

А.Н. Кочетов,
Л.Ю. Аликберова,
*К.А. Шестаков
Испытательный
лабораторный центр МГЦД

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ (+2) С 2-АЦИЛПРОИЗВОДНЫМИ ИНДАНДИОНА-1,3

УДК: 543.8:543.432

Синтезированы и исследованы комплексные соединения $Be(II)$, $Mg(II)$, $Zn(II)$, $Co(II)$, $Pd(II)$, $Cu(II)$ с 2-(дифенилацетил)индандионом-1,3 и родственными (2-фенил-4-хлорфенилацетил)индандионом-1,3. Установлено, что данные соединения представляют собой изоструктурные внутрикомплексные соли с депротонированной енольной формой лиганда.

Известно, что при образовании комплексных соединений в случае 1,3-азотсодержащих гетероциклических оснований пиррофталона [1] и 2-(N-пиразолил)индандиона-1,3 [2] координация лигандов центральным атомом металла (Co^{II} , Ni^{II} , Zn^{II} , Cu^{II}) реализуется через атом азота гетероциклического заместителя, находящегося во втором положении индандионатной системы и атом кислорода кето-группы, непосредственно связанный с индандионатной системой.

Комплексообразование катионов металлов с 2-ацилпроизводными индандиона-1,3, известными как антикоагулянты крови, осуществляется по аналогии с производными, содержащими донорные атомы азота во втором положении индандионатного фрагмента, при этом координация осуществляется по $\eta^2(O,O)$ -типу через атом кислорода кето-группы ацильного фрагмента и атом кислорода, непосредственно связанный с индандионатной системой [3]. Подобная координация была установлена и подтверждена данными ИК-спектроскопии для аналогичных соединений железа(III) [4-7]. Однако позднее для комплексных соединений 2-(дифенилацетил)индандиона («Дифенацина») с $Fe(II)$ и $Co(II)$ авторы [8] предположили иной тип координации, а именно: через атом кислорода кето-группы

индандионатной системы и атом углерода метиновой группы дифенилметильного заместителя. Помимо ИК- и УФ-спектроскопии, для исследования комплексов металлов в степени окисления +II с 2-ацилпроизводными индандиона-1,3 были использованы экстракционные и термохимические методы [9-11].

Экспериментальная часть

Нами были синтезированы комплексные соединения 2-(дифенилацетил)индандиона-1,3 и (2-фенил-4-хлорфенилацетил)индандион-1,3 с катионами некоторых металлов в степени окисления +II, а именно: $Be(II)$, $Mg(II)$, $Zn(II)$, $Co(II)$, $Pd(II)$, $Cu(II)$.

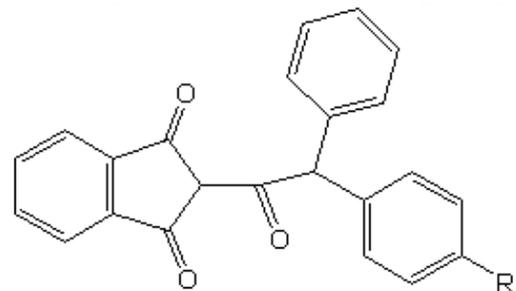


Рис. 1. 2-(дифенилацетил)индандиона-1,3 ($R=H$) и 2-фенил-4-хлорфенилацетил ($R=Cl$).

Соединения были синтезированы по следующей общей методике. К навеске 0.12-0.15 ммоль соли соответствующего металла в 40 мл этанола добавляли 0.25-0.30 ммоль 2-(дифенилацетил)индандиона-1,3 или (2-фенил-4-хлорфенилацетил)индандиона-1,3. Кристаллы комплексных соединений, выпадающие через несколько недель, отделяли от маточного раствора фильтрованием и промывали этанолом. Затем кристаллические комплексные соединения растворяли в хлороформе и выпаривали изотермически при комнатной температуре. Выход продуктов составил 30-50% от теоретического.

Из раствора в смеси 1,4-диоксана и хлороформа были выделены также монокристаллы комплексного соединения Cu(II) с 2-(дифенилацетил)индандионом-1,3.

Элементный анализ на содержание углерода и водорода проведен на CHNS-анализаторе Carlo Erba EA 1108 (без

предварительной пробоподготовки). Определение металла вели на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой IRIS Advantage («Thermo Jarrell Ash», США), после растворения навески образца в хлорной кислоте. Результаты анализа приведены в табл. 1.

Таблица 1. Данные элементного анализа (М, С, Н) для синтезированных комплексных соединений металлов в степени окисления +II с 2-(дифенилацетил)индандионом-1,3 и родственным (2-фенил-4-хлорфенилацетил)индандионом-1,3.

Соединение	Вычислено, масс. %			Найдено, масс. %		
	М	С	Н	М	С	Н
Be(C ₂₃ H ₁₅ O ₃) ₂	1.3	80.3	4.4	1.3	79.9	4.3
Mg(C ₂₃ H ₁₅ O ₃) ₂	3.5	78.6	4.1	3.2	71.8	4.5
Zn(C ₂₃ H ₁₅ O ₃) ₂	8.8	74.2	4.1	7.6	70.2	4.5
Co(C ₂₃ H ₁₅ O ₃) ₂	8.0	81.4	5.2	8.2	63.2	3.5
Pd(C ₂₃ H ₁₅ O ₃) ₂	13.5	70.4	3.8	11.0	68.6	3.4
Cu(C ₂₃ H ₁₅ O ₃) ₂	8.6	74.4	4.1	8.7	70.8	3.7
Cu(C ₂₃ H ₁₄ ClO ₃) ₂	7.8	68.1	3.5	8.7	68.5	3.6

Результаты ИК-спектроскопического изучения синтезированных комплексных соединений металлов в степени окисления +2 с 2-(дифенилацетил)индандионом-1,3 и 2-(фенил-4-хлорфенилацетил)индандионом-1,3

с использованием ИК-Фурье спектрометра Bruker EQUINOX 55 в виде таблеток КВг в диапазоне от 4000 до 400 см⁻¹ при комнатной температуре представлены в табл. 2.

Таблица 2. Частоты полос поглощения (см⁻¹) в ИК-спектрах 2-(дифенилацетил)индандиона-1,3 (HL), комплексных соединений состава ML₂ и комплексного соединения меди(II) с (2-фенил-4-хлорфенилацетил)индандионом-1,3 (CuL'₂).

HL	BeL ₂	MgL ₂	ZnL ₂	CoL ₂	PdL ₂	CuL ₂	CuL' ₂
1710	1705	1677	1679	1675	1669	1698	1697
1648 1626	1615	1621	1618	1616	1626	1614	1613
1590	1575 1528	1586 1531	1578 1509	1577 1510	1592 1578 1555	1574	1573
1496 1466 1450	1491 1445	1494 1456 1441	1494 1455 1441	1493 1440	1490 1456	1490 1468 1447	1489 1467 1450
1391 1350 1328	1401 1369 1327	1368 1347	1366 1344	1365 1344	1400 1361 1337	1362 1344	1362 1342
1298 1287	-	1300	1300	1298	1298	1300	1290

В спектрах наблюдаются заметные различия в области 1710-1270 см⁻¹, наиболее характеристичной для валентных колебаний ν(C=O) карбонильных групп по сравнению с исходным соединением, а также широкие

полосы в области валентных колебаний ν(O-H). Эти различия позволяют предполагать несколько разное координационное окружение. однако для всех исследуемых комплексов предполагается лигандов по η²(O,O) типу

через атом кислорода кето-группы ацильного фрагмента и атом кислорода, непосредственно связанный с индандионатной системой, причем центральный атом образует хелатное внутрикомплексное соединение с двумя лигандами.

Это предположение подтверждается результатами рентгеноструктурного исследования монокристаллов комплексного соединения Cu(II) с 2-(дифенилацетил)индандионом, которые были проведены на автоматическом дифрактометре Enraf-

Nonius CAD-4 (MoK α - излучение, графитовый монохроматор, θ -сканирование, $\theta \leq 30^\circ$; поглощение учитывалось по кривым пропускания). Расчеты проводили по программе SHELX 97 [12]. Кристаллы данного комплексного соединения относятся к триклинной сингонии, пр. гр. $P 1$, $a = 15.02$, $b = 16.01$, $c = 16.83$ Å, $\alpha = 109.7^\circ$, $\beta = 96.4^\circ$, $\gamma = 97.7^\circ$, $Z = 4$.

Сходство ИК-спектров соединений CuL₂ и CuL'₂, а также MgL₂ и ZnL₂ позволяет предположить их изоструктурное строение.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Апсит А.А., Дорфман К.Я., Ошкая В.П. //ЖНХ – 1974. – Т. 19, № 1. – С. 182.
2. Нейланд О. Я., Раискума И. Р., Кампар Р. В. //Хим. гетероцикл. соедин. – 1982. – № 8. – С. 1082.
3. Усова Т. Л., Осипов О. А., Минкина Л. С., Залетов В. Г. //Коорд. хим. – 1983. – Т. 9, № 7. – С. 879.
4. Зелмен В.Н., Ванаг Г.Я. //Изв. АН ЛатвССР. – 1959. – № 4. – С. 69.
5. Апсит А.А., Жданова Г.И., Ошкая В.П. //Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. – 1972. – № 5. – С. 529.
6. Zacharová-Kalavská D., Perjéssy A., Zelenský I. //Collectionzech. che/ comun. – 1970. – V. 35. – P. 225.
7. Гейта Л., Гринвалде А., Озол Я., Аренс А. //Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. – 1973. – № 1. – С. 72.
8. El-Khateeb S. Z. //Analytical lett. – 1989. – V. 22, № 13-14. – P. 2813.
9. Апситис А.А., Ротберг Ю. Т. //Ж. общ. химии. – 1981. – Т. 51. – С. 2577.
10. Апсит А.А., Ошкая В.П., Куликова Л.Д. //Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. – 1970. – № 5. – С. 548.
11. Birch A. J. //J. chem. soc. – 1951. – P. 3026.
12. Sheldrick G. M. SHELX 93. Program for refinement of crystal structures. University of Gottingen, Germany, 1993.