1) окружения, состоящего из сочлененных между собой по связям Co(1)-N пяти- и шестичленных хелатных металлоциклов. При этом у атома Co(1) в катионе формируется координационный полиэдр виде немного искаженного октаэдра. Три из четырех координированных атомов азота: N(2) биспидинового цикла и атомы N(3) и N(4) двух координированных циклов в октаэдре Co(1), располагаются в вершинах экваториального основания, четвертый атом N(1) биспидинового фрагмента занимает одну из апикальных вершин (рис. 58, табл. 17).



Рисунок 58. Строение комплекса V-b во взаимно перпендикулярных плоскостях.

Связь	Длина, Å
Co1 – O5	2.002(5)
Co1 – N2	2.096(6)
Co1 – N4	2.097(6)
Co1 – N3	2.130(6)
Co1 – N1	2.231(6)
Co1 – Cl4	2.558(2)
<co1 -="" an=""></co1>	2.1856
Co2 – Cl2	2.234(2)
Co2 – Cl3	2.265(2)
Co2 – Cl1	2.296(2)
Co2 – Cl4	2.330(2)
<co2 -="" an-=""></co2>	2.2813

Таблица 17. Длины связей атомов для кобальта в структуре комплекса [Co(L⁵)(H₂O)][CoCl₄].

Четвертую экваториальную и вторую апикальную вершины занимают молекула кристаллизационной воды и мостиковый атом хлора Cl(4) не имеющий стерических препятствий, благодаря чему угол между аксиальными связями N(1)-Co(1)-Cl(4) (176.6(2)°) близок к идеальному значению – 180°. В то же время основание октаэдра, вершины которого заняты атомами N(2) биспидинового цикла, атомами N(3) и N(4) пиридиновых циклов и атомом O(5) молекулы воды, имеет существенные угловые искажения. Так, из-за стянутости хелатными металлоциклами, сопряженными по связям Co(1)-N(2), заметно изогнуты противолежащие связи Co(1)-N(3) и Co(1)-N(4): угол между ними составляет 151.1(2)°, что почти на 30° меньше идеального значения. Вторая пара противолежащих связей Co(1)-O(5) и Co(1)-N(2) изогнута в меньшей степени, угол между этими связями равен 172.2(2)°. Наименьшие значения в КП, заметно отличающиеся от 90°, имеют внутрициклические углы N-Co-N (77.1(2) и 78.4(2)°). Линейные искажения в меньшей степени, хотя практически

все связи длиннее обычных для атома кобальта в октаэдрическом окружении [127]. Заметно удлинены аксиальные связи Co(1)-N(1) 2.228(5) Å с донорным центром азамакроцикла и, соответственно, с мостиковым атомом хлора Co(1)-Cl(4) (2.558(2) Å). Экваториальные связи Co-N (2.098(5)-2.130(5) Å) и Co-O (1.998(4) Å) удлинены в меньшей степени.

Первостепенное значение для стабилизации многоциклической системы координационного окружения атома кобальта в комплексе V-а и всей молекулы в имеют внутримолекулярные водородные связи (ВВС). Наиболее целом эффективной и самой прочной из них является BBC O(5)-H(1B)...O(2) (O(5)...O(2) 2.588(6) Å, H(1B)...O(2) 1.79 Å, угол О—Н—О 179.8°). Эта ВВС «подтягивает» к КП атома кобальта самый удаленный от него атом кислорода макроцикла O(2), в результате чего отклонение от средней плоскости макроцикла атома O(2) (+1.036(5) Å в сторону атома металла) заметно превышает отклонение от этой плоскости двух других атомов O(1) (-0.185(5)) и O(3) (-0.223(5) Å). Присоединение атома N(1) к атому кобальта также приводит к его существенному смещению (на 1.366(5) Å) из средней плоскости макроцикла ($\Delta cp = \pm 0.808$ Å). В кристалле соседние молекулы образуют центросимметричные димеры за счет водородных связей N—H...Cl (рис. 59).



Рисунок 59. Строение молекулы комплекса $[Co(L^5)(H_2O)][CoCl_4]$ в кристалле V-а.

Таким образом, установлено, что первый представитель нового типа лигандов — биспидиноаза-14-краун-4-эфир V — может эффективно образовывать координационные связи с катионом кобальта посредством двух sp3гибридизованных атомов азота биспидинового фрагмента с участием двух sp2гибридизованных атомов азота пиридильных заместителей. При этом три донорных атома кислорода краун-эфирной части не принимают прямое участие в координировании катиона кобальта, но стабилизируют комплекс за счет внутримолекулярных водородных связей.

4.5.2. Структурные особенности комплексного соединения V-b

Методом рентгено-структурного анализа было определено строение и установлен состав комплекса лиганда V с перхлоратом меди (II) $[Cu(L^5)(H_2O)](ClO4)_2 \cdot 2H_2O - V \cdot b$. К.Ч. атома меди – 5. Это комплексное соединение отличается как по составу, так и по строению от предыдущего (V-а), хотя основные черты, такие как способ координации молекулы азамакроцикла к металлу и конформационные характеристики фрагментов молекулы, схожи.

Два пятичленных хелатных цикла CuN2C2, содержащих пиридиновые атомы азота, сопряжены по связи Cu–N(2) и имеют конформацию ванны: от плоскости атомов N(2)N(3)C(8) и N(2)N(4)C(13) атомы Cu и C(7) отклоняются в одну сторону на 0.424 и 0.375 Å, атомы Cu и C(6) – на 0.510 и 0.352 Å. Трехатомные фрагменты этих хелатных циклов почти копланарны (двугранный угол между их плоскостями $\Delta = 9^{\circ}$).

Шестичленные металлоциклы CuN2C3 сопряжены между собой по связям Cu–N(1) и Cu–N(2), а с биспидиновым фрагментом и макроциклом – по связям N(1)–C(1,5). Эти циклы имеют конформацию кресла (от плоскостей атомов CuN(1)C(4)C(6) и CuN(1)C(2)C(7) (Δ cp = ±0.021 Å) атомы N(2) и C(1) отклоняются в разные стороны на +0.928 и –0.744 Å, и в другом случае N(2) на – 0.962 Å и C(5) на +0.750 Å). Четырехатомные плоские фрагменты шестичленных циклов расположены друг относительно друга под углом $\Delta = 62^{\circ}$.

Как и в случае комплекса с кобальтом V-а, молекула замещенного биспидиноазакраун-эфира в V-b присоединяется к атому меди в нейтральном состоянии и выполняет структурную функцию N,N,N,N-тетрадентатнохелатного лиганда. Однако у атома меди в V-b формируется другой координационный полиэдр (КП) в виде искаженной тетрагональной пирамиды (ТП). В вершинах тетраэдрически искаженного основания ТП атома меди находятся три атома азота (N(3) и N(4) пиридиновых циклов и N(2) биспидинового фрагмента) и атом кислорода кристаллизационной молекулы воды (табл 18). В аксиальной вершине располагается атомом N(1) азамакроцикла. В результате такого присоединения вокруг атома меди формируется полиэфирная макроциклическая конструкция из четырех хелатных металлоциклов, имеющих разные состав и конформацию, сопряженных между собой по связям Cu–N(1) и Cu–N(2).

Таблица 18. Длины связей атомов для меди в структуре комплекса $[Cu(L^5)(H_2O)](ClO4)_2 \cdot 2H_2O.$

Связь	Длина, Å
Cu1-N1	2.361(8)
Cu1 – N2	1.980(8)
Cu1 – N3	2.019(8)
Cu1 – N4	2.009(8)
Cu1 – O5	1.956(10)
<cu1 -="" an=""></cu1>	2.065

Линейные и угловые искажения координационного полиэдра атома меди в комплексе V-b имеют закономерный характер (рис. 60). В основании ТП противолежащие связи Cu–N(3) и Cu–N(4) заметно изогнуты из-за стянутости двумя сопряженными хелатными циклами. Угол между ними (157.9°), существенно меньше 180° (такая же картина наблюдалась и в КП комплекса V-а (151.2°)). Из-за возможности свободного размещения атома кислорода молекулы

воды две другие транс-связи в основании ТП почти линейны: угол O(5) CuN(2) составляет 176.9°.



Рисунок 60 Строение комплекса V-b во взаимно перпендикулярных плоскостях.

Экваториальные углы в ТП делятся на две группы: углы в металлоциклах (81.1° и 82.7°) и межциклические углы (94.4°–98.8°). Углы между аксиальной связью Cu–N(1) и связями в основании ТП лежат в пределах 94.4°–97.1°. В Тригональной пирамиде комплекса V-b наблюдаются линейные искажения, обусловленные эффектом Яна-Теллера. Аксиальная связь Cu–N(1) составляет 2.361(8) Å, что заметно больше аналогичной связи Co–N(1) в V-а (2.231(6) Å), в то время как связи Cu–N в основании ТП (1.974(8), 2.021(7), 2.010(7) Å), наоборот, заметно короче таких же связей Co–N в V-а (2.101(5), 2.098(5), 2.000(5) Å).

Стабильность молекуле придают внутримолекулярные водородные связи (BBC), наиболее прочными из которых являются O(5)–H...O(2) с участием атома O(5) молекулы воды, которая подтягивает атом O(2) центральной эфирной группы макроцикла к КП атома меди. Менее прочными являются бифуркатные («вилочковые») BBC N(1)–H...O(1, 3) внутри макроцикла.

Основной структурной единицей кристалла V-b (как и в большинстве представленных в данной работе случаев) являются центросимметричные биядерные димерные ассоциаты, образующиеся в основном за счет межмолекулярных водородных связей (MBC). Две молекулы комплекса, размножены центрами инверсии (ц.и.), атом O(4) образует две MBC O(4)...H(6a)– C(6a) и O(4)...H(14a)–C(14a) (Puc. 61)



Рисунок. 61. Строение ДА в структуре комплекса V-b.

На примере данного соединения хорошо видно как влияет реакция комплексообразования на конформационное строение молекулы лиганда V. Биспидиновый фрагмент в молекуле V комплексов V-а и V-b, состоящий из двух пиперидиновых циклов, сопряженных по связям C(2)–C(3) и C(4)–C(5), дополнительно сопряжен с макроциклом по связям N(1)-C(1) и N(1)-C(5). Оба этих цикла находятся в конформации кресла и дополнительно сопряжены по остальным четырем связям с хелатными металлоциклами. При этом карбонильная (рис. 60 Б). В группа направлена от центра макроцикла процессе комплексообразования образуются новые химические связи, обуславливающие устойчивость данного цикла. В первую очередь это связь атомов металлов с

донорными центрами макроцикла и биспидина – атомами азота N(1), а также это BBC O(5)–H...O(2) между молекулой кристаллизационной воды и атомом O(2) центральной эфирной группы. В молекуле V-а и V-b атомы N(1) и O(2) выходят из средней плоскости на ~1.0 Å больше, чем в V_{св}. Следствием столь заметного смещения атомов N(1) и O(2) в этих комплексных соединениях является также поворот более чем на 90° двух объединенных псевдоплоскостью симметрии m связей (C(1)–C(18), C(5)–C(33) и C(24)–C(25), C(26)–C(27)) относительно N(1)–C(1),C(5) и C(25), C(26)–O(2) (из *транс-* в *гош*-позиции).

Конформационные изменения описываются разной последовательностью торсионных углов двух звеньев N–C–C–C–O и O–CH2–CH2–O макроцикла, связанных псевдоплоскостью симметрии: GGC и TGG.

4.5.3. Структурные особенности комплексного соединения V-с

Согласно данным PCA, комплексное соединение имеет состав [Zn(L)Cl₂] · C₂H₅OH. К.Ч. атома Zn – 5. Главными отличиями этого комплексного соединения от двух предыдущих, помимо природы металла, является неучастие атома N(1) макроцикла в координировании атома Zn, что приводит к радикально иной конформации макроцикла по сравнению с комплексами V-а и V-b. Координационный полиэдр, формирующийся вокруг атома металла - сильно искаженная тригональная бипирамида (ТБ).

Таблица 19. Длины связей атомов для цинка в структуре комплекса Zn(L)Cl₂] · C₂H₅OH.

Связь	Длина, Å
Zn1 – N2	2.152(2)
Zn1 – N3	2.212(3)
Zn1-N4	2.207(3)
Zn1 – Cl1	2.284(8)
Zn1 – Cl2	2.240(8)
<zn1-an></zn1-an>	2.2006
Молекула макроцикла в V-с выполняет структурную функцию N,N,Nтридентатно-хелатного лиганда. В результате присоединения молекулы V в нейтральном состоянии в КП атома цинка происходит замыкание только двух пятичленных металлоциклов, сочлененных по связи Zn–N(2) (табл. 19), которые, в свою очередь, сочленены с биспидиновым циклом по связям N(2)–C(6) и N(2)– C(7) (рис. 62). Пиридильные атомы N(3) и N(4) занимают в ТБ комплекса V-с аксиальные вершины, атом N(2) биспидина и два атома хлора находятся в ее основании. Сильно изогнутые связи Zn–N(3) и Zn–N(4) пиридильного фрагмента обуславливают угловые искажения координационного полиэдра. Угол N(3)ZnN(4) составляет 145.5°, что существенно меньше аналогичного угла в комплексах Со и Cu. В экваториальном основании ТБ один угол (Cl(1)ZnCl(2) 108.6°) существенно меньше двух других (NZnCl 126.1° и 121.1°).



Рисунок 62. Строение комплекса V-с во взаимно перпендикулярных плоскостях.

Строение комплекса V-с существенно отличается от V-а и V-b в первую очередь из-за различного способа координации молекулы лиганда к атому цинка. В ТБ комплекса V-с имеются только два пятичленных металлоцикла ZnN2C2 (A', Б') сопряженных по связи Zn–N(2), с такой же конформацией ванны, как в V-а и V-b. Плоские трехатомные циклы почти компланарны. Zn и C(6) в A' (0.321, 0.238 Å) и Zn, C(7) в Б' (0.294, 0.264 Å) ($\Delta = 3^{\circ}$).

Комплексное соединение цинка, также, как и меди отличается от комплекса кобальта тем, что образует двумерные ассоциаты (рис. 63). В кристалле комплекса цинка центросимметричные ДА образуются также за счет MBC–между атомами азота N(2) биспидинового фрагмента и атомами хлора N(2)– H...Cl(1).



Рисунок 63. Строение ДА в структуре комплекса V-с.

Строение молекулы V-c обусловлена конформационными также особенностями комплекса: биспидиновый фрагмент находится в конформации «ванна», а карбонильная группа направлена к центру макроцикла (в отличие от ранее рассмотренных комплексов). BBC с участием атома кислорода O(4) соединяют биспидиновый фрагмент не с атомами бензольных циклов, как в V-а и V-b, а с атомом C(26) эфирной группы в центре макроцикла. Общий коформационный мотив практически такойже, как в органической молекуле в свободном состоянии (бис(арено)аза-14-краун эфир) [53]. Нужно также отметить, что макроциклы в V-с, как и в V-а и V-b, псевдосимметричны. Псевдоплоскость *m* проходит через атомы O(2), N(1) и O(4). Конформационные изменения описываются также разной последовательностью торсионных углов двух звеньев N-C-C-C-О и О-CH₂-CH₂-О макроцикла, связанных псевдоплоскостью симметрии: TGC и TGT.

4.5.4. Структурные особенности комплексного соединения V-d

Согласно данным PCA, структура V-d построена из комплексных катионов $[L^5(H_2O)Ni(NO_3) Ni(H_2O)L^5]^{3+}$, анионов ClO_4^- и сольватных молекул этанола. Комплексный катион состоит из двух комплексов $[NiL^5(H_2O)]^{2+}$, связанных в димер мостиковым нитрат-анионом (рис. 64).

Комплексы, образуемые атомами Ni1 и Ni2, связаны зеркальной псевдоплоскостью m, и каждый из них характеризуются также псевдоплоскостью m, делящей пополам симметричный лиганд L^5 . Псевдосимметрию нарушает главным образом диэтиленгликолевый фрагмент лиганда V. Двугранный угол между средними плоскостями, проведенными через атомы N2, C3, O4, N1, O2, O5, Ni1, и соответствующими атомами комплекса Ni2 с лигандом в ориентации макроциклического фрагмента с заселенностью q = 0.40 составляет 11.8°.



Рисунок 64. Строение димерного комплексного катиона в структуре V-d.

Искаженное октаэдрическое окружение атомов никеля образуют четыре атома азота молекулы L^5 и атомы кислорода молекулы воды и аниона NO₃⁻. Атомы N2, N3 и N4 дипиридил-биспидоновой части молекулы занимают

меридиональные вершины, молекула воды О5 расположена транс к амино-атому N2. Связи с атомами О5 и N2 – самые короткие в окружении атома никеля; средние по двум комплексам значения составляют 2.031 и 2.049 Å соответственно (табл. 20).

Таблица 20. Длины связей атомов для никеля в структуре комплекса $[L^{5}(H_{2}O)Ni(NO_{3}) Ni(H_{2}O)L^{5}].$

Связь	Длина, Å	
	Ni1	Ni2
Ni-O5	2.027(3)	2.035(3)
Ni – N2	2.041(3)	2.057(4)
Ni – N3	2.072(4)	2.086(4)
Ni-N4	2.088(4)	2.088(4)
Ni – N1	2.171(3)	2.144(3)
Ni-O6	2.228(3)	2.222(3)
$$	2.1045	2.1053

Транс-вершины второго меридиана октаэдра занимают амино-атом N1 и атом O6 нитрат-аниона, образующие с атомом Ni самые длинные связи (средн. 2.157 и 2.225 Å). Тетрадентатный лиганд L замыкает по два пяти-, шести- и семичленных цикла. Существенные угловые искажения октаэдра атома Ni связаны с образованием пятичленных циклов: внутрициклические углы сокращены до 78.88°–80.69°, углы N3–Ni–N4 – до 157.51° и 154.16°. В биспидиновом фрагменте лигандов комплексов Ni1 и Ni2 оба шестичленных цикла имеют конформацию кресла.

Длины связей и валентные углы в лигандах обычные. Шесть асимметрических атомов углерода биспидинового фрагмента попарно связаны псевдоплоскостью m, поэтому молекула L^5 ахиральна.

Псевдосимметрия между двумя частями димерного комплексного катиона распространяется и на водородные связи, образуемые аминогруппами лиганда:

N1–Н образует внутримолекулярную вилочную связь с анизольными атомами O1 и O3, N2–H – вилочную связь с атомами O7 (или O7A) мостикового аниона NO3 и O13 упорядоченного аниона Cl1O₄⁻. В обоих комплексах димера молекула воды O5 образует H-связи с эфирным атомом кислорода O2 и внешнесферным элементом – разупорядоченными перхлорат-анионами Cl2O₄⁻ и Cl4O₄⁻ или молекулой этанола, которая, в свою очередь, в качестве донора протона участвует в вилочной H-связи с анионом Cl3O₄⁻. В кристалле димерные комплексные катионы упакованы слоями, параллельными плоскости ab (рис. 4). Одну границу слоя ($z \sim 0.5$) образует диэтиленгликолевый фрагмент. Соседние слои сдвоены слабыми H-связями C14A–H14A···O4A. Упорядоченный анион ClO₄⁻ расположен в пустотах внутри сдвоенного слоя ($z \sim 0$), разупорядоченные перхлорат-анионы и молекула этанола – в пространстве между макроциклическими фрагментами ($z \sim 0.5$).

4.5.5. Структурные особенности комплексного соединения V-е

РСА соединения V-е $[Hg(L^5)Cl_2]$ (I) (рис. 65) показал, что его строение сходно со структурой аналогичного комплекса цинка в соединении V-с.. L^5 , выполняющей тридентатно-хелатную функцию. В структуре V-а, V-b и V-d в координацию атомов Co, Cu и Ni вовлечен также атом N(1) тетрадентатно-хелатного лиганда. L^5 , входящий как в биспидиновый, так и в азакраун-эфирный фрагмент. Полиэдр ртути в V-е, как и в V-с, можно описать как сильно искаженную TБ, в аксиальных вершинах которой находятся атомы N(3) и N(4) пиридиновых циклов. Однако искажения в полиэдре Hg более существенные, чем в V-с: угол N(3)MN(4) со ставляет 130.2° для M = Hg и 145.5° для Me = Zn (рис. 65, табл. 21).

Таблица 21. Длины связей атомов для ртути в структуре комплекса [Hg(L⁵)Cl₂].

Связь	Длина, Å
Hg1 – Cl2	2.4189(12)
Hg1 – Cl1	2.4195(13)
Hg1 - N4	2.448(4)
Hg1 – N3	2.472(4)
Hg1 – N2	2.521(3)
<hg1-<i>An></hg1-<i>	2.4559



Рисунок 65. Строение комплекса V-е во взаимно перпендикулярных плоскостях.

Из литературы известно о комплексах ртути с похожими соединениями, содержащими такой же координирующий фрагмент, как в V-е: два пиридиновых

цикла, связанных аминомостиком СН2-N-CH2. Геометрия координационного узла этих комплексах также описывается искаженной ТБ с углом между в апикальными вершинами 134.2° и 138.8° соответственно. Искаженные полиэдры типичны для комплексов ртути, поскольку ион Hg²⁺ легко встраивается в координационное окружение, предоставляемое лигандом. Наибольшее искажение пятивершинника в комплексе V-с вызывает образование пятичленных хелатных циклов, приводящее к уменьшению внутрициклических углов N(2)HgN(3) и N(2)HgN(4) в среднем до 65.5°. Углы в основании ТБ искажены мало (117.7°-122.2°), а углы между апикальными вершинами и основанием заметно отклоняются от 90° (96.2°-106.8°). Комплекс V-е имеет псевдосимметричное строение. Зеркальная псевдоплоскость т проходит через атомы Hg(1), Cl(1), Cl(2), N(1), N(2), O(2), O(4) и C(3). Пятичленные металлоциклы HgNC2N, сочлененные по связи Hg-N(2), имеют конформацию N(2)-конверта. Отклонение атома N(2) от плоскостей атомов HgN(3)C(7)C(8) и HgN(4)C(6)C(13) составляет 0.504 и 0.481 Å соответственно. Шестичленные циклы N(1)C5 и N(2)C5, составляющие биспидиновый фрагмент, в комплексе V-е (как и вV-с) имеют разную конформацию. Цикл N(1)C5 находится в конформации ванны: атомы C(3) и N(1) отклоняются от плоскости атомов C(1)C(2)C(4)C(5) в одну сторону на 0.659 и 0.663 Å. Конформация цикла N(2)C5 – кресло: атомы N(2) и C(3) отклоняются от плоскости C(2)C(4)C(6)C(7) в разные стороны на 0.562 и 0.764 Å.

Различие в строении комплексов V-е, V-с V-а, V-b и V-с определяется не только стереохимическими особенностями атомов металла и разным составом соединений, но и разным способом присоединения лиганда L^5 к атомам *Me*. В комплексах V-с и V-е в координации атомов Hg и Zn участвуют только донорные центры N(2), N(3) и N(4) дипиридилбиспидоновой части молекулы L5, выполняющей тридентатно-хелатную функцию. В структуре V-а, V-b и V-d в координацию атомов Co, Cu и Ni вовлечен также атом N(1) тетрадентатно-хелатного лиганда L^5 , входящий как в биспидиновый, так и в азакраун-эфирный фрагмент. Длины связей и валентные углы в лиганде L^5 комплекса V-е имеют обычные значения (табл. 19). Биспидиновый фрагмент лиганда L^5 содержит шесть

асимметрических атомов углерода. Атомы, связанные псевдоплоскостью m, имеют разную конфигурацию, поэтому молекула ахиральна.

Макроциклы NO3C10 в молекулах L^5 комплексов V-с и Ve имеют одинаковую конформацию. Торсионные углы в звеньях N–C–C–C–O и O– CH2CH2–O, связанных псевдоплоскостью m, описываются последовательностями TGCT и TGT, обеспечивающими макроциклу уплощенную (среднее отклонение атомов от средней плоскости $\Delta cp = 0.287$ Å) O-образную форму. Такую же конформацию имеют макроциклы в свободных молекулах дибензо-аза-14-краун-4 с другими приконденсированными циклами, например, тригидротиазинтионовым фрагментом [50]. В макроцикле комплекса I, как и в II, образуется вилочная BC между аминогруппой N(1)–H и анизольными атомами O(1) и O(3). Несмотря на конформационные различия, такая же BC есть в комплексах V-a, V-b, V-c, V-d.

4.6. Обобщение данных главы 4

Синтезированно 24 новых комплексных соединения аза-14-краун-4-эфиров I-V с солями *s*- и *d*-металлов. Все полученные комплексные соединения охарактеризованы совокупностью физико-химических методов исследования (ИК-спектроскопия, электронная спектроскопия поглощения, элементный анализ, термогравиметрия).

В монокристаллическом состоянии выделено 6 новых координационных соединений, получены дифракционного кристаллы высокого качества, охарактеризованные методом рентгеноструктурного анализа. Одно комплексное соединнение получено на базе нитрата никеля (II) с аза-14-краун-эфиром III, содержащим этоксикарбонил-замещенную пиперидоновую субъединицу, и пять комплексных соединекний получено с солями Co^{II} , Cu^{II} , Zn^{II} , Ni^{II} и Hg^{II} с азакраунэфиром V, содержащим биспидин-9-оновую субъединицу. Для всех соединений, выделенных в монокристаллическом состоянии, определены структурные особенности молекул, такие как пространственная группа, структурная единица в кристаллах, конформационное состояние циклов, участвующих в координации, координационные полиздры атомов металлов, способ координации и дентатность лигандов.

Установлено что аза-14-краун-4-эфир III выступает в роли бидентатного лиганда, а координация катином металла осуществляется по атомам кислорода этоксикарбонильной и у-пиперидоновой части молекулы, а aзa-14-краун-4-эфир V выступает в роли 3N-три- и 4N-тетрадентатно-хелатного лиганда, в зависимости от катиона металла (N,N,N-тридентатно-хелатный в случае комплексов с Zn^{II} и Hg^{II}, и 4N-тетрадентатно-хелатного в случае комплексов с Co^{II}, Cu^{II} и Ni^{II}). Сравнивая конформационные особенности полученных новых комплексных соединений лиганда L⁵ с аналогичной, близкой по строению молекулой незамещенного биспидинового некоординированного аза-14-краун-4-эфира, известной ИЗ литературы [128], можно сделать вывод, что процесс комплексообразования изменяет конформацию биспидинового бицикла с «кресло-ванна» в некоординированном состоянии на «кресло-кресло» в случае комплексов с Co^{II}, Cu^{II} и Ni^{II}, в то время как для комплексов Zn^{II} и Hg^{II} подобной конформационной перестройки не происходит. Таким образом, показано, что соединение V, содержащее биспидин-9-оновый фрагмент, с наибольшей вероятностью вступает в реакцию комплексообразования с солями Co^{II}, Zn^{II}, Ni^{II}, Cu^{II}, Hg^{II}. Наличие краун-эфирного фрагмента повышает вероятность катионного комплексообразования, а введение дополнительных α -пиридильных радикалов обеспечивает дополнительное хилатирование катиона металла.

Стоит отметить, что во всех полученных комплесных соединениях, как и в изученных лигандах, имеет место так называемая бифуркатная («вилочковая») внутримолекулярная водородная связь между аминогруппой N(1)-HИ анизольными атомами O(1) и O(3), препятствующая вхождению катиона металла в полость азакраун-эфира, и делающая участие в комплексообразовании краун-Общее эфирной полости опосредованным. количество многочисленных водородных связей всех исследованных соединений повышает стабильность и устойчивость этих соединений в нормальных условиях.

Некоторые ИЗ полученных комплексных соединений могут иметь применение в различных отраслях химической технологии и медицины. Так, например, координационное соединение V-b с медью можежет быть применено в качестве радиоактивного фармпрепарата на основе ⁶⁴Cu^{II} в протонно эмиссионной томографии (ПЭТ) [102-103], а комплексное соединение V-е с ртутью является особенно важным примером, учитывая склонность иона Hg²⁺ к образованию азота и необходимость связей с атомами совершенствования методов обнаружения и дезактивации этого высокотоксичного металла. Использование различных заместителей, в том числе азакраун, сопряженных по атому азота, в шестичленных гетероциклах биспидина определяет возможности управления его конформационными состояниями.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны новые и модифицированы известные методики получения кристаллических азакраун-эфиров I–V и кристаллов их комплексных соединений с солями некоторых s- и d-металлов.

2. Синтезированы макроциклические лиганды I–V, состоящие из азакраунэфирного звена и функциональной гетероциклической субъединицы, имеющие общий атом азота. Соединение V получено и охарактеризовано впервые, соединение IV впервые получено в монокристаллическом состоянии.

С азакраун-эфирами I–V синтезировано 24 новое комплексное соединение с солями металлов Co^{II}, Cu^{II}, Zn^{II}, Ni^{II}, Hg^{II}, Fe^{III} Li^I, Mn^{II}, установлен их состав и предложена схема координации. Показано, что соединение V, содержащее биспидин-9-оновый фрагмент, с наибольшей вероятностью вступает в реакцию комплексообразования с солями Co^{II}, Zn^{II}, Ni^{II}, Cu^{II}, Hg^{II}. Наличие краун-эфирного фрагмента повышает вероятность катионного комплексообразования, а введение дополнительных α -пиридильных радикалов обеспечивает дополнительное хилатирование катиона металла.

3. Впервые выделены в монокристаллическом состоянии и изучены методом рентгеноструктурного анализа 5 новых комплексных соединений с аза-14-краун-4-эфиром, содержащим биспидиновую субъединицу, с солями кобальта, цинка, никеля, меди, ртути и одно новое комплексное соединение никеля с аза-14-краун-4-эфиром, содержащим этоксикарбонил-замещённую γ-пиперидоновую субъединицу. Определены их состав, конформационные особенности строения, дентатность лигандов и координационные полиэдры металлов.

4. Установлено, что молекула комплекса этоксикарбонил-замещённого γпиперидоназакраун-эфира с Ni^{II} состоит из четырех попарно симметричных молекул лиганда, координированных тремя атомами никеля. Показано, что L³ в данном случае выступает в роли бидентатного лиганда. 5. Установлено, что в случае комплексообразования биспидиназакраун-эфира с солями Со^{II}, Сu^{II}, Ni^{II}, азамакроцикл входит в состав комплекса в качестве N,N,N,N-тетра- дентатно-хелатного лиганда, а в случае солей Zn^{II} и Hg^{II} – в качестве N,N,N-тридентатно-хелатного. Молекулы комплексных соединений стабилизированы водородными связями, а внутри краун-эфирной полости присутствует бифуркатная водородная связь, делающая участие краун-эфирного фрагмента в комплексообразовании опосредованным (макроциклический эффект).

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ СТАТЕЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Сокол, В.И. Синтез, кристаллическая и молекулярная структура новых комплексов меди и цинка и аза_14_краун_4_эфира с ди(α_пиридил)замещенной биспидиновой субъединицей / В.И. Сокол, <u>В.Б. Кварталов</u>, Н.М. Колядина, В.С. Сергиенко, А.Т. Солдатенков, В.В. Давыдов, Г.М. Дрогова // Журнал неорганической химии. – 2014. – Т. 59. – № 10. – С. 1330-1337.

 Полякова, И.Н. Кристаллическая и молекулярная структура комплекса дихлорида ртути с макроциклическим дибензо-аза-14-краун-4-эфирным лигандом со встроенным ди(α-пиридил)биспидоновым фрагментом [Hg(L)Cl₂] / И.Н. Полякова, В.С. Сергиенко, <u>В.Б. Кварталов</u>, Н.М. Колядина, В.И. Сокол. // Журнал неорганической химии. – 2016. – Т. 61. – № 2. – С. 180-185.

 Сокол, В.И. Синтез и молекулярная структура комплекса хлорида кобальта(II) с бис(α_пиридил)замещенным биспидиноаза

_14_краун_4_эфиром / В.И. Сокол, Н.М. Колядина, <u>В.Б. Кварталов</u>, В.С. Сергиенко, А.Т. Солдатенков, В.В. Давыдов. // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2011. – № 10. – С. 2086-2088.

Колядина, Н.М. Синтез нового аза_14_краун_4_эфира с ди(α_пиридил)замещенной биспидиновой субъединицей и кристаллическая структура его комплекса с CoCl₂ /H.М. Колядина, В.И. Сокол, <u>В.Б. Кварталов</u>, В.В. Давыдов, Е.А. Фомичева, А.Т. Солдатенков, В.С. Сергиенко // Журнал неорганической химии. – 2013. – Т. 58. – № 6. – С. 762-768.

5. Полякова, И.Н. Кристаллическая структура комплекса никеля(II) с дибензо-аза-14-краун-4-эфирным макроциклическим лигандом, содержащим встроенный ди(α-пиридил)биспидоновый фрагмент / И.Н. Полякова, В.И. Сокол, B.C. Сергиенко, H.M. Колядина, В.Б. Кварталов, Н.А. Полянская // Кристаллография. – 2018. – Т. 63. – № 3. – С. 401-406.

<u>Кварталов</u>, <u>В.Б.</u> Структура нового комплекса нитрата никеля(II) и этоксикарбонил-замещенного (γ-пиперидоно)аза-14-краун-4-эфира / <u>В.Б. Кварталов</u>, А.М. Антипин, В.М. Каневский // Кристаллография. – 2023. – №1. – С.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Pedersen, C. Cyclic polyethers and their complexes with metal salts / Pedersen C.
 // J. Am. Chem. Soc. 1967. V. 89. P. 2495-2496.
- Vogtle, F. Multidentate acyclic neutral ligands and their complexation / Vogtle F., Weber E. // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. – 1979. – Vol.18. – P.753-776.
- Boston, D.R. Encapsulation reaction: Synthesis of clathro chelate 1,8ta(fluoroboro)-2,7,9,14,15,20-hexaoxa-3,6,10,13,16,19-hexaaza-4,5,11,12,17,18hexamethylbicyclo[6.6.6]eicosa-3,5,10,12,16,18-hexa-enecobalt(III)-ion / Boston D.R., Rose N.J. // J. Amer. Chem. Soc. – 1968. – Vol.90. – P. 6859 -6867.
- Хираока, М. Краун-соединения. Свойства и применения : М. / М. Хираока; Москва : Мир, – 1986. – 362 с.
- Чирков, Ю.М. Молекулярные контейнеры / Ю.М. Чирков // Наука и жизнь.
 2010. №7. С. 65.
- Gokel, G.W. Macrocyclic Polyether Syntheses / Gokel G.W., Korzeniowski S.H. – Berlin: Springer, – 1982. – 410 p. – ISBN 978-3-642-68451-7.
- Gokel, G. W. Crown ethers and Cryptands / Gokel G. W. // Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1991. 190 p. – ISBN 978-0-85186-996-4.
- Pedersen, C. J. The Discovery of Crown Ethers / Pedersen C. J. // Chem., Int. Ed. Engl. – 1988. – 27. – C. 1021-1027.
- S. Patai, Eds:. Crown ethers and analogs / S. Patai, Z. Rappoport. Chichester, Singapore. – 1989. – 568 p. – ISBN 0-471-91707-9.
- Cooper, S. R. Crown Compounds: Toward Future Applications / Ed. S. R. Cooper. Wienheim: VCH, 1992. 325 p. ISBN 1-56081-024-6/3-527-28073-1.
- Bradshaw, J. S. Crown ethers: the search for selective ion ligating agents / J. S. Bradshaw, R. M. Izatt. // Acc. Chem. Res. 1997. 30. p. 338-345.
- 12. Лен, Ж.-М. Супрамолекулярная химия: Концепции и перспективы / Лен.
 Ж.-М.; Новосибирск: Наука, Сибирское предприятие РАН. 1989. 334 с.
- 13. Newkome, G. R. Construction of macrocyclic compounds possessing subheterocyclic rings, specifically pyridine, furan and thiophene / Newkome G.

R., Sauer J. D., Roper J. M., Hager D. C. // Chem. Rev. – 1977. – Vol. 77, – №4, – C. 513-597.

- 14. Громов, С.П. Фенилаза- и бензоазакраун-соединения с атомом азота, сопряженным с бензольным кольцом / С.П. Громов, С.Н. Дмитриева, М.В. Чураков // Успехи химии – 2005. – 74 (5). – С. 503-532.
- 15. Громов, С.П. Супрамолекулярная органическая фотохимия краунсодержащих стириловых красителей / С.П. Громов, М.В. Алфимов // Изв. АН Сер.хим. –1997 – С. 641-664.
- Mishra, A. Cyanines during the 1990s: a review / A.Mishra, R.K. Behera, B.K. // Chem. Rev., - 1973. - C. 100.
- Natali, M. Molecular switches as photocontrolable "smart" receptors / Natali M., Giordani S. // Chem. Soc. Rev. – 2012. – 41, – P. 4010-4029.
- de Silva, A.P. Signaling Recognition Events with Fluorescent Sensors and Switches / A.P. de Silva, H.Q.N.Gunaratne, T.Gunnlaugsson, A.J.M. Huxley, C.P.McCoy, J.T.Rademacher, T.E. Rice // Chem.Rev. – 1997. – 97, – P. 1515.
- Valeur, B. Design principles of fluorescent molecular sensors for cation recognition / B.Valeur, I.Leray // Coord.Chem. Rev. – 2005. – V. 205. – P. 3-40.
- 20. Shinkai, S. In *Comprehensive Supramolecular Chemistry* / S. Shinkai Vol.1.(Ed. G.W. Gokel). Pergamon Press, Oxford 1996. P. 671
- Fedorova, O. A. Novel azacrown ether-containing spiro[indoline-2,3'-naphthoxazines]: design, synthesis and cation-dependent photochromism / Fedorova O. A., Gromov S. P., Pershina Y. V., Sergeev S. A., Strokach Y. P., Barashevsky V. A., Alfimov M. V., Pepe G., Samat A., Guglielmetti R. // J. *Chem. Soc.*, *Perkin Trans.* 2. 2000. P. 563-570.
- Fedorova, O. A. Crown-containing spirooxazines and spiropyrans 1. Synthesis and the anion-"capped" complexes of photochromic aza-15-crown-5 ethers with flexible spacers / Fedorova O. A., Gromov S. P., Strokach Y. P., Pershina Y. V., Sergeev S. A., Barashevskii V. A., Pepe. G., Samat A., Guglielmetti R., Alfimov M. V. *Russ. Chem. Bull.* 1999, 48. C. 1950-1959.
- 23. Цивадзе, А.Ю. Супрамолекулярные системы комплексов металлов,

основанные на краунзамещённых тетрапирролах / Цивадзе А.Ю. // Успехи *химии*, – 2004. – 73. – № 1. – 6-25.

- Fedorova, O. A. Effect of metal cations on the photochromic properties of spironaphthoxazines conjugated with aza-15(18)-crown-5(6) ethers / Fedorova O. A., Strokach Y. P., Gromov S. P., Koshkin A. V., Valova T. V., Alfimov M. V., Feofanov A. V., Alaverdian I. S., Lokshin V. A., Samat A., Guglielmetti R., Girling R. B., Moore J. N., Hester R. E. // New J. Chem., 2002. 26. C. 1137-1145.
- Nazarov, V. B. Effect of complexation on spectral and kinetic properties of crown-substituted photochromic spironaphthoxazines / Nazarov V. B., Soldatenkova V. A., Alfimov M. V., Laregenie P., Samat A., Guglielmetti R. // *Russ. Chem. Bull.*, – 1996. – 45. – C. 2105-2108.
- 26. Farkas, V. Probing the discriminating power of chiral crown hosts by CD spectroscopy / V. Farkas, L. Szalay, E. Vaas, M. Hollósi, G. Horváth, P. Huszthy // Chirality. 2003. №15, C. 65-73.
- 27. Джайн, В. К. Химия каликс[4]резорцинаренов / Джайн В. К., Канайя П. Х. // *Успехи химии.* – 2011. – 80. – № 1. – С. 77-106.
- Beletskaya, I. P. Supramolecular chemistry of metalloporphirines / Beletskaya I.
 P., Tyurin V. S., Tsivadze A. Yu., Guilard R., Stern C. // Chem. Rev. 2009. 109. – C. 1659-1713.
- 29. Truter, M. R. Effects of cations of groups 1A and 2A on crown ethers / Truter M.
 R. / Metall Ligand Interactions Org. chem. and Biochem // Dordrech Boston.
 –1977. P. 317-335.
- Lehn, J. M. Design of Organic Complexing Agents Strategies towards Properties / Lehn J. M. // Structure – Bonding. –1973. – V 16. – P. 1-46.
- 31. Mallinson, P. R. Cristal structures of complexes between Alkali-metal salts and cyclic polyethers. Part V. The 1; 2 Complex formed between potassium ocide and 2,3,5,6,8,9,11,12-octahydro-4,7,10,13-benzopentaoxacyclopentadecin(benzo-15-crown-5) / Mallinson P. R. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1972. № 12. P. 1818 1823.

- 32. Норов, Ш. К. Комплексообразующие и мембраноактивные свойства краунэфиров / Норов Ш. К.; Ташкент : Фан. – 1991. – 60 с. – ISBN 5-648-01316-7.
- 33. Стороженко, П. А. Комплексообразование краун-эфиров с соединениями металлов в неводных средах / Стороженко П. А., Ивакина Л. В., Горбунов А. И. ; РГБ. – Москва. Изд. НИИТ ЭХИМ, 1988. 44,[2] с. : ил. 20 см.
- 34. Farber, H. Kinetics of complexation of 18-crown-6 ether with lithium perchlorate in solvents of low permittivity. 1, 3-Dioxolane and 1, 2-dimethoxyethane / Farber H., Petrucci S. // J. Phys. Chem. 1982. V. 85. P. 1396-1401.
- 35. Вебер, Э. Химия комплексов "гость-хозяин" / Под ред. Ф. Фегтле и Э. Вебера. М.: Мир, 1988. 511 с. ISBN 5-03-001185-4.
- 36. Gu Guoband. Semi Industrial test on co-extraction separation of Pt and Pd by petroleum sulfoxides / Gu Guoband, Cheng Fei, Zhang Zhenmin // Proc. of ISEC 93. London; N.Y.: Els. Appl. Science. – 1993. – P. 196.
- 37. Ощепков, М. С. Синтез азакраун-эфиров и бензокриптандов с помощью макроциклизации подандов при высокой концентрации реагентов / М. С. Ощепков, В. П. Перевалов, Л. Г. Кузьмина, А. В. Анисимов, О. А. Федорова // Изв. АН, Сер. хим. – 2011. – 3. – С. 468-475.
- 38. Köntös, Z. Enantioseparation of racemic organic ammonium perchlorates by a silica gel bound optically active di-*tret*-butylpyridino-18-crown-6 ligand / Z. Köntös, P. Huszthy, J. S. Bradshaw, R. M. Izatt // *Tetrahedron: Asymmetry.* 1999. №10. C. 2087-2099.
- Farkas, V. Enantioseparation of protonated primary arylalkylamines and amino acids on a pyridino-crown ether / V. Farkas, T. Tóth, G. Orosz, P. Huszthy, M. Hollósi // *Tetrahedron: Asymmetry*. – 2006. – 17. – C. 1883-1889.
- 40. Zhao, B. Synthesis of new aza-crown ethers containing pyridine ring and their liquid membrane transport of alkali cations / Zhao B., Wang F. Q., Xia M., Tian L. J. // Chinese Chem. Letters. – 2001. –12. – C. 31-34.
- 41. Costero, A. M. Synthesis, solution and electrochemical behavior of new azacrown ethers derived from biphenyl / A. M. Costero, C. Andreu, E. Monrabal, R. Martinez-Máňez, J. Soto, M. J. Padrilla-Tosta, T. Pardo, L. E. Ochando, J. M.

Amigó // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 2000. – C. 361-367.

- 42. Costero, A. M. Azacrownlactams derived from biphenyl. Study of their conformations, complexation ability and electrochemical behavior / A. M. Costero, M. J. Baňuls, L. E. Ochando, F. J. Tamarit, A. J. Domenech // J. Inclus. Phen. And Macrocyclic Chem., 2003. №45. C. 241-249.
- 43. Aoki, Y. A versatile strategy for the synthesis of crown ether-bearing heterocycles / Y. Aoki, N. Umezawa, Y. Asano, K. Hatano, Y. Yano, N. Kato, T. Higuchi // Bioorg. Med. Chem., – 2007. –№15. – C. 7018-7115.
- 44. Bradshaw, S. Cation complexing properties of synthetic polyether-diester ligands containing pyridine subcyclic unit / S. Bradshaw, G. E. Maas, J. D. Lamb, R. M. Izatt, J. J. Christensen // J. Am. Chem. Soc. 1980. №102. C. 467-476.
- 45. Kruizinga, W.H. Prepartion of macrociclic lactones by ring closure of cesium carboxilates / W.H. Kruizinga, R.M. Kellogg // J. Am. Chem. Soc. 1981. 103. 5183-5189.
- 46. Masuyama, A. Preparation of urethane-type crown ethers by thermolytic reaction of aminimides / A. Masuyama, Y. Nakamura, T. Iwasaki, M. Okahara // Synth. Commun. – 1985. – 15. – 521-526.
- 47. Zolgharnein, J. Spectrophotometric study of complexation of dibenzopyridino-18-crown-6 with some transition and post-transition metal ions in dmso solution using murexide as a metallochromic ligand / J. Zolgharnein, H. Tahmasebi, and S. Amani // Координационная химия. – 2009. – Т. 35. – №7. – с. 521–526.
- Irving, H. The Stability of Transition-Metal Complexes / Irving H. and Williams
 R.J.P. // J. Chem. Soc. 1953. p. 3192-3210.
- 49. Чыонг, Хонг Х. Synthesis of the first dibenzo(perhydrotriazino)aza-14-crown-4 ethers / Чыонг Хонг Хиеу, Ле Туан Ань, Левов А.Н. и др. // Химия гетероцикл. соед. 2009. № 11. С. 1747-1748.
- 50. Мазур, В. М. Синтез и кристаллическая структура бис(бензо)триазинтионоаза-14-краун-4-эфира и его комплекса с CoBr₂ / B. M. Мазур, Н. М. Колядина, В. И. Сокол и др. // Координац. Химия. – 2010. – № 11. – с. 849-854.

- 51. Левов, А.Н. О синтезе дибензоазакраун-эфиров, включающих γпиперидоновый фрагмент / Левов А.Н., Строкина В.М., Комарова А.И., Ле Туан Ань, Солдатенков А.Т. // ХГС. – 2006. №7. – С. 139-140.
- 52. Levov, A.N. Synthesis of dibenzopiperidinoaza-14-crown-4 ethers and their jnestep conversion into dibenzo-16-crown-3 ether / Levov A.N., Strokina V.M., Komarova A.I., Le Tuan Anh, Soldatenkov A.T., Khrustalev V.N. // Mendeleev Communications. – 2006. – №16. – C. 35-36.
- 53. Левов, А.Н. Синтез и молекулярное строение бис(арено)пиперидиназа-14(17)краун-4(5)-эфиров / Левов А.Н., Ле Туан Ань, Комарова А.И., Строкина В.М., Солдатенков А.Т., Хрусталев В.Н. // ЖОрХ. – 2008 – 44. – С. 457-462.
- 54. Pugsley, M. K. The cardiac electrophysiological effects of sparteine and its analogue BRB-I-28 in the rat. / M. K. Pugsley, D. A. Saint, E. Hayes, K. D. Berlin, and M. J. A. Walker // Eur. J. Pharmacol. – 1995. – №294. – . 319-327.
- 55. Thies, P. W. Spartium and sparteine. Its antiarrhythmia action / P. W. Thies // Pharmazie unserer Zeit. 1986. №15. P. 172-176.
- 56. Goetz, H. G., Pharmazeutische Praxis, 1967. №9. C. 265-270. http://pharmacologylib.ru/books/item/f00/s00/z000000/st064.shtml
- 57. Korper, S. Differential effects of alkaloids on sodium currents of isolated single skeletal muscle fibers // S. Korper, M. Wink, and R. H. A. Fink // FEBS Lett. – 1998, – №436, P. 251-255.
- 58. Schauf, C. L. Aminopyridines and sparteine as inhibitors of membrane potassium conductance: effects on Myxicola giant axons and the lobster neuromuscular junction / C. L. Schauf, C. A. Colton, J. S. Colton, and F. A. Davis, J. Pharmacol. // Exp. Ther., – 1976. – 197. – P. 414.
- 59. Rappoport, Z. The Chemistry of Organolithium Compounds / Z. Rappoport and I. Marek, Eds., Wiley. Chichester, 2004. 1400 p. ISBN: 978-0-470-84339-0.
- 60. Chuzel, O. Sparteine as a Chiral Ligand for Asymmetric Catalysis / O. Chuzel and O. Riant // Top. Organomet. Chem. 2005. №15. 59-92.
- 61. Jasiewicz, B. Spectroscopy and structure of sparteine and 2-methylsparteine

dichloride metal complexes / B. Jasiewicz, E. Sikorska, I. V. Khmelinskii, B. Warzajtis, U. Rychlewska, W. Boczon, and B. Jasiewicz M. Sikorski // J. Mol. Struc. – 2004. – 707. – P. 89-96.

- 62. Lorber, C. Synthesis and X-ray structure of [VCl3((-)-sparteine)] and [FeCl2((-)-sparteine)] / C. Lorber, R. Choukron, J.-P. Costes, and B. Donnadieu // C. R. Chim. 2002. №5. P. 251-255.
- 63. Iyengar, R. A synthesis of (±)-sparteine / R. Iyengar and V. Gracias // Chemtracts-Org. Chem. 2004. –№17. P. 92.
- 64. Bohlmann, F. Aufbau des Tetrahydro-chinolizons und des Bispidins-Beitrage zur Synthese des Cytizins / Bohlmann F., Ottawa N., Keller R. // Liebig Ann. Chem. – 1954. – b. 587. ss. 162-176.
- 65. Оразгельдыев, К.О. Озонирование цитизинов / Оразгельдыев К.О., Асланов Х.А., Садыков А.С. // Сборник научных трудов Туркменского НИИ селекци. 1976. №14. С. 156-168.
- 66. Mannich, C. Uber Derivative des Bispidines Mannich C., Veit F. Uber Derivative des Bispidines. // Chem. Ber. 1935. b. 68. n.3. ss. 506-512.
- 67. Tramontini, M. Advances in the Chemistry of Mannich Bases / Tramontini M. // Synthesis. – 1973. – v. 12. – P. 703-775.
- Ярмухамедов, Н. Н. Одностадийный синтез замещенных 3,5динитропиперидинов и 1,5-динитро-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонанов из 1,3динитропропанов // Н. Н. Ярмухамедов, Н. З. Байбулатова, В. А. Докичев и др.// Известия Академии наук. Серия химическая. – 2005. – № 2. – С. 405-411.
- 69. Zefirov N.S. One-step synthesis of a pentacyclic structure. Novel crown compounds incorporating 3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonane moieties / Zefirov N.S., Palyulin V.A., Chemodanova S.V., Samoshin V.V. // Mendeleev Commun. 1992. v. 2. n. 4. P. 162-163.
- Smith, G.S. A study of the synthesis and antiarrhythmic properties of selected 3,7- diheterabicyclo[3.3.1]nonanes with substituents at the 2,4-positions and at the 9-position / Smith G.S., Thompson M.D., Berlin K.D., Holt E.M., Scherlag B.J.,

Patterson E., Lazzara R. // Eur. J .Med. Chem. – 1990. – v. 25. – n.1. p. 1-8.

- 71. Zisman, S.A. The preparation of amide derivatives of 3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonanes as new potential antiarrhythmic agents / Zisman S.A., Berlin K.D., Scherlag B.J. // Org. Prep. Proc. Int. 1990. v. 22. n. 2. pp. 255-264.
- Арутюнян, Г. Л. Превращение 1,3-диаза- и 1,3,5-триазаадамантанов в новыеазотсодержащиеполиэдрическиесоединенияподдействиемдихлоранги дридов дикарбоновых кислот / Г. Л. Арутюнян, А. А. Чажоян, В. А. Шкулев, Г. Г. Адамян, Ц. Е. Адеджанян, Б. Т. Гарибджанян // Хим.фарм. журн. 1995. № 29.– С. 33-35.
- 73. Пат. США 5468858; РЖХим. 1997. 18070П.
- 74. Blackhall, K. Y. Synthesis of some analogues of citisine: unusuall reduction pathways for tertiary nitro groups in sterically constained molecules / K. Y. Blackhall, D. Hendry, R. Y. Pryce, and S. M. Roberts // J. Chem. Soc., *Perkin Trans. 1.* 1995. №21. P. 2767 2771.
- 75. Berlin, K.D., Scherlag B.J., Clarke C.R., Otiv S.K., Zisman S.A., Sangiah S., Mulekar S.V. Salts of 3-azabicyclo[3.3.1]nonanes as antiarrhythmic agents and precursors thereof / . // US-5110933-A (WO 9107405).
- 76. Mazurov, A.A. Novel nicotinic acetylcholine receptor agonists containing carbonyl moiety as a hydrogen bond acceptor // Mazurov A.A., Kombo D.C., Akireddy S., Murthy S., Hauser T.A., Jordan K.G., Gatto G.J., Yohannes D. // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 2013. – v. 23. – P. 3927-3934.
- 77. W. H. Bunnelle, D. B. Cristina, J. F. Daanen, M. J. Dart, M. D. Meyer, K. B. Ryther, M. R. Schrimpf, K. B. Sippy, and R. B. Toupence, US Pat., 2003225268, 2003
- 78. Бачурин С.О., Григорьев В.В., Зефиров Н.С., Лавров М.И., Лаптева В.Л., Палюлин В.А. N,N'-замещенные 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонаны, обладающие фармакологической активностью, фармацевтические композиции на их основе и способ их применения. // RU2333211.
- 79. S. Weidmann, S. Cardiac Action Potentials, Membrane Currents, and Some

Personal Reminiscences S. Weidmann, Annu. Rev. Physiol. – 1993. – 55–1-14.

- 80. Haridas, V. Bispidine-Amino Acid Conjugates Act as a Novel Scaffold for the Design of Antivirals That Block Japanese Encephalitis Virus Replication / Haridas V., Rajgokul K.S., Sadanandan S., Agrawai T., Sharvani V. et al. // PLOS Neglected Tropical diseases. – 2013. – v. – 7. – n. 1. P. 1-11.
- 81. Хиеу, Ч. Х. Синтез и превращения азакраун-эфиров, имеющих азиновые субъединицы / Чыонг Хонг Хиеу ; Канд. Дисс, 02.00.03. РУДН. – Москва. – 2013 г.
- 82. Comba, P. The design of a new type of very rigid tetradentate ligand / P. Comba,
 B. Nuber, and A. Ramlow // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1997, P. 347-352.
- Haack, J. Applying the Macrocyclic Effect to Smaller Ring Structures. N,N'-Dimethyl-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonane Nickel(0) Complexes / J. Haack, R. Goddard, and K.R. Porschke // J. Am. Chem.Soc. – 1997. – №119. – 7992- 7999.
- 84. Вацадзе, С.З. Синтез, кристаллическая структура и электрохимия комплексов Cu(II) с тетрадентатными N2O2-лигандами – производными 3,7диазабициклононан-9-она / С.З. Вацадзе, В.С. Тюрин, Н.В. Зык, А.В. Чураков, Л.Г. Кузьмина, Е.В, Автомонов, Р.Д, Рахимов, К.П. Бутин // Изв. АН. Сер. хим. – 2005, – С.1773-1782.
- 85. Jeyarman, R. Chemistry of 3-azabicyclo[3.3.1]nonanes R. Jeyarman, S.Avila // Chem.Rev. – 1981. – №81. – P. 149-174.
- Zefirov, N.S. Conformational-analysis of bicyclo[3.3.1]nonanes and their hetero analogs / N.S. Zefirov, V.A. Palyunin // *Topics in Stereochemestry*. – 1991. – 20. – P. 171-230.
- 87. Lui, J. Asymmetric Aldol Reaction Using NewBispidine Catalysts / J. Lui, Z.Yang, Z. Wang, F. Wang, X. Chen, X. Lui, X. Feng, Z.Su, C.Hu // Synfacts. 2008. №130. P. 5654-5655.
- Muller, J.A. Mechanistic Investigations of the Palladium-Catalyzed Aerobic Oxidative Kinetic Resolution of Secondary Alcohols Using (–)-Sparteine / J.A. Muller, M.S. Sigman // J.Am. Chem. Soc. – 2003. – V. 125. – №23. – P. 7005-7013.

- Левина, О.И. Кристаллическая и молекулярная структура комплекса 1:1
 3,7-диметил-1,5-дифенилбиспидона-9 с хлоридом меди (II) / О.И. Левина,
 К.А. Потехин, Е.Н. Куртюкова, Ю.Т. Стручков, О.Н. Зефирова, В.А. Палюлин, Н.С. Зефиров. // докл. АН СССР. 1986. 289. С. 876-879.
- 90. Breuning, M. A Flexible Route to Chiral 2-endo-Substituted 9-Oxabispidines and Their Application in the Enantioselective Oxidation of Secondary Alcohols / M. Breuning, M.Steiner, C.Mehler, A. Paasche, D.Hein // J. Org. Chem. 2009. V 74. № 3. P. 1407-1410.
- 91. Haberberger, M. Application of a Nickel-Bispidine Complex as Pre-Catalyst for C(sp²)–C(sp³) Bond Formations / M. Haberberger, C.I. Someya, A.Company, E. Irran, S.Enthaler. // Catal. Lett. – 2012. – №142. – P. 557-565.
- 92. Collman, J.P. Catalytic activities of Cu(II) complexes with nitrogen-chelating bidentate ligands in the coupling of imidazoles with arylboronic acids / J.P. Collman, M.Zhong, C.Zhang, S.Costanzo // J. Org. Chem. 2001. 66. P. 7892-7897.
- 93. Lesma, G. New solution free and polymer anchored chiral bispidine-based amino alcohols. synthesis and screening for the enantioselective addition of diethylzinc to benzaldehyde / G. Lesma, B. Danieli, D. Passarella, A. Sacchetti, A. Silvani // Tetrahedron: Asemetry. – 2003. –№ 14. – P. 2453-2458.
- 94. Spieller, J. Synthesis of Chiral Amino Alcohols Embodying the Bispidine Framework and Their Application as Ligands in Enantioselectively Catalyzed Additions to CO and CC Groups / J. Spieller, O.Huttenloch, H.Waldmann // Eur.J.Org.Chem. – 2000. – P. 391-399.
- 95. Lesma, G. Enantioselective copper-catalyzed cyclopropanation of styrene by means of chiral bispidine ligands / G.Lesma, C. Cattenatui, T.Pilati, A.Sacchetti // Tetrahedron. – 2007. – P. 659-663.
- 96. Stetter, H. Uber die Bildung des 1.3-diazaadamantan ringsystems durch Mannich-Kondensation / Stetter H., Schafer J., Dieminger K. // Chem. Ber. – 1958. –b. 91. – S. 598-604.
- 97. Емец, С. В. Синтез, кристаллическая и молекулярная структура комплекса

1:1 3,7-дибензил-1,5-дифенил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-она с хлоридом меди(II) / С. В. Емец, Н. И. Курто, В. А. Палюлин, Н. С. Зефиров, К. А. Потехин, А. Е. Лысов // Вестн. моск. ун-та. сер. 2. Химия. – 2001. – Т. 42. – № 6. – С. 390-393.

- 98. Вацадзе, С. З. Синтез и спектры комплексов биспидинов с хлоридом и бромидом меди (II). Молекулярная и кристаллическая структура комплексов 1,5- дифенил-3,7-ди(2-цианоэтил)биспидона-9 с хлоридом меди и 1,5-дифенил-3,7-диаллилбиспидона-9 с бромидом меди / С. З. Вацадзе, В. К. Бельский, С. Е. Сосонюк, Н. В. Зык, Н. С. Зефиров // ХГС. 1997. №3. С. 356-366.
- 99. Вацадзе, С. З. Структурные особенности комплексов 3,7диазабицикло[3.3.1]нонанов как основа для создания новых металлациклических супрамолекулярных ансамблей / С. З. Вацадзе, Н. В. Зык, А. В. Чуракова, Л. Г. Кузьмина // ХГС. – 2000. – № 9. – С. 1266-1271.
- Comba, P. Bispidine coordination chemistry Comba, P., Kerscher, M., Schiek, W. // Prog. Inorg. Chem. – 2007. – 55. – P. 613–704.
- 101. Comba, P. Bispidine dioxotetraaza macrocycles: a new class of bispidines for 64Cu PET imaging / Comba, P., Kubeil, M., Pietzsch, J., Rudolf, H., Stephan, H., Zarschler, K. // Inorg. Chem. – 2014. – 53. – P. 6698–6707.
- 102. Comba, P. Optimization of pentadentate bispidines as bifunctional chelators for 64Cu positron emission tomography (PET) / Comba, P., Hunoldt, S., Morgen, M., Pietzsch, J., Stephan, H., Wadepohl, H. // *Inorg. Chem.* 2013. 52, P. 8131–8143; 2016. 55. 24. P. 12531–12543.
- 103. Comba, P. Synthesis and Coordination Chemistry of Hexadentate Picolinic Acid Based Bispidine Ligands / Peter Comba, Laura Grimm, Chris Orvig, Katharina Rück, and Hubert Wadepohl // Chem. Eur. J. – 2016. – 23. – 15945-15958.
- 104. Вацадзе, С.З. Новые супрамолекулярные синтоны на основе на основе комплексов переходных металлов 3d-ряда с бидентатными биспидинами синтез, структурные, спектральные и электрохимические исследования /

С.З. Вацадзе, В.С. Семашко, М.А. Манаенкова, Д.П. Кутько, В.Н. Нуриев,
Р.Д, Рахимов, Д.И. Давлятин, А.В. Чураков // Изв. АН. Сер. Хим. – 2014. –
№4. – С. 895-911.

- 105. Вацадзе, С.З. Исследование раскрытия цикла в четвертичных аммониевых солях 1,3-диазаадамантана / С. З. Вацадзе, В. С. Семашко, М. А. Манаенкова, Н. В. Зык // Изв. АН. Сер. Хим. – 2007. – С. 1496-1501.
- 106. Busche, C. Novel RuII complexes with bispidine-based bridging ligands: luminescence sensing and photocatalytic properties / Busche C., Comba P., Mayboroda A., Wadepohl H. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2010. – P. 1295-1302.
- 107. Титце, Л. Препаративная органическая химия / Л. Титце, Т. Айхер. Москва : «Мир», 1999. 396 с.
- 108. Tuan, A. L. ChemInform Abstract: Synthesis and Biological Activity of (γ-Arylpyridino)-dibenzoaza-14-crown-4 Ethers / Tuan Anh Le, Hieu Hong Truong, Thanh Phoung Nguyen Thi, etc. // Mendeleev Commun. – 2015. – 25. – P. 224– 225.
- 109. Левов, А.Н. О синтезе дибензоазокраун-эфиров, включающих гаммапиперидоновый фрагмент / Левов А.Н., Строкина В.М., Комарова А.И., Ле Туан Ань, Солдатенков А.Т. // ХГС. – 2006. – С. 139-140.
- 110. Комарова, А. И. О синтезе первых представителей бис(бензо)биспидиноаза-14-краун-4-эфиров / А. И. Комарова, А. Н. Левов, А. Т. Солдатенкова, С. А. Солдатова // ХГС. 2008 № 5. С. 784-787.
- 111. Лебедев, А.Т. Масс-спектрометрия в органической химиии : учебное пособие / Лебедев, А.Т. ; Москва: ТЕХНОСФЕРА, 2015. – 704 с. – ISBN 978-5-94836-409-4.
- 112. Климова, В.А. Основные микрометоды анализа органических веществ / Климова В.А.; М.: Химия. 1975. – 224 с.
- 113. EDAX : Официальный сайт. URL: <u>https://www.edax.com</u> (дата обращения 24.07.2022).
- 114. Браун, Д. Спектроскопия органических веществ / Браун Д., Флойд А., Сейнзбери М.; М.: Мир. 1992. 305 с.

- 115. Кукушкин, Ю.Н. Реакционная способность координационных соединений / Ю.Н. Кукушкин ; Л.:Химия. 1987. 288 с.
- 116. Бек, М. Исследование комплексообразования новейшими методами / Бек М., Надьпал И.; М.: Изд. Мир. – 1989. – 549 с.
- 117. Зайцев, Б.Е. Спектрохимия координационных соединений / Зайцев Б.Е.;
 М.: Изд.-во РУДН. 1991. 275 с.
- 118. Логвиненко, В.А. Квазиравновесная термогравиметрия в современной неорганической химии / Логвиненко В.А., Паулик Ф., Паулик И. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние. – 1989. – 111 с.
- 119. Agilent, Technologies. CrysAlisPro Software System, Version 41_64.119a. Agilent Technologies Limited. Oxford. England.
- 120. Sheldrick, G.M. SHELXL 98. Program for the refinement of crystal structures. University of Gottingen. Germany. 1998.
- 121. Petricek, V. Crystallographic Computing System JANA2006: General Features
 / Petricek V., Dusek M., Palatinus L. // Z. Krist. 2014. V. 229. № 5. P. 345.
- 122. Diamond Crystal and Molecular Structure Visualization // Электронный pecypc. URL: https://crystalimpact.com/diamond. (дата обращения 15.11.2022)
- 123. Терней, А. Современная органическая химия / Терней А. ; М.: Изд. Мир. 1981. Т. 1. 678 с. ; Т.2. 651 с.
- 124. Перч, Э. Определение строения органических соединений / Перч Э., Аффольтер К.; М.: Изд. Мир : БИНОМ. Лаборатория знаний. – 2006. – 438 с. – ISBN: 594-7745-720.
- 125. Holt, E.M. Crown-ether complexes. IV. Lithium nitrate complex with benzo-14-crown-4, LiNO₃.C₁₄H₂₀O₄ / Holt E.M., Malpass Jr.G.D., Ghirardelli R.G. et al.
 // Acta Cryst. C. – 1984. – V.40. – №3. – P. 394 – 396.
- 126. Ань, Л. Т. Синтез, строение и свойства 4-арил-3-арилгидроксиметил-γпиперидолов,[1,3,2]диокса(оксаза)борининопиперидинов и бис[бензо] азакраунофанов с γ-пиперидоновым фрагментом : автореф. дис. Канд. Дисс. 02.00.03 / Ле Туан Ань РУДН. – Москва. – 2007 г.

- 127. Allen, F. M. Tables of bond lengths determined by X-ray and neutron diffraction. Part 1. Bond lengths in organic compounds / F. M. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G.Orpen, R. Taylor // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 1987. s. 1 19.
- 128. Levov, A.N. Synthesis and Molecular Structure of Bis(benzo)aza-14-crown-4 Ethers with 7-Azabicyclo[3.3.1]nonane and Homologous Fragments / A.N. Levov, A.I. Komarova, A.T. Soldatenkov, G.V. Avramenko, S.A. Soldatova, and V.N. Khrustalev // Russian Journal of Organic Chemistry. – 2008. – Vol. 44. – No. 11. – P. 1665–1670.

ПРИЛОЖЕНИЕ



ИК-спектр соединения I-а



ИК-спектр соединения I-b







ИК-спектр соединения I-d



ИК-спектр соединения І-е





ИК-спектр Азакраун-эфира II

ИК-спектр соединения II-а





ИК-спектр соединения II-b

ИК-спектр соединения II-с



ИК-спектр азакраун-эфира III



ИК-спектр соединения III-а



ИК-спектр соединения III-b



ИК-спектр соединения III-d



ИК-спектр соединения III-е



ИК-спектр азакраун-эфира IV



ИК-спектр соединения IV-а



ИК-спектр соединения IV-b


ИК-спектр соединения IV-с



ИК-спектр соединения IV-d







ИК-спектр азакраун-эфира V



Таблица П1. Основные длины связей и валентные углы в структуре комплекса V-а [Co(*L*⁵)(H₂O)][CoCl₄].

Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω, град
Co(1)-O(5)	2.002 (5)	O(5)Co(1)N(2)	171.6 (3)
Co(1)-N(2)	2.096 (6)	O(5)Co(1)N(4)	107.0 (3)
Co(1)-N(4)	2.097 (6)	N(2)Co(1)N(4)	78.6 (2)
Co(1)-N(3)	2.130 (6)	O(5)Co(1)N(3)	99.0 (3)
Co(1)-N(1)	2.231 (6)	N(2)Co(1)N(3)	77.1 (2)
Co(1)-Cl(4)	2.558(2)	N(4)Co(1)N(3)	151.2 (2)
Co(2)-Cl(2)	2.234 (2)	O(5)Co(1)N(1)	92.3 (2)
Co(2)-Cl(3)	2.265 (2)	N(2)Co(1)N(1)	80.9 (3)
Co(2)-Cl(1)	2.296 (2)	N(4)Co(1)N(1)	93.9 (2)
Co(2)-Cl(4)	2.330 (2)	N(3)Co(1)N(1)	97.2 (2)
O(1)-C(23)	1.372 (8)	O(5)Co(1)Cl(4)	86.48 (19)
O(1)-C(24)	1.444 (8)	N(2)Co(1)Cl(4)	100.6 (2)
O(2)-C(25)	1.430 (8)	N(4)Co(1)Cl(4)	83.87 (16)
O(2)-C(26)	1.429 (8)	N(3)Co(1)Cl(4)	85.71 (16)
O(3)-C(28)	1.367 (8)	N(1)Co(1)Cl(4)	177.04(18)
O(3)-C(27)	1.432 (8)	Cl(2)Co(2)Cl(3)	114.60 (9)
O(4)-C(3)	1.208 (8)	Cl(2)Co(2)Cl(1)	115.58 (7)
N(1)-C(1)	1.474 (9)	Cl(3)Co(2)Cl(1)	106.69 (8)
N(1)-C(5)	1.491 (8)	Cl(2)Co(2)Cl(4)	105.29 (7)
N(2)-C(7)	1.468 (9)	Cl(3)Co(2)Cl(4)	113.06 (8)
N(2)-C(6)	1.484 (9)	Cl(1)Co(2)Cl(4)	100.93 (8)
N(3)-C(12)	1.346 (8)	Co(2)Cl(4)Co(1)	115.35 (7)
N(3)-C(8)	1.349 (8)	C(23)O(1)C(24)	118.6 (6)
N(4)-C(17)	1.335 (9)	C(25)O(2)C(26)	118.2 (6)
N(4)-C(13)	1.355 (8)	C(28)O(3)C(27)	119.3 (6)

	Расстояния, Å			Угол,	Позиции
Х-НҮ				град	
	Х-Н	H-Y	XY	ХНҮ	атомы Ү
O(5)-H(1)O(2)	0.80	1.96	2.579(8)	146/7	X,Y,Z
O(5)-H(2)Cl(1)	0.80	2.24	3.099(7)	170.7	X,Y,Z
N(1)-H(1)O(1)	0.85	2.55	2.928(7)	117	X,Y,Z
N(1)-H(1)O(3)	0.93	2.35	2.868(7)	133	X,Y,Z
C(19)-H(19A)O(4)	0.35	2.61	3.430(7)	138	X,Y,Z
C(32)-H(32A)O(4)	0.35	2.58	3.360(7)	144	X,Y,Z
C(26)-H(26B)-Cl(1)	0.95	2.68	3.474(6)	138	-X,-Y+1,-Z+1
C(4)-H(4A)-Cl(1)	0.95	2.76	3.671(6)	151	+X,-Y+1,0.5-Z
C(20)-H(20A)-Cl(2)	0.95	2.77	3.663(5)	156	-X,-Y+2,-Z+1
C(14)-H(14A)-Cl(2)	0.95	2.967	3.569(6)	123	-X,-Y+2,-Z+1
C(6)-H(6A)-Cl(2)	0.95	2.73	3.646(5)	152	-X,-Y+1,-Z+1
C(21)-H(21A)-Cl(3)	0.95	2.85	3.763(5)	162	-X,-Y+1,-Z+1
C(25)-H(25A)-Cl(3)	0.95	2.84	3.612(6)	134	-X,-Y+1,-Z+1
N(2)-H(4)-Cl(4)	0.93	2.67	3.245(5)	148	-X,-Y+1,-Z+1

Таблица П2. Геометрические параметры водородных связей в структуре комплекса V-а [Co(*L*⁵)(H₂O)][CoCl₄].

Угол	ω, град	
	a	В
C(5)N(1)C(1)C(18)	-73.6	70.7
N(1)C(1)C(18)C(23)	-64.2	60.7
C(1)C(18)C(23)O(1)	1.0	-6.6
C(18)C(23)O(1)C(24)	167.4	-169.9
C(23)O(1)C(24)C(25)	-162.8	170.7
O(1)C(24)C(25)O(2)	50.1	-54.6
C(24)C(25)O(2)C(26)	84.1	-84.8

Таблица П3. Торсионные углы в структуре V-а $[Co(L^5)(H_2O)][CoCl_4]$.

Таблица П4. Основные межатомные расстояния и валентные углы в структуре V-b $[Cu(L^5)(H_2O)](ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$.

Связь	$d, { m \AA}$	Угол	
Cu-O(5)	1.963(9)	O(5)Cu(1)N(1)	94.0(4)
Cu-N(1)	2.360(7)	O(5)Cu(1)N(2)	176.2(4)
Cu- N(2)	1.974(8)	O(5)Cu(1)N(3)	99.0(3)
Cu- N(3)	2.021(7)	O(5)Cu(1)N(4)	98.1(4)
Cu- N(4)	2.010(7)	N(1)Cu(1)N(2)	82.3(3)
O(1)- C(23)	1365(9)	N(1)Cu(1)N(3)	95.6(3)
O(1)-C(24)	1.434(9)	N(1)Cu(1)N(4)	97.1(3)
O(2)-C(25)	1.433(9)	N(2)Cu(1)N(3)	82.5(3)
O(2)-C(26)	1.440(9)	N(4)Cu(1)N(3)	157.9(3)
O(3)-C(27)	1.446(9)	N(2)Cu(1)N(4)	81.4(4)
O(3)-C(28)	1.359(9)		
N (1)-C(1)	1.491(9)		
N(1)-C(5)	1.481(9)		
N(2)-C(6)	1.469(9)		
N(2)-C(7)	1.501(9)		
N(3)-C(8)	1.40(2)		
N(3)-C(12)	1.308(9)		
N(4)-C(13)	1.363(0)		
N(4)-C(17)	1.321(0)		

	Расстояния, Å		Угол АНВ, град	Позиция	
A-HB	A-H	H-B	AB		атома В
O(5)-H(6)O(2)	0.62(6)	2.18(6)	2.673(8)	145.7(3)	<i>x</i> , <i>y</i> . <i>z</i>
N(1)-H(3)O(1)	0.92(5)	2.15(5)	2.851(7)	139.(3)	<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>
N(1)-H(3)O(3)	0.92(5)	2.35(5)	2.865(7)	115.(3)	<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>
C(19)-H(19A)O(4)	0.93	2.65	3.424(7)	140	<i>x</i> , <i>y</i> +1, <i>z</i>
C(32)-H(32A)O(4)	0.93	2.70	3.498(7)	144	x, y, z
C(6A)-H(6A)O(4)	0.98	2.43	3.220(6)	137	-x,-y+1,-z+1
C(14)-H(14A)O(4)	0.93	2.57	3.346(6)	141	x,-y+1,0.5-z

Таблица П5. Геометрические параметры водородных связей в структуре V-b $[Cu(L^5)(H_2O)](ClO_4)_2 \cdot 2H_2O.$

Таблица Пб. Основные торсионные углы ω (град.) в в структуре V-b [Cu(L^5)(H₂O)](ClO₄)₂·2H₂O.

углы ω (град.)	Значение
C(5)N(1)C(1)C(18)	-71.9 G
N(1)C(1)C(18)C(23)	-64.2 G
C(1)C(18)C(23)O(1)	0.8 <i>C</i>
C(18)C(23)O(1)C(24)	167.5
C(23)O(1)C(24)C(25)	-162.7 T
O(1)C(24)C(25)O(2)	52.2 G
C(24)C(25)O(2)C(26)	84.2 G

Связь	d, Å	Угол	ω, град
Zn -Cl(1)	2.284(1)	Cl(1)Zn(1)Cl(2)	108.54(3)
Zn -Cl(2)	2.240(1)	Cl(1)Zn(1)N(2)	126.29(7)
Zn - N(2)	2.151(2)	Cl(1)Zn(1)N(3)	94.07(7)
Zn - N(3)	2.212(3)	Cl(1)Zn(1)N(4)	97.55(7)
Zn - N(4)	2.207(3)	Cl(2)Zn(1)N(2)	125.15(7)
O(1)- C(23)	1370(4)	Cl(2)Zn(1)N(3)	104.42(3)
O(1)-C(24)	1.427(4)	Cl(2)Zn(1)N(4)	102.16(8)
O(2)-C(25)	1.397(5)	N(2)Zn(1)N(3)	73.11(9)
O(2)-C(26)	1.425(6)	N(2)Zn(1)N(4)	73.71(9)
O(3)-C(27)	1.427(4)	N(3)Zn(1)N(4)	145.50(10)
O(3)-C(28)	1.356(4)		
O(4)-C(3)			
N (1)-C(1)	1.469(4)		
N(1)-C(5)	1.481(4)		
N(2)-C(6)	1.471(4)		
N(2)-C(7)	1.470(3)		
N(3)-C(8)	1.341(4)		
N(3)-C(12)	1.342(2)		
N(4)-C(13)	1.338(4)		
N(4)-C(17)	1.344(5)		

Таблица П7. Основные межатомные расстояния и валентные углы в структуре V-с $[Zn(L^5)Cl_2]\cdot C_2H_5OH$

Таблица П8. Геометрические параметры водородных связей в структуре V-с $[Zn(L^5)Cl_2]\cdot C_2H_5OH.$

	Расстояния, Å			Угол, град	Позиции
A-HB	A-H	H-B	AB	AHB	атомы В
C(26)-H(26)O(4)	0.97(4)	2.85(5)	3.5505(3)	134(4)	<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>
N(1)-H(N1)O(1)	0.84(4)	2.47(5)	2.911(4)	116(4)	<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>
N(1)-H(N1)O(3)	0.84(4)	2.49(5)	3.049(3)	127(3)	<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>
C(1)-H(C1)Cl(2)	0.89(3)	2.84(5)	3.661(4)	154(3)	<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>
N(2)-H(2)Cl(1)	0.82(3)	2.38(5)	3.151(4)	160(3)	x ,y ,z
C(5)-H(C5)Cl(2)	1.03(3)	2.76(5)	3.673(3)	148(3)	x , y , z

Таблица П9. Основные торсионные углы ω (град.) в структуре V-с [Zn(L^5)Cl₂]·C₂H₅OH.

углы ω (град.)	Значение
C(5)N(1)C(1)C(18)	-172,7 <i>T</i>
N(1)C(1)C(18)C(23)	-59,4 G
C(1)C(18)C(23)O(1)	-3,0 C
C(18)C(23)O(1)C(24)	168,6
C(23)O(1)C(24)C(25)	-177,3 T
O(1)C(24)C(25)O(2)	62,3 G
C(24)C(25)O(2)C(26)	162,1 <i>T</i>

Таблица П10. Длины связей атомов для никеля в структуре комплекса V-d $[L^{5}(H2O)Ni(NO3) Ni(H2O)L^{5}]$.

Связь	Длина, Å				
	Ni1	Ni2			
Ni-O(5)	2.027(3)	2.035(3)			
Ni-N(2)	2.041(3)	2.057(4)			
Ni-N(3)	2.072(4)	2.086(4)			
Ni-N(4)	2.088(4)	2.088(4)			
Ni-N(1)	2.171(3)	2.144(3)			
Ni-O(6)	2.228(3)	2.222(3)			
$$	2.1045	2.1053			

D-HA	Симметрическое	d, Å			Угол
	преобразование	БИ	TT A		DHA,
	атома А	D-H	НА	DA	град
O(5)-H(51)O(8)	- <i>x</i> +1, - <i>y</i> +1, - <i>z</i> +1	0.84	1.90	2.707(5)	161
O(5)-H(52)O(2)	<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>	0.84	1.89	2.723(5)	171
N(1)-H(1N)O(1)	<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>	1.00	2.14	2.847(5)	126
N(1)-H(1N)O(3)	<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>	1.00	2.21	2.880(5)	123
N(2)-H(2N)O(7)	<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>	1.00	2.08	2.858(8)	133
N(2)-H(2N)O(7A)	<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>	1.00	1.88	2.743(8)	143
N(2)-H(2N)O(13)	- <i>x</i> +1, - <i>y</i> +1, - <i>z</i> +1	1.00	2.35	3.044(5)	126
O(5A)-H(53)O(24)	<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>	0.85	2.15	2.852(8)	139
O(5A)-H(53)O(24A)	<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>	0.85	2.00	2.733(18)	144
O(5A)-H(53)O(42)	- <i>x</i> , - <i>y</i> +1, - <i>z</i> +1	0.85	2.34	2.796(17)	114
O(5A)-H(54)O(2A)	<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>	0.85	1.78	2.63(2)	175
O(5A)-H(54)O(2B)	<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>	0.85	2.03	2.882	178
N(1A)-H(3N)O(1A)	<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>	1.00	2.39	3.011(18)	119
N(1A)-H(3N)O(3A)	<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>	1.00	2.05	2.78(2)	129
N(1A)-H(3N)O(1B)	<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>	1.00	2.37	2.937(14)	115
N(1A)-H(3N)O(3B)	<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>	1.00	2.26	2.919(18)	122
N(2A)-H(4N)O(7)	<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>	1.00	1.98	2.802(8)	138
N(2A)-H(4N)O(7A)	<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>	1.00	2.06	2.829(8)	132
N(2A)-H(4N)O(13)	- <i>x</i> +1, - <i>y</i> +1, - <i>z</i> +1	1.00	2.47	3.195(5)	129
O(8)-H(8O)O(32)	- <i>x</i> +1, - <i>y</i> +1, - <i>z</i> +1	0.84	2.22	3.005(11)	155
O(8)-H(8O)O(33)	- <i>x</i> +1, - <i>y</i> +1, - <i>z</i> +1	0.84	2.05	2.743(7)	140

Таблица П11. Геометрические параметры водородных связей в структуре V-d $[L^5(H_2O)Ni(NO_3) Ni(H_2O)L^5]$.

Связь	$d, \mathrm{\AA}$	Угол	ω, град
Hg(1)–Cl(2)	2.4189(12)	Cl(2)Hg(1)Cl(1)	120.13(5)
Hg(1)-Cl(1)	2.4195(13)	Cl(2)Hg(1)N(4)	106.48(10)
Hg(1)-N(4)	2.448(4)	Cl(1)Hg(1)N(4)	97.84(10)
Hg(1)-N(3)	2.472(4)	Cl(2)Hg(1)N(3)	106.84(10)
Hg(1)-N(2)	2.521(3)	Cl(1)Hg(1)N(3)	96.26(10)
O(1)- C(23)	1.369(5)	N(4)Hg(1)N(3)	130.20(12)
O(1)-C(24)	1.428(6)	Cl(2)Hg(1)N(2)	122.18(8)
O(1)–C(26)	1.404(6)	Cl(1)Hg(1)N(2)	117.68(8)
O(1)–C(24)	1.420(6)	N(4)Hg(1)N(2)	65.45(12)
O(3)–C(28)	1.367(5)	N(3)Hg(1)N(2)	65.68(12)
O(3)–C(27)	1.430(5)	C(23)O(1)C(24)	117.6(3)
O(4)–C(3)	1.205(5)	C(26)O(2)C(25)	112.9(4)
N(1)-C(1)	1.462(5)	C(28)O(3)C(27)	118.2(3)
N(1)-C(5)	1.478(5)	C(1)N(1)C(5)	109.5(3)
N(1)–H(1N)	0.77(5)	C(6)N(2)C(7)	116.1(3)
N(2)–C(6)	1.464(5)	C(8)N(3)C(12)	118.6(4)
N(2)–C(7)	1.476(5)	C(13)N(4)C(17)	118.7(4)
N(3)–C(8)	1.331(6)		
N(3)–C(12)	1.337(6)		
N(4)–C(13)	1.338(6)		
N(4)-C(17)	1.353(6)		

Таблица П12. Основные межатомные расстояния и валентные углы в структуре V-е [Hg(L^5)Cl₂].

Таблица П13. Геометрические параметры водородных связей в структуре V-е $[Hg(L^5)Cl_2]$.

D-HA	Симметрическое	$d, \mathrm{\AA}$		Угол
	преобразование	HA	DA	DHA,
	атома А			град
N(1)-H(1N)O(1)	x, y, z	2.34(5)	2.906(4)	131(4)
N(1)-H(1N)O(3)	<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>	2.53(5)	2.956(4)	17(4)
C(9)–H(9A)Cl(1)	+ 1/2, -y + 3/2, -z	2.70	3.487(5)	143
	+ 1			