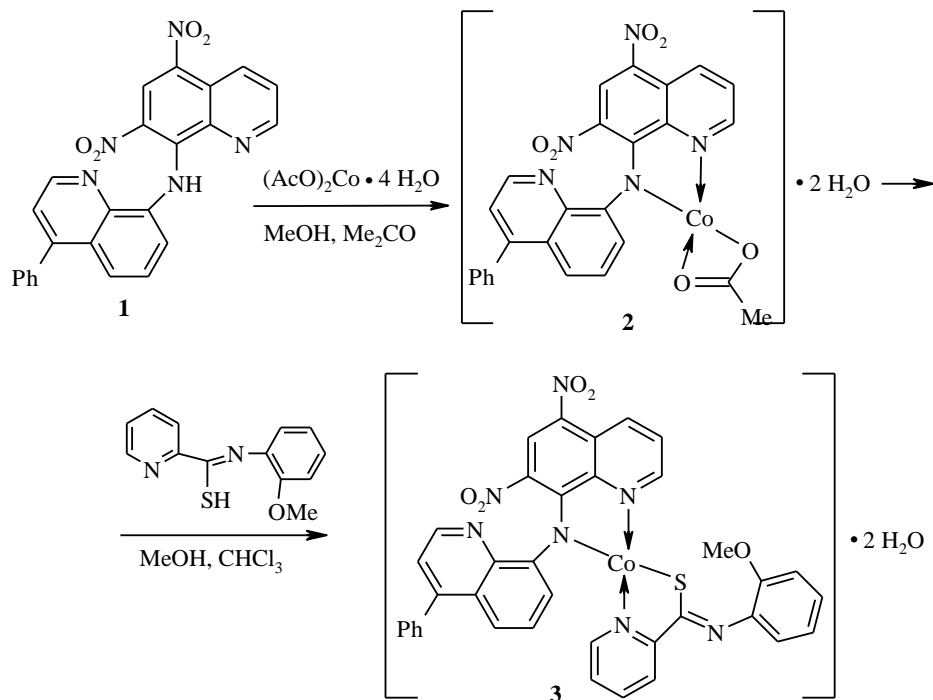


НОВЫЙ РЕАГЕНТ ДЛЯ СИНТЕЗА НЕРАВНОПАРНЫХ ХЕЛАТОВ

Ключевые слова: автокомплексы, 5,7-динитрохинолин, лиганды, неравнопарные хелаты.

Особый интерес с позиции природного ферментного подобия представляют металлохелаты, в молекулах которых металл имеет различное лигандное окружение. Это так называемые разнолигандные или неравнопарные хелаты общей формулы L^1-M-L^2 , синтез которых в обычных для координационной химии условиях, а именно, взаимодействием исходных лигандов с солями металлов в подходящих растворителях, не дает положительного результата. Как правило, в этих условиях образуется смесь хелатов состава L^1-M-L^1 и L^2-M-L^2 , разделение которых представляет собой довольно трудную экспериментальную задачу.



Нами в ходе изучения процессов комплексообразования органических соединений с внутримолекулярным переносом заряда, так называемых автокомплексов, с ацетатами переходных металлов из автокомплекса динитрохинолинового ряда **1**, описанного в [1], получено комплексное соединение $\text{Co}(\text{II})$ в виде его моноацетата **2**. Примеры подобного строения некоторых моноацетатных комплексов в литературе известны [2, 3].

На основе этого удобного реагента комплекса **2** мы разработали метод синтеза неравнопарных хелатов заданной структуры. Например, взаимодействием этого комплекса с серосодержащим лигандом – $\text{N}-(o\text{-метоксифенил})\text{-}2\text{-тиокарбоксамидопиридин}$ – мы получили неравнопарный металлохелат кобальта **3**, молекулы которого характеризуются наличием двух типов хелатных узлов с N,S - и N,N -координацией.

Ацетат [5,7-динитро-N-(4-фенилхинолин-8-ил)хинолин-8-аминато]кобальта(II) (**2**) получают при кипячении смеси, приготовленной из метанольного раствора 0.028 г (0.144 ммоль) тетрагидрата ацетата кобальта(II) и ацетонового раствора 0.085 г (0.19 ммоль) автокомплекса **1**. Красно-коричневый порошок, устойчив на воздухе, т. пл. 262–264 °С (с разл.), выход 0.05 г (52%). УФ спектр (MeCN), λ_{max} , нм (ϵ): 311 (перегиб), 353 (12 100), 462 (15 629), 526 (13 613). Найдено, %: С 53.75; Н 2.91; N 11.77. $\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{CoN}_5\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 53.19; Н 3.59; N 11.86.

[5,7-Динитро-N-(4-фенилхинолин-8-ил)хинолин-8-аминато]([2-метоксифенилими-но)(пиридин-2-ил)метилтионато]кобальт(II) (**3**) получают кипячением смеси, приготовленной из метанол-хлороформенного раствора 0.04 г (0.074 ммоль) комплекса **2** и метанольного раствора 0.016 г (0.074 ммоль) $\text{N}-(o\text{-метоксифенил})\text{-}2\text{-тиокарбоксамидопиридина}$. Темно-красные кристаллы, т. пл. 238–240 °С, выход 0.038 г (67%). УФ спектр (MeCN), λ_{max} , нм (ϵ): 268 (33 195), 349 (12 643), 506 (14 537). Найдено, %: С 57.27; Н 3.47; N 11.70. $\text{C}_{37}\text{H}_{25}\text{CoN}_7\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 57.37; Н 3.77; N 12.26.

УФ спектры записаны на спектрофотометре Helios α (Unicam, Великобритания), концентрация растворов 10^{-3} – 10^{-4} моль/л, разрешение 2 нм, спектральный диапазон 200–800 нм, толщина кювет 0.1 см. Спектры, полученные в цифровом

виде, обработки-вались с помощью программы *Origin*. Поскольку хелаты **2** и **3** парамагнитны, их спектры ЯМР получить не удалось.

Применение предложенного реагента **2** для синтеза неравнопарных хелатов позволит решать задачи целенаправленного синтеза хелатов с заданным лигандным окружением в плане создания каталитических систем, работающих на основе принципов живой природы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 04 03-32845).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. И. Г. Ильина, В. В. Мельников, А. А. Иванов, Б. Н. Тарасевич, К. П. Бутин, *Тез. XXII Междунар. Чугаевской конф. по координац. химии*, Кишинев, 2005, с. 371.
2. Е. Г. Рухадзе, И. Г. Ильина, Т. В. Гринченко, Т. Ф. Мамихина, М. А. Салимов, *ЖОХ*, **41**, 627 (1971).
3. С. П. Захарова, Е. В. Румянцев, Е. В. Антина, А. С. Семейкин, *Координац. химия*, **31**, 353 (2005).

И. Г. Ильина, В. В. Мельников, А. А. Иванов, Б. Н. Тарасевич

*Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова, Химический факультет,
Москва 119992, Россия
e-mail: igi@org.chem.msu.ru*

Поступило 29.03.2006

ХГС. – 2006. – № 7. – С. 1106.
